



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



isiryM

Instituto de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL,
RADIOFÍSICA Y MEDIOAMBIENTAL

Influencia de la Aplicación de Ultrasonidos en la
Limpieza de Membranas de Ultrafiltración Empleadas
en Separación de Proteínas en la Industria Láctea.

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

María José Luján Facundo

Dirigida por:

Dr. José Antonio Mendoza Roca

Dra. Beatriz Cuartas Uribe

Valencia, Enero 2016

AGRADECIMIENTOS

Anteriormente nunca había escrito agradecimientos, ni en el Proyecto Final de Carrera ni en la Tesis Final de Máster, pero en esta ocasión, me apetece mucho hacerlo. Así que, allá vamos.

A mis *Masais* de ingeniería química; Esther, Susi, Ana y Blanca, porque con vosotras empecé esta aventura, porque me habéis acompañado en las clases, exámenes, exposiciones, tutorías, porque sois el mayor regalo que me ha dado esta carrera y lo mejor de todo, porque continuamos saliendo de fiesta, de cenita, de compras, de viaje...más si cabe que cuando estudiábamos juntas en el poli. Efrén, Jorge i Joan, en vosaltres no he compartit tests de Càlcul, ni de Àlgebra, ni clases de Tkachenko, ni el sorteo per vore qui exposava en Avanzada, però també vos tinc molta estima, ja ho sabeu.

A tota la meua familia, en especial als meus pares, al meu germà i a Isa, si he pogut aplegar fins açí és gràcies a vosaltres, em sent molt afortunada de tindre-vos ahí. També m'enrecorde dels meus yayos, que des del cel sé que m'han ajudat com els que més. Quería agradecer también a mi familia política; Juan, como te prometí, ya tenemos aquí la Tesis. Y por supuesto, a ADRI; ¡que ya eres valenciano! Bueno, ¡Riba-rojero!, esta Tesis también es tuya, muchas gracias por estar a mi lado.

Bueno, ¿y qué decir de l@s chic@s de abajo? Que habéis conseguido que estos 4 años sean, seguramente, la mejor etapa de mi vida. Elena, ja no em queden moltes més coses per dir-te perquè ja ho saps tot, encara que ja no et puga escriure posicks ni et tinga al costat, moltes gràcies per tot, igual de fàcil m'oferies un llit després d'eixir de festa que em solucionaves en un moment un jaleo del Word; Eva, la mare sempre té la raó, això es així i ja saps que em costa donàrte-la, gràcies per tindre apunt sempre eixa frase o eixe comentari que fa que et pixes de risa; Elena A, has sido la pionera, tu Tesis me ha servido de ayuda un montón y ese paper de ultrasonidos que

tienes me encanta; José Luis, moltes gràcies per estar sempre disposat a tirar una maneta siga del tema que siga; Carlos, aunque cuando estudiábamos la carrera molabas mucho más, ahora también sigues molando, lo reconozco; Mónica y Laura, gracias por poner un poquito de control y formalidad a este grupo. Rita y Bianca, va, aunque sois de “los de arriba” pero también formáis parte de este grupo, muchas gracias. Adrià, Daniele, Andrea, Jonathan, Tatiana, Marcelo, Arún y Laila, gracias también a vosotros. Por último, por supuesto, agradecer también al director y a la subdirectora de mi *Centro de Consulta de Finalización de Tesis Doctorales* particular (Sergio e Irene); Sergio, al final no estarás en mi tribunal pero confío en que te enteres de la nota de mi Tesis antes que nadie y que me filtres la noticia como tú sabes hacerlo; Irene, aunque te hayas instalado definitivamente en el despacho del técnico, aunque seas su doctoranda favorita y aunque hables en pasado, te sigo teniendo mucho cariño. Y, por cierto, el duelo de “me gustas” te lo doy por perdido 😊

Tampoco me quiero olvidar de grandes compañeros y amigos que han pasado por el lab: Edu, Silvia, Mari Carmen, Anissa, Yeny, Giovanni, Angélica, Gabriel-la, Anna, Miriam, Mireia, Isabel, Chiara, Rubén y Rebeca...muchas gracias a todos.

Y finalmente, por supuesto, quería dar las gracias a mis directores de Tesis, José Antonio y Bea, Bea y José Antonio. Muchas gracias por haberme enseñado tanto, por tener siempre un ratito para mí, por tratarme como una más y ¡por ser tan rápidos corrigiendo! Ha sido un placer. Silvia, gracias a ti también por haber confiado en mí y por haberme dado esta oportunidad. Además, me gustaría hacer extensible el agradecimiento a todos los profesores del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, a las profesoras Ana Vallés y Carmen Beltrán y al técnico de laboratorio del Departamento de Química, Manuel Adelantado.

GRÀCIES a tots, xics! 😊

ÍNDICE



RESÚMENES	i
PREFACIO	ix
NOTACIÓN	xiii
CAPÍTULO I. OBJETIVO	1
CAPÍTULO II. JUSTIFICACIÓN	5
II.1. JUSTIFICACIÓN.....	7
II.2. BIBLIOGRAFÍA.....	10
CAPÍTULO III. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA	11
III.1. INTRODUCCIÓN A LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA....	13
III.2. CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	15
III.2.1. Mecanismo de separación.....	15
III.2.2. Morfología.....	16
III.2.3. Configuración.....	16
III.2.4. Naturaleza química.....	17
<i>III.2.4.1. Membranas orgánicas</i>	17
<i>III.2.4.2. Membranas inorgánicas</i>	19
III.3. PARÁMETROS DE OPERACIÓN CARACTERÍSTICOS EN TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA.....	21
III.4. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN.....	22
III.5. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.....	23
III.5.1. Tipos y fenómenos de ensuciamiento.....	24
III.5.2. Modelización matemática del ensuciamiento de membranas.....	27
III.6. BIBLIOGRAFÍA.....	31
CAPÍTULO IV. INDUSTRIA LÁCTEA. APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA	35
IV.1. ANTECEDENTES.....	37
IV.2. EVOLUCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANA.....	38
IV.3. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE PRODUCTOS LÁCTEOS....	43

IV.4. ORIGEN Y COMPOSICIÓN DEL SUERO LÁCTEO.....	46
IV.5. APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DEL SUERO LÁCTEO...	53
IV.6. TÉCNICAS INDUSTRIALES PARA UTILIZACIÓN DEL SUERO LÁCTEO.....	55
IV.6.1. Pretratamiento del suero lácteo.....	55
IV.6.2. Desmineralización del suero lácteo.....	56
IV.6.3. Producción de lactosa.....	56
IV.7. ULTRAFILTRACIÓN DEL SUERO LÁCTEO.....	59
IV.7.1. Ultrafiltración frente a los procesos tradicionales.....	59
IV.7.2. Proceso de ultrafiltración del suero lácteo.....	60
IV.7.2.1. <i>Ensuciamiento de la membrana</i>	64
IV.8. BIBLIOGRAFÍA.....	66
CAPÍTULO V. LIMPIEZA DE MEMBRANAS.....	71
V.1. INTRODUCCIÓN.....	73
V.2. MÉTODOS QUÍMICOS.....	74
V.2.1. Agentes químicos de limpieza.....	75
V.3. MÉTODOS FÍSICOS.....	79
V.3.1. Campos electromagnéticos.....	79
V.3.2. Ultrasonidos.....	80
V.4. ETAPAS EN EL PROCESO DE LIMPIEZA.....	82
V.5. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ETAPA DE LIMPIEZA.....	85
V.6. CRITERIOS DE EFICACIA.....	86
V.6.1. Criterios químicos.....	86
V.6.2. Criterios físicos.....	87
V.7. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA LÁCTEA.....	88
V.8. BIBLIOGRAFÍA.....	90
CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA.....	93
VI.1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE LABORATORIO DE UF...	95
VI.2. MATERIALES.....	97
VI.2.1. Membranas utilizadas.....	97
VI.2.1.1. <i>Membranas de UF orgánicas UH030 y UP005</i>	98

VI.2.1.2. Membranas de UF cerámicas Inside Céram.....	98
VI.2.2. Disoluciones modelo.....	100
VI.2.3. Agentes de limpieza empleados.....	101
VI.2.3.1. Hidróxido de sodio (NaOH).....	101
VI.2.3.2. P3 Ultrasil 115.....	102
VI.3. DESCRIPCIÓN DE LAS EXPERIENCIAS.....	103
VI.3.1. Caracterización de las membranas.....	104
VI.3.2. Ensuciamiento de las membranas.....	106
VI.3.2.1. Etapa de ensuciamiento de las membranas.....	106
VI.3.2.2. Determinación del índice de rechazo de las membranas durante la etapa de ensuciamiento.....	106
VI.3.3. Limpieza de las membranas.....	108
VI.3.3.1. Primer aclarado con agua osmotizada.....	109
VI.3.3.2. Etapa de limpieza química.....	109
VI.3.3.3. Segundo aclarado con agua osmotizada.....	111
VI.3.4. Evaluación final de la eficacia de la etapa de limpieza.....	112
VI.3.5. Cuantificación de la cantidad de proteínas sobre la membrana.....	112
VI.3.5.1. Procedimiento de ensuciamiento y limpieza de las membranas.....	113
VI.3.5.2. Análisis mediante FTIR-ATR.....	113
VI.3.5.3. Análisis mediante extracción sólido-líquido.....	115
VI.4. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	117
VI.4.1. Análisis de la composición del lactosuero Renylat 45.....	117
VI.4.1.1. Medida del pH y de la conductividad.....	118
VI.4.1.2. Determinación de la lactosa.....	118
VI.4.1.3. Determinación de proteínas.....	121
VI.4.1.4. Determinación de cenizas.....	122
VI.4.1.5. Espectrofotometría de IR Milco-Scan FT 6000.....	123

VI.4.1.6. <i>Cromatografía iónica</i>	124
VI.4.2. Otras técnicas de análisis.....	126
VI.4.2.1. <i>Medida del tamaño de partícula</i>	127
VI.4.2.2. <i>Medida del potencial Z</i>	128
VI.4.2.3. <i>Análisis microscópico: microscopio de fuerza atómica</i>	129
VI.4.2.4. <i>Medida del ángulo de contacto</i>	130
VI.5. BIBLIOGRAFÍA.....	131
CAPÍTULO VII. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y DISOLUCIONES MODELO	133
VII.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	135
VII.1.1. Permeabilidad de la membrana.....	135
VII.1.2. Resistencia intrínseca de la membrana.....	139
VII.1.3. Análisis superficial de las membranas orgánicas.....	139
VII.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES MODELO.....	141
VII.2.1. Concentración, composición, pH y conductividad.....	142
VII.2.2. Tamaño de partícula y potencial Z.....	143
VII.3. BIBLIOGRAFÍA.....	147
CAPÍTULO VIII. RESULTADOS. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS	151
VIII.1. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.....	153
VIII.1.1. Densidad de flujo de permeado.....	154
VIII.1.2. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Hermia.....	158
VIII.1.3. Cálculo de resistencias.....	161
VIII.1.4. Coeficientes de rechazo.....	164
VIII.1.5. Ángulo de contacto de las membranas tras ser ensuciadas y limpiadas.....	165
VIII.2. CUANTIFICACIÓN DE PROTEÍNAS SOBRE LA MEMBRANA.....	166
VIII.3. BIBLIOGRAFÍA.....	172

CAPÍTULO IX. RESULTADOS. EFICACIA DE LOS PROCESOS DE LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS. INFLUENCIA DE LOS US.....	177
IX.1. EFECTO DE LOS US SOBRE LA EHL.....	179
IX.1.1. Aplicación de los US a la disolución química de limpieza.....	180
IX.1.1.1. <i>Ensuciamiento con BSA y limpieza con NaOH.....</i>	180
IX.1.1.2. <i>Ensuciamiento con BSA y limpieza con P3 Ultrasil 115.....</i>	185
IX.1.1.3. <i>Ensuciamiento con BSA/CaCl₂ y limpieza con P3 Ultrasil 115.....</i>	187
IX.1.1.4. <i>Ensuciamiento con Renylat 45 y limpieza con P3 Ultrasil 115.....</i>	189
IX.1.1.5. <i>Ensuciamiento con Renylat 45/CaCl₂ y limpieza con NaOH.....</i>	190
IX.1.2. Aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US.....	192
IX.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE DE LIMPIEZA SOBRE LA EHL.....	196
IX.2.1. Empleo de NaOH.....	196
IX.2.2. Empleo de P3 Ultrasil 115.....	200
IX.3. BIBLIOGRAFÍA.....	208
CAPÍTULO X. RESULTADOS. ENSAYOS CON MEMBRANAS INORGÁNICAS.....	211
X.1. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS.....	213
X.1.1. Densidad de flujo de permeado.....	213
X.1.2. Cálculo de resistencias.....	217
X.2. EFECTO DE LOS US SOBRE LA EHL.....	219
X.2.1. Aplicación de US a la disolución química.....	220
X.2.2. Aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US.....	222
X.3. COMPARACIÓN ENTRE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS.....	225
X.3.1. Ensuciamiento de las cuatro membranas.....	225

X.3.2. Eficacia de los procesos de limpieza de las cuatro membranas.....	228
X.4. BIBLIOGRAFÍA.....	233
CAPÍTULO XI. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA ETAPA DE LIMPIEZA.....	235
XI.1. ESTIMACIÓN DE COSTES.....	237
XI.2. BIBLIOGRAFÍA.....	243
CAPÍTULO XII. CONCLUSIONES.....	247
ANEXO I. CONTRIBUCIONES.....	255

CAPÍTULO III. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA.....	11
Figura III.1. Mecanismo de una membrana permselectiva.....	13
Figura III.2. Tipos de procesos de membrana basados en el gradiente de presión.....	15
Figura III.3. Principio de funcionamiento de un módulo de membrana.....	16
Figura III.4. Fenómeno de ensuciamiento por polarización por concentración.....	25
Figura III.5. Tipos de ensuciamiento de una membrana.....	26
CAPÍTULO IV. INDUSTRIA LÁCTEA. APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA.	35
Figura IV.1. Productos lácteos de mayor consumo en España.	44
Figura IV.2. Distribución porcentual de la producción de productos lácteos en España en 2012. Fuente MAAM.	45
Figura IV.3. Producción de queso en España.	46
Figura IV.4. Distribución porcentual de la producción mundial de queso desde el año 2000 hasta el 2013.	47
Figura IV.5. Etapas de producción del queso.	48
Figura IV.6. Usos del suero lácteo.	58
Figura IV.7. Ultrafiltración del suero lácteo.	62
CAPÍTULO V. LIMPIEZA DE MEMBRANAS.....	71
Figura V.1. Mecanismo de limpieza química.	74
Figura V.2. Proceso de limpieza de una membrana.	84
CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA.....	93
Figura VI.1. Planta piloto de UF.	96
Figura VI.2. Módulo de membranas planas.	96
Figura VI.3. Módulo de membranas tubulares.	97
Figura VI.4. Estructura de una membrana de polietersulfona.	98
Figura VI.5. Esquema general del proceso experimental.	103
Figura VI.6. Espectrofotómetro Lange DR 6000.	108
Figura VI.7. Espectrofotómetro FTIR-ATR.	114

Figura VI.8. Cromatógrafo iónico Metrohm 790.	124
Figura VI.9. Zetasizer Nano ZS90.	127
CAPÍTULO VII. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y DISOLUCIONES MODELO.....	133
Figura VII.1. Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana UH030.	136
Figura VII.2. Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana UP005.	137
Figura VII.3. Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana Inside Céram 50 kDa.	137
Figura VII.4. Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana Inside Céram 15 kDa.	137
Figura VII.5. Distribución del tamaño de partícula del BSA.	144
Figura VII.6. Distribución del tamaño de partícula del BSA/CaCl ₂	145
Figura VII.7. Distribución del tamaño de partícula del Renylat 45.	145
CAPÍTULO VIII. RESULTADOS. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS.....	151
Figura VIII.1. Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s ⁻¹	154
Figura VIII.2. Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA/CaCl ₂ con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s ⁻¹	155
Figura VIII.3. Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s ⁻¹	155
Figura VIII.4. Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Hermia para la membrana UH030: a 2 m·s ⁻¹ , 2 bar, 25°C y 1% en BSA.	158
Figura VIII.5. Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Hermia para la membrana UP005: a 2 m·s ⁻¹ , 2 bar, 25°C y 1% en BSA.	159

Figura VIII.6. Resistencias de las membranas UH030 y UP005.	162
Figura VIII.7. Evolución del rechazo de proteínas con el tiempo de filtrado para las membranas UH030 y UP005: 2 m·s ⁻¹ , 2 bar, 25°C, BSA 1% o Renylat 45 2,22%.	165
Figura VIII.8. Espectro FTIR-ATR para la membrana UH030 en la región 4000-600 cm ⁻¹	167
Figura VIII.9. Espectro FTIR-ATR para la membrana UP005 en la región 4000-600 cm ⁻¹	167
CAPÍTULO IX. RESULTADOS. EFICACIA DE LOS PROCESOS DE LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS. INFLUENCIA DE LOS US.....	177
Figura IX.1. EHL a diferentes frecuencias para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.	182
Figura IX.2. EHL a diferentes frecuencias para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.	182
Figura IX.3. EHL con y sin US para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.	184
Figura IX.4. EHL con y sin US para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.	184
Figura IX.5. EHL con y sin US para la membrana UH030: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.	186
Figura IX.6. EHL con y sin US para la membrana UP005: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.	187
Figura IX.7. EHL con y sin US para la membrana UH030: BSA 1%/CaCl ₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.	188
Figura IX.8. EHL con y sin US para la membrana UP005: BSA 1%/CaCl ₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.	188
Figura IX.9. EHL con y sin US para la membrana UH030: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.	189
Figura IX.10. EHL con y sin US para la membrana UP005: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.	189
Figura IX.11. EHL con y sin US para la membrana UH030. Renylat 45/CaCl ₂ y NaOH.	191
Figura IX.12. EHL con y sin US para la membrana UP005. Renylat 45/CaCl ₂ y NaOH.	192

Figura IX.13. EHL para la membrana UH030. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.	195
Figura IX.14. EHL para la membrana UP005. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.	195
Figura IX.15. Diagrama de Pareto para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.	197
Figura IX.16. Diagrama de Pareto para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.	197
Figura IX.17. Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.	199
Figura IX.18. Superficie respuesta para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.	199
Figura IX.19. Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.	203
Figura IX.20. Superficie respuesta para la membrana UP005: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.	205
Figura IX.21. Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1%/CaCl ₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.	206
Figura IX.22. Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1%/CaCl ₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.	206
Figura IX.23. Superficie respuesta para la membrana UH030: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.	207
Figura IX.24. Superficie respuesta para la membrana UP005: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.	207
CAPÍTULO X. RESULTADOS. ENSAYOS CON MEMBRANAS INORGÁNICAS	211
Figura X.1. Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s ⁻¹	214
Figura X.2. Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA/CaCl ₂ con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s ⁻¹	214

Figura X.3. Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s ⁻¹	215
Figura X.4. Resistencias de las membranas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa.	218
Figura X.5. EHL para la membrana Inside Céram 50 kDa. Aplicación US a la disolución química.	221
Figura X.6. EHL para la membrana Inside Céram 15 kDa. Aplicación US a la disolución química.	221
Figura X.7. EHL para la membrana Inside Céram 50 kDa. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.	224
Figura X.8. EHL para la membrana Inside Céram 15 kDa. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.	224
Figura X.9. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar y 25°C.....	225
Figura X.10. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA/CaCl ₂ con el tiempo: a 2 bar y 25°C.	226
Figura X.11. Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: a 2 bar y 25°C.	226
Figura X.12. Porcentaje de resistencias reversible e irreversible para las cuatro membranas y caso del BSA (10%).	228
Figura X.13. Comparativa EHL para la disolución alimento BSA 1% y agente de limpieza NaOH.	230
Figura X.14. Comparativa EHL para la disolución alimento BSA 1% y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.	230
Figura X.15. Comparativa EHL para la disolución alimento BSA 1%/CaCl ₂ 0,17% y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.	231
Figura X.16. Comparativa EHL para la disolución alimento Renylat 45 2,22% y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.	231
CAPÍTULO XI. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA ETAPA DE LIMPIEZA.....	237
Figura XI.1. Obtención de proteínas a partir del suero lácteo. .	239

CAPÍTULO III. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA.....	11
Tabla III.1. Tipos de proceso de membrana en función de la fuerza impulsora.	14
Tabla III.2. Principales características de los materiales más comunes en fabricación de membranas.	20
CAPÍTULO IV. INDUSTRIA LÁCTEA. APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA.	35
Tabla IV.1. Estudios sobre la aplicación de la UF en el procesado de productos lácteos.	42
Tabla IV.2. Composición del suero lácteo.	50
Tabla IV.3. Fracción proteica del suero lácteo.	51
CAPÍTULO V. LIMPIEZA DE MEMBRANAS.....	71
Tabla V.1. Agentes químicos más usuales en la limpieza de membranas.	76
Tabla V.2. Características recomendadas para el agua empleada en limpieza de membranas.	83
CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA.....	93
Tabla VI.1. Características de las membranas poliméricas.	99
Tabla VI.2. Características de las membranas cerámicas.	99
Tabla VI.3. Disoluciones de Renylat 45 con CaCl ₂	101
Tabla VI.4. Características del NaOH.	102
Tabla VI.5. Características del P3 Ultrasil 115.	102
Tabla VI.6. Condiciones de operación.	104
Tabla VI.7. pH y temperatura aplicados en la etapa química.	110
Tabla VI.8. Métodos analíticos empleados.	118
CAPÍTULO VII. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y DISOLUCIONES MODELO.....	133
Tabla VII.1. Densidad de flujo de permeado.	138
Tabla VII.2. Potencial Z en función del pH para la membrana UP005..	140
Tabla VII.3. Potencial Z en función del pH para la membrana UH030..	140

Tabla VII.4. Ángulo de contacto, rugosidad media y potencial Z.	141
Tabla VII.5. Composición del Renylat 45 en polvo.	142
Tabla VII.6. Concentración, pH y conductividad de las tres disoluciones.	143
Tabla VII.7. Potencial Z y tamaño medio de partícula.	146
CAPÍTULO VIII. RESULTADOS. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS.	153
Tabla VIII.1. Membranas orgánicas. Disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al agua osmotizada.	157
Tabla VIII.2. Coeficientes de regresión y parámetros k para los diferentes modelos de Hermia y para las membranas UH030 y UP005: 2 m·s ⁻¹ , 2 bar, 25°C y 1% en BSA.	160
Tabla VIII.3. Membranas orgánicas. Porcentaje de resistencia reversible e irreversible.	162
Tabla VIII.4. Ángulo de contacto para las membranas UH030 y UP005 tras ensuciamiento con BSA y tras limpieza.	166
Tabla VIII.5. Bandas IR más relevantes.	168
Tabla VIII.6. Cantidad de proteína residual que queda sobre la membrana.	169
Tabla VIII.7. Eficiencia de eliminación del BSA.	171
CAPÍTULO IX. RESULTADOS. EFICACIA DE LOS PROCESOS DE LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS. INFLUENCIA DE LOS US.	177
Tabla IX.1. Condiciones experimentales durante la etapa de ensuciamiento.	180
Tabla IX.2. Condiciones experimentales durante la etapa química con NaOH.	180
Tabla IX.3. Condiciones experimentales durante la etapa química con P3 Ultrasil 115.	185
Tabla IX.4. Disoluciones de Renylat 45/CaCl ₂	190

Tabla IX.5. Membranas orgánicas. Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas.	193
Tabla IX.6. p-valores para la membrana UH030.	201
Tabla IX.7. p-valores para la membrana UP005.	201
Tabla IX.8. Ecuaciones cuadráticas múltiples para cada disolución y membrana.	204
CAPÍTULO X. RESULTADOS. ENSAYOS CON MEMBRANAS INORGÁNICAS	211
Tabla X.1. Membranas inorgánicas. Disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al agua osmotizada.	217
Tabla X.2. Membranas inorgánicas. Porcentaje de resistencias reversible e irreversible.	219
Tabla X.3. Membranas inorgánicas. Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US a la disolución química.	220
Tabla X.4. Membranas inorgánicas. Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas.	222
Tabla X.5. Porcentajes medios de mejora empleando US.	232
CAPÍTULO XI. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA ETAPA DE LIMPIEZA	237
Tabla XI.1. Características de la membrana seleccionada.	240
Tabla XI.2. Estimación costes de operación de la etapa química.	242

RESÚMENES



RESÚMENES

Título: “Influencia de la aplicación de ultrasonidos en la limpieza de membranas de ultrafiltración empleadas en separación de proteínas en la industria láctea.”

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se analiza la influencia de la aplicación de ultrasonidos en la limpieza de membranas de ultrafiltración (orgánicas e inorgánicas) previamente ensuciadas con diferentes disoluciones modelo de proteínas. Además, se estudia el efecto de las condiciones de operación del proceso de limpieza (frecuencia de los US, forma de aplicar los US y temperatura y concentración del agente de limpieza) sobre la eficiencia del proceso de limpieza. Por otro lado, también se estudia el ensuciamiento causado por dichas disoluciones sobre las membranas.

Se realizaron ensayos a escala de laboratorio con membranas planas orgánicas y con membranas cerámicas tubulares. Para el ensuciamiento de las membranas se probaron tres disoluciones modelo distintas: disolución de BSA, disolución de BSA más CaCl_2 (para ver cómo influye la concentración de calcio) y disolución de suero lácteo comercial. Todos los ensayos de ensuciamiento se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales para así poder comparar la eficiencia de los diferentes procesos de limpieza aplicados.

En cuanto a los ensayos de limpieza, se varió la temperatura y la concentración del agente químico de limpieza (se probaron el NaOH y el P3 Ultrasil 115, que es un tensoactivo) para poder establecer la influencia de dichos parámetros de operación sobre la eficiencia del proceso de limpieza.

Respecto a la aplicación de US, se estudió la influencia de la frecuencia aplicada y la forma de aplicación de los US sobre la eficacia del proceso de limpieza. Los US se aplicaron de dos formas diferentes: generando éstos sobre la disolución química de limpieza y posteriormente haciendo pasar ésta como alimento por el módulo de membranas o sumergiendo el módulo de membranas en el interior del baño de US (se colocó el módulo de membranas en dos posiciones diferentes dentro del baño y se evaluó la influencia de dicha ubicación).

Los resultados obtenidos demostraron que las membranas inorgánicas son más susceptibles al ensuciamiento con el empleo de disoluciones proteicas que las membranas orgánicas. Referente al efecto de la aplicación de US sobre el proceso de limpieza de las membranas, la aplicación de US resultó efectiva en todos los casos probados; si bien en ocasiones el incremento en la eficiencia es suficientemente elevado para que resultara económicamente viable. Respecto a la frecuencia óptima, los valores más altos de eficiencia del proceso de limpieza se consiguieron a bajas frecuencias. Además, en cuanto a la influencia de la temperatura y concentración del agente de limpieza, tras analizar los resultados obtenidos por el Statgraphics, se demostró que ni la temperatura ni la concentración del agente de limpieza (en el rango de temperatura y concentración estudiados) resultaron ser parámetros estadísticamente significativos sobre la eficiencia del proceso de limpieza.

Títol: *“Influència de l’aplicació d’ultrasons en la neteja de membranes d’ultrafiltració utilitzades en separació de proteïnes en la indústria làctia”.*

Resum

En la present Tesi Doctoral s’analitza la influència de l’aplicació d’ultrasons en la neteja de membranes d’ultrafiltració (orgàniques i inorgàniques) prèviament embrutades amb diferents dissolucions model de proteïnes. A més, s’estudia l’efecte de les condicions d’operació del procés de neteja (freqüència dels US, forma d’aplicar els US i temperatura i concentració de l’agent de neteja) en l’eficiència del procés de neteja. D’altra banda, també s’estudia l’embrutament causat per les dites dissolucions sobre les membranes.

Es van realitzar assajos a escala de laboratori amb membranes planes orgàniques i amb membranes ceràmiques tubulars. Per a l’embrutament de les membranes es van provar tres dissolucions model distintes: dissolució de BSA, dissolució de BSA més CaCl_2 (per veure com influïx la concentració de calci) i dissolució de sèrum de llet comercial. Tots els assajos d’embrutament es van realitzar davall les mateixes condicions experimentals per així poder comparar l’eficiència dels diferents processos de neteja aplicats.

Quant als assajos de neteja, es va variar la temperatura i la concentració de l’agent químic de neteja (es van provar el NaOH i el P3 Ultrasil 115, que és un tensioactiu) per a poder establir la influència dels dits paràmetres d’operació sobre l’eficiència del procés de neteja. Respecte a l’aplicació d’US, es va estudiar la influència de la freqüència aplicada i la forma d’aplicació dels US en l’eficàcia del procés de neteja. Els US es van aplicar de dos formes distintes: generant estos sobre la dissolució química de neteja i posteriorment fent passar esta com a aliment pel mòdul de membranes o submergint el mòdul de membranes en l’interior del bany

d'US (es va col·locar el mòdul de membranes en dos posicions distintes dins del bany i es va avaluar la influència de la dita ubicació).

Els resultats obtinguts van demostrar que les membranes inorgàniques són més susceptibles a l'embrutament amb l'ocupació de dissolucions proteiques que les membranes orgàniques. Referent a este efecte de l'aplicació d'US sobre el procés de neteja de les membranes, l'aplicació d'US va resultar efectiva en tots els casos provats; si bé de vegades l'increment en l'eficàcia és prou elevat perquè resultara economicament viable. Respecte a la freqüència òptima, els valors més alts d'eficiència del procés de neteja es van aconseguir a baixes freqüències. A més, quant a la influència de la temperatura i concentració de l'agent de neteja, després d'analitzar els resultats obtinguts pel Statgraphics, es va demostrar que ni la temperatura ni la concentració de l'agent de neteja (en el rang de temperatura i concentració estudiats) van resultar ser paràmetres estadísticament significatius sobre l'eficiència del procés de neteja.

Title: *“Influence of ultrasonic cleaning of ultrafiltration membranes used for separation of proteins in the dairy industry”.*

Abstract

This Doctoral Thesis studies the influence of US application on the ultrafiltration membrane cleaning for both organic and inorganic membranes previously fouled with different protein model solutions. In addition, the effect of the cleaning operating conditions (US frequency, US application mode and temperature and concentration of the cleaning agent) on the cleaning efficiency was studied. On the other hand, membrane fouling caused by these protein model solutions was evaluated.

Experiments were performed at a laboratory scale with flat sheet organic membranes and with tubular ceramic membranes. Three different protein model solutions were employed: BSA solution, BSA plus CaCl_2 solution (to study the calcium concentration influence) and a commercial whey solution. Experimental conditions during the fouling experiments were the same in all the cases, so the influence of the cleaning method could be evaluated.

Regarding the cleaning experiments, on one hand temperature and concentration of the chemical cleaning agent (NaOH and P3 Ultrasil 115 were tested) were varied to study the influence of these parameters over the cleaning efficiency. On the other hand, the influence of the US frequency and the way to apply the US were evaluated. US were applied in two different modes: generating US in the chemical cleaning solution which feed the system or by submerging the membrane module inside the US bath (two different position of the membrane module inside the bath were studied).

The obtained results demonstrated that, with protein model solutions, inorganic membranes were more prone to fouling than the

organic ones. Regarding the influence of US over the cleaning efficiency, US application was effective in all the cases tested; although sometimes the increase in the efficiency is sufficiently high to make it economically feasible. The US frequency with which the higher cleaning efficiencies were achieved was the lowest one among the tested. In addition, results from Statgraphics showed that neither temperature nor concentration of the cleaning agent were statistically significant variables over the cleaning efficiency (in the range of temperature and concentration studied).

PREFACIO



PREFACIO

El presente trabajo de investigación, centrado en el estudio de la limpieza de membranas de ultrafiltración empleadas en la industria láctea, se ha llevado a cabo dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de Valencia. Este trabajo se engloba dentro de un proyecto de investigación más amplio (CTM2010-20186) subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad, titulado *Técnicas no convencionales para la limpieza de membranas de ultrafiltración aplicadas en la industria alimentaria*. Además, se ha tenido la concesión de una plaza de Técnico Superior de Laboratorio asociada a dicho proyecto.

A partir de la presente Tesis Doctoral se han publicado dos artículos (teniendo un tercero en revisión) en revistas internacionales con un alto índice de impacto y varias participaciones en diferentes congresos de ámbito nacional e internacional. En el Anexo I se proporcionan los detalles de dichas contribuciones, incluyendo la primera página de cada uno de los artículos publicados, donde se indica la referencia, los autores, el resumen y el DOI.

La Tesis se ha dividido en doce capítulos, cuyo contenido se explica a continuación. En el Capítulo I se detalla el objetivo fundamental de la Tesis así como los objetivos secundarios. Seguidamente, en el Capítulo II, se expone la motivación y la justificación de por qué se considera un tema importante el estudio de la limpieza de membranas de ultrafiltración empleadas en la industria alimenticia, particularmente, en la industria láctea. Posteriormente, en el Capítulo III, se detalla la tecnología de membrana. En el Capítulo IV se describe la industria láctea; los sistemas de membranas empleados en la industria láctea, la producción y el consumo asociados a dicha industria y la definición, composición y aprovechamiento del suero lácteo. Seguidamente, en el Capítulo V, se describen todos los

conceptos relativos a la limpieza de membranas. Después de ello, en el Capítulo VI se describen los equipos, materiales y reactivos empleados durante el estudio, así como las técnicas analíticas de caracterización de las disoluciones modelo y de las membranas, junto con la metodología experimental seguida. Los Capítulos VII, VIII, IX y X recogen todos los resultados obtenidos a partir de la presente Tesis Doctoral. El Capítulo XI detalla una estimación económica comparativa entre el proceso de limpieza química convencional y el proceso de limpieza aplicando ultrasonidos. Además, al final de cada Capítulo se muestra el listado de referencias consultadas. Finalmente, en el Capítulo XII se detallan las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados previamente detallados.

NOTACIÓN



A_0	Área de la superficie de los poros de la membrana (m^2)
A	Área de la membrana (m^2)
$A_{amida I}$	Área bajo la curva del pico de la Amida primaria (cm^2)
A_{PES}	Área bajo la curva del pico de la poliéter sulfona (cm^2)
AC	Ángulo de Contacto ($^\circ$)
AFM	Microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope)
BCA	Ácido Bicincónico
BSA	Albúmina de suero bovina (Bovine Serum Albumin)
C	Porcentaje de cenizas (%)
CA	Acetato de Celulosa
$C_{i,A}$	Concentración en el alimento ($g \cdot L^{-1}$)
$C_{i,P}$	Concentración en el permeado ($g \cdot L^{-1}$)
$C_{i,R}$	Concentración en el rechazo ($g \cdot L^{-1}$)
CFV	Velocidad tangencial (Cross Flow Velocity) ($m \cdot s^{-1}$)
DBO_5	Demanda Biológica de Oxígeno ($mg \cdot L^{-1}$)
DF	Diafiltración
DQO	Demanda Química de Oxígeno ($mg \cdot L^{-1}$)
ED	Electrodialisis
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EHL	Eficiencia Hidráulica de la Limpieza
EHL_{US}	Eficiencia Hidráulica de la Limpieza (aplicando US)
EKA	Analizador electrocinético (Electrokinetic Analyser)
F	Factor volumétrico de corrección para la leche desnatada
F'	Factor de conversión a gramos de lactosa
FC	Factor de Concentración
FRV	Factor de Reducción de Volumen
$FRV_{continuo}$	Factor de Reducción de Volumen continuo
FRV_{lotes}	Factor de Reducción de Volumen por lotes
FTIR-ATR	Espectrofotómetro de infrarojo por transformada de Fourier Atenuación total de reflectancia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection)

Notación

IR	Infrarojo
J	Densidad de flujo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_0	Densidad de flujo de permeado inicial ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_a	Densidad de flujo de permeado al final de la etapa de aclarado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_{ee}	Densidad de flujo de permeado en estado estacionario ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_f	Densidad de flujo de permeado al final de la etapa de ensuciamiento ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
J_v	Densidad de flujo volumétrico ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
K	Permeabilidad de la membrana ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
K_B	Disminución del área transversal de los poros de la membrana por unidad de volumen de permeado para el modelo de bloqueo de poros estándar ($m^2 \cdot L^{-1}$)
K_{CF}	Constante dependiente del modelo de ensuciamiento
K_{cCF}	Constante para el modelo de bloqueo poros completo
K_{iCF}	Constante para el modelo de bloqueo poros intermedio ($m^2 \cdot L^{-1}$)
k_{cgCF}	Constante para el modelo de formación de torta
k_G	Masa de la capa gel formada por unidad de volumen de permeado ($g \cdot L^{-1}$)
K_s	Constante para el modelo de bloqueo de poros estándar ($m^2 \cdot L^{-1}$)
L_x	Dimensión horizontal (nm)
L_y	Dimensión vertical (nm)
MF	Microfiltración
NOM	Materia Orgánica Natural (Natural Organic Matter)
NF	Nanofiltración
NTA	Ácido nitrilotriacético
n	Mecanismo de ensuciamiento
OI	Ósmosis Inversa
P_0	Peso del crisol vacío (g)
P_1	Peso del crisol con la muestra antes de la desecación (g)

P_2	Peso del crisol con la muestra después de la desecación (g)
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PES	Poliéter sulfona
PESH	Poliéter sulfona hidrofílica
TMP	Presión Transmembranal (bar)
PS	Polisulfona
PV	Pervaporación
PVDF	Polivinilideno de Fluoruro
Q_A	Caudal de alimento ($m^3 \cdot h^{-1}$)
Q_p	Caudal de permeado ($m^3 \cdot h^{-1}$)
R	Coefficiente de retención (%)
R^2	Coefficiente de regresión
R_a	Rugosidad media (nm)
R_{ac}	Resistencia de la membrana al final de la etapa de aclarado (m^{-1})
R_f	Resistencia de la membrana al final de la etapa de ensuciamiento (m^{-1})
R_m	Resistencia intrínseca de la membrana (m^{-1})
$R_{m-final}$	Resistencia intrínseca de la membrana al final de todo el proceso de limpieza (m^{-1})
R_{rev}	Resistencia reversible de la membrana (m^{-1})
R_{irrev}	Resistencia irreversible de la membrana (m^{-1})
SDS	Dodecilsulfato sódico
SG	Separación de Gases
ST	Sólidos Totales (%)
US	Ultrasonidos
UF	Ultrafiltración
V_A	Volumen de alimento tratado (L)
V_R	Volumen de rechazo tratado (L)
V	Volumen de tiosulfato (mL)
V'	Volumen de tiosulfato (mL)

Notación

WPC	Concentrado de proteínas (Whey Protein Concentrate)
λ	Absorbancia
ΔP	Presión transmembranal (bar)
$\Delta \Pi$	Diferencia de presión osmótica entre el alimento y el permeado (bar)
a_p	Radio de las moléculas de soluto (m)
ρ_m	Densidad de la disolución alimento ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
μ	Viscosidad del agua ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
X_m	Fracción másica de soluto sobre la superficie de la membrana
φ	Factor de corrección aplicado relativo a la forma del soluto

CAPÍTULO I

OBJETO

I. OBJETO

El objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral es estudiar y optimizar la limpieza de membranas de ultrafiltración utilizadas en la industria láctea, concretamente en el tratamiento y procesado del suero lácteo, incluyendo el empleo de productos químicos y de ultrasonidos en los protocolos de limpieza.

Para ello, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar las membranas probadas en este estudio, es decir, las poliméricas UH030 y UP005 así como las cerámicas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa.
- Caracterizar las disoluciones proteicas sintéticas empleadas para ensuciar las membranas: Albúmina de Suero Bovina (BSA), BSA más cloruro de calcio (CaCl_2) y suero lácteo.
- Estudiar el ensuciamiento de las membranas UH030, UP005, Inside Céram 50 kDa y Inside Céram 15 kDa tras ser alimentadas con Albúmina de Suero Bovino (BSA), BSA más CaCl_2 y suero lácteo.
- Estudiar el efecto de las condiciones de operación durante el proceso de limpieza sobre la eficacia del proceso empleando tanto agentes químicos como US.
- Investigar el efecto de la frecuencia de aplicación de US y del tipo de aplicación de los mismos (aplicando US a la disolución química o sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US) sobre la eficiencia de la etapa de limpieza.

- Cuantificar las proteínas residuales en las membranas UH030 y UP005 en las diferentes fases del proceso (tanto membranas sucias como limpias).
- Proponer protocolos de limpieza de membranas basados en procesos de limpieza físicos (US) y químicos (productos comerciales).
- Evaluar la viabilidad técnica y económica de la aplicación de productos químicos y de US en la etapa de limpieza de las membranas.

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN

II. JUSTIFICACIÓN

II.1. JUSTIFICACIÓN

En la industria alimentaria, el sector de la industria láctea se ha convertido en el segundo sector más demandado por los consumidores, por detrás del sector de la carne [1]. Esto es debido a las cualidades nutritivas y a la imagen de salubridad que dicho sector ofrece. Es por todo ello, que está adquiriendo una gran importancia todo lo que rodea al desarrollo y a la tecnología involucrada en el sector lácteo [1].

Las exigencias legislativas, la demanda del mercado y la necesidad de rentabilizar las inversiones, generan avances tecnológicos y por consiguiente nuevas vías de desarrollo para el sector industrial. Todo ello conduce a plantear posibles mejoras y a introducir nuevos procesos que ayuden a cumplir con la legislación y al mismo tiempo al buen funcionamiento de una empresa.

Desde el desarrollo de las primeras membranas sintéticas asimétricas en 1960, el interés en los procesos de membrana ha crecido notablemente; estas tecnologías son ahora objeto de importantes investigaciones y desarrollos a nivel internacional, así como de gran actividad comercial y aplicaciones a gran escala. En la última década, el uso de procesos de membrana en la industria alimenticia, y en concreto en la industria láctea, se ha incrementado notablemente debido a las numerosas ventajas (procesos más simples, condiciones de operación menos exigentes, alta selectividad y bajo consumo energético) que éstas ofrecen si se comparan con los métodos de separación convencionales.

Aunque la tecnología de membranas es muy amplia, en la industria láctea suele ser habitual el empleo de la ultrafiltración para procesos como la concentración de la leche antes de hacer el queso o en la recuperación de

proteínas y eliminación de la lactosa del suero lácteo generado en la fabricación del queso. Los sistemas de UF, además de presentar todas las ventajas enumeradas anteriormente, eliminan la necesidad de clarificadores. Sin embargo, presentan un inconveniente, la disminución de la densidad de flujo de permeado con el transcurso del tiempo debido al ensuciamiento de la membrana. Este fenómeno repercute negativamente en el proceso ya que aumenta el coste de operación, aumenta el consumo de energía y disminuye el periodo de vida útil de la membrana.

El ensuciamiento de las membranas utilizadas en la industria láctea es principalmente debido a la adsorción de las proteínas en la superficie de la membrana y el bloqueo interior de los poros. Para recuperar la permeabilidad inicial de la membrana es necesario llevar a cabo un proceso de limpieza, el cual debe ser económicamente viable. Es importante tener en cuenta, que una mejora del procedimiento de limpieza puede influir significativamente en la eficiencia general del proceso, ya que se conseguirían mejoras en cuanto al consumo de energía eléctrica, costes de operación, funcionamiento y duración de las membranas. En este sentido, en los últimos años, la investigación relativa a la optimización de los procesos de limpieza de membranas de UF empleadas en la industria láctea ha aumentado notablemente [2].

La mayoría de los estudios de limpieza de membranas se basan en métodos convencionales utilizando sustancias químicas tales como: ácidos, bases, quelantes o agentes tensoactivos. Sin embargo, el empleo de estos productos, además de requerir grandes cantidades y encarecer el proceso de limpieza, puede dañar el material de la membrana y disminuir la vida útil de ésta. Por todo ello, en los últimos años se están desarrollando otras técnicas de limpieza innovadoras y que resulten más eficaces técnica, medioambiental y económicamente. Es aquí donde el uso de los US aplicado a los procesos de limpieza de las membranas juega un papel importante [3]. La limpieza con US puede conllevar una disminución en el uso de productos químicos y con ello un ahorro económico y un menor impacto medioambiental.

En los últimos años, la técnica de los US ha sido aplicada con éxito tanto en el proceso de filtración por membranas como en el proceso de limpieza de las mismas [4]. Los US pueden mejorar significativamente la limpieza de las membranas y dicha mejora es debido al fenómeno conocido como cavitación. La cavitación es la formación e inmediata implosión de micro-burbujas en un líquido como consecuencia de las fuerzas que actúan sobre este líquido. Así pues, la interacción entre la suciedad y la membrana se debilita y se rompe a causa de este colapso y la consecuente liberación de energía, por lo que se favorece la eliminación de la suciedad de la superficie de la membrana [5,6].

Así pues, debido a la importancia de tratar y revalorizar las grandes cantidades de suero lácteo generadas, a las buenas cualidades que ofrecen los procesos de membrana para este acometido y a la importancia de optimizar el proceso de limpieza de dichas membranas, adquiere elevada importancia el objetivo de la presente Tesis Doctoral: estudiar y optimizar la limpieza mediante US de membranas empleadas en el tratamiento y la revalorización del suero lácteo.

Finalmente, existe una justificación académica, ya que la presente Tesis Doctoral representa la última etapa de formación de los estudios de Posgrado. Se trata de un trabajo individual, en el que se pretende la integración, aplicación y validación de los conocimientos adquiridos durante el desarrollo del programa de Doctorado para garantizar la total capacidad profesional del alumno.

II.2. BIBLIOGRAFÍA

[1] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector lácteo, 2005.

[2] K.W.K. Yee, D.E. Wiley, J. Bao, A unified model of the time dependence of flux decline for the long-term ultrafiltration of whey, *J. Memb. Sci.* 332 (2009) 69–80.

[3] S. Muthukumaran, K. Yang, A. Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, F. Grieser, The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.

[4] H. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, J. Nuortila-Jokinen, A. Grönroos, Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 295–302.

[5] S. Muthukumaran, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, F. Grieser, The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.

[6] J. Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs, Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent, *J. Memb. Sci.* 205 (2002) 247–257.

CAPÍTULO III

TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

III. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

III.1. INTRODUCCIÓN A LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

Se denomina membrana semipermeable a una lámina fina de un material capaz de separar sustancias en función de sus propiedades, como son el tamaño de poro o el material de la membrana.

La corriente con las sustancias o solutos que atraviesan la membrana es conocida como "permeado" y la corriente que no lo hace se le denomina "rechazo". En consecuencia, se produce una separación diferencial de unas sustancias frente a otras. Para que el paso de sustancias a través de la membrana se produzca, es necesario la existencia de una fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana, la cual puede ser de diferente naturaleza, destacando: diferencia de presión, diferencia de concentración o diferencia de potencial eléctrico. Una vez establecido el flujo, el diferente grado de paso de unas sustancias respecto de otras se produce por criterios físicos (tales como el tamaño del poro) o químicos (como la solubilidad y difusión en la membrana o material de la membrana). La Figura III.1. ilustra el mecanismo de funcionamiento de una membrana permselectiva.

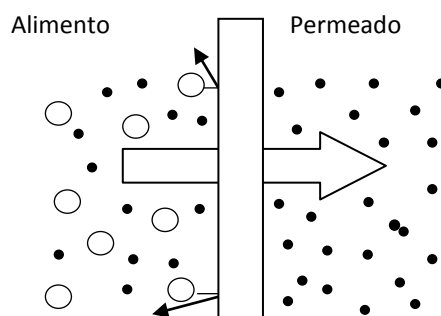


Figura III.1: Mecanismo de una membrana permselectiva.

La tecnología de membrana puede clasificarse por el tipo de sustancias separadas o por la fuerza impulsora empleada. Por ejemplo, microfiltración (MF), ultrafiltración, nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI) son procesos de membrana que utilizan la presión para llevar a cabo la separación a través de la membrana. Las membranas de MF son capaces de separar sólo sustancias coloidales o en suspensión, mientras que las OI retienen los solutos a medida que el agua permea a través de ellas. La electrodiálisis (ED) también es capaz de separar solutos iónicos del agua, pero en este caso, los iones son transportados a través de la membrana y la fuerza impulsora es un gradiente de potencial eléctrico.

Así pues, en función de la fuerza impulsora que genera la separación, se distinguen varios procesos de membrana (Tabla III.1).

Tabla III.1: Tipos de procesos de membrana en función de la fuerza impulsora.

Proceso	Fuerza Impulsora
Microfiltración	Diferencia de presión
Ultrafiltración	
Nanofiltración	
Ósmosis inversa	
Pervaporación (PV)	Diferencia de presión parcial
Separación de gases (SG)	
Destilación por membranas	Diferencia de presión de vapor
Electrodiálisis	Diferencia de potencial eléctrico
Diálisis	Diferencia de concentración

La Figura III.2 muestra una clasificación de los procesos basados en la aplicación de un gradiente de presión según el tipo de compuestos presentes, éstos pueden atravesar o no la membrana.

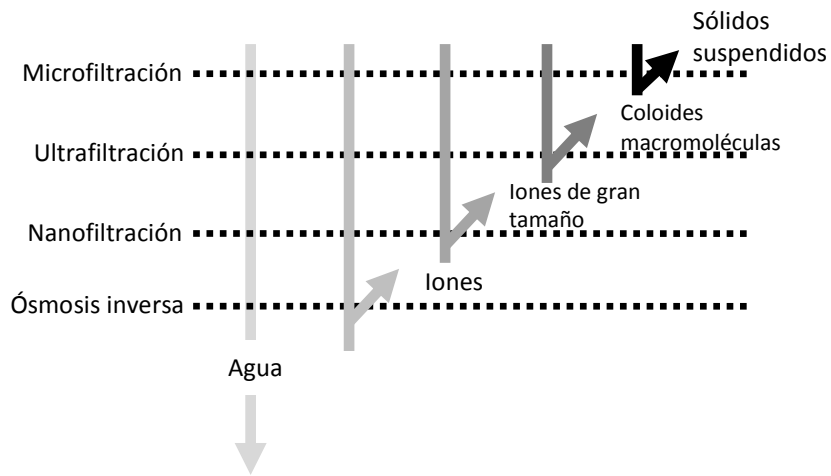


Figura III.2: Tipos de procesos de membrana basados en el gradiente de presión.

III.2. CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

La clasificación de las membranas selectivas semipermeables puede hacerse siguiendo diferentes criterios, como son, el mecanismo de separación, la morfología, la geometría y la naturaleza química [1].

III.2.1. Mecanismo de separación

Básicamente, existen tres mecanismos de separación que dependen de alguna propiedad específica de los componentes que serán eliminados o retenidos selectivamente por la membrana: membranas porosas, membranas no porosas y membranas de intercambio iónico.

- Membranas porosas. Poseen poros finos de diferentes tamaños, macroporos (mayores de 50 nm), mesoporos (de 2 a 50 nm) y microporos (menores de 2 nm). Las operaciones de MF, UF, NF y diálisis usan membranas porosas [2].

- Membranas no porosas. La estructura de la membrana se clasifica como densa. Las operaciones que utilizan este tipo de estructura son, ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación.
- Membranas de intercambio iónico. Son un grupo particular de membranas no porosas.

III.2.2. Morfología

Existen dos tipos de membranas según su morfología. Las membranas asimétricas, que están hechas de un mismo material, y las membranas compuestas, que están formadas por diferentes materiales.

III.2.3. Configuración

Las membranas operan como parte integrante de módulos y éstos se caracterizan por su geometría, que puede ser plana, de arrollamiento en espiral o cilíndrica. El principio de funcionamiento de un módulo con membranas queda esquematizado en la Figura III.3.

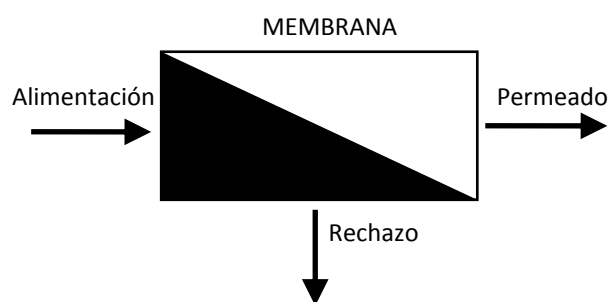


Figura III.3: Principio de funcionamiento de un módulo con membranas.

Las membranas planas se suelen utilizar a escala de laboratorio, aunque también existen módulos planos industriales. Las membranas de

arrollamiento en espiral están formadas por láminas rectangulares de membranas semipermeables, alternadas con otras capas que se encargan de la conducción del fluido a través de la membrana.

Las membranas cilíndricas o tubulares se clasifican en base a las diferencias dimensionales de sus canales:

- Membranas tubulares con diámetro interno de los canales mayor de 10 mm.
- Membranas tubulares capilares o multicanal, con diámetro interno de los canales entre 0,5 y 10 mm.
- Membranas de fibra hueca, que tienen un diámetro interior de los canales inferior a 0,5 mm.

III.2.4. Naturaleza química

Las membranas se pueden fabricar con materiales orgánicos (polímeros) o inorgánicos (las cerámicas son las más empleadas, pero también existen las preparadas a partir de vidrio, carbón o metal).

III.2.4.1. Membranas orgánicas

Las membranas fabricadas a base de polímeros se han beneficiado de los progresos desarrollados en el campo de los polímeros sintéticos en las últimas décadas y son las membranas más utilizadas a nivel industrial. Ofrecen menos resistencia química y térmica que las membranas cerámicas, sin embargo, son más económicas que éstas.

La técnica más común de fabricación de membranas orgánicas es mediante el método de inversión de fase, la cual básicamente consiste en hacer precipitar de forma controlada un polímero disuelto añadiendo un

“no disolvente” a la disolución, de modo que el disolvente migra al “no disolvente” y el polímero se va concentrando progresivamente.

La membrana orgánica tradicionalmente más usada es la de celulosa y sus derivados. Estas membranas todavía se utilizan, pero son poco resistentes química y térmicamente. Por el contrario, los polímeros sintéticos (como la poliamida) más recientes ofrecen mayor resistencia química y térmica [3].

Seguidamente se detallan algunos de los polímeros más importantes en la fabricación de membranas orgánicas:

- Acetato de celulosa (CA) es uno de los polímeros más antiguos. Tienen buena resistencia mecánica pero baja resistencia térmica.
- Polivinilideno de fluoruro es uno de los materiales poliméricos más empleados debido a su estabilidad térmica y excelente resistencia química y mecánica. Es un polímero semicristalino, la fase cristalina ofrece resistencia mecánica y la fase amorfa ofrece flexibilidad.
- Polisulfona y poliéter sulfona (PES). Éste último es el material de las membranas probadas en el presente estudio. Poseen elevada estabilidad química y térmica, lo que las convierte en las membranas poliméricas más empleadas a nivel industrial.
- Polietercetonas y poliimididas son dos grupos de polímeros extremadamente fuertes y muy resistentes química y térmicamente. Son materiales difíciles de procesar, por lo que las membranas fabricadas con estos materiales son escasas. No suelen ser comunes en la fabricación de membranas, sin embargo, predominan en campos como la industria del automóvil.
- Poliacrilonitrilo (PAN) es un polímero vinílico derivado de la familia de los acrilatos poliméricos. Poseen una reducida hidrofiliidad y

biocompatibilidad y se emplea regularmente en la fabricación de membranas.

- Poliamida (PA) es un material que se caracteriza por su estabilidad térmica, química e hidrofílica. No obstante, son sensibles a la degradación oxidativa (cloro). Resaltan por los excelentes resultados en la eliminación de pesticidas.

III.2.4.2. Membranas inorgánicas

La utilización de membranas cerámicas (tipo de membrana inorgánica más utilizada) es relativamente reciente y son actualmente objeto de estudio y desarrollos importantes. La principal ventaja de éstas es que presentan mayor estabilidad química, mecánica y térmica en comparación con las orgánicas. Además, su mayor robustez permite trabajar a más altas velocidades tangenciales.

Las membranas cerámicas funcionan bajo condiciones de operación muy exigentes (elevadas temperaturas, disolventes orgánicos, medios corrosivos) y son utilizadas en la industria química para el tratamiento de fluidos agresivos o procesos donde se requiere esterilización térmica. Por todo ello, se utilizan mayoritariamente las cerámicas refractarias preparadas a partir de alúmina, zirconio o el óxido de titanio. No obstante, otros materiales como la mulita, la cordierita, el carburo de silicio, el nitruro de silicio y el vidrio borosilicato también son utilizados para la fabricación de membranas cerámicas [4].

Las membranas cerámicas poseen una estructura asimétrica y compuesta resultante de la superposición de varias capas porosas depositadas sobre un soporte macroporoso. La peculiaridad de las membranas cerámicas es que la estructura micro-porosa es el resultado de un fritado de granos cuyo tamaño está directamente relacionado con el tamaño de los poros resultantes.

Las membranas de vidrios porosos se fabrican a partir de un vidrio con un determinado porcentaje de sólidos ácidos (sílica) y básicos. Las membranas metálicas se obtienen a partir de pequeñas partículas metálicas que son sinterizadas, es decir, unidas entre sí por efecto de la presión o la temperatura.

Finalmente, añadir que debido a las limitaciones del material cerámico, la geometría tubular es la mejor adaptada en la fabricación de este tipo de membranas.

La Tabla III.2 resume las características en cuanto a resistencia química, mecánica y térmica de los materiales más comunes en la fabricación de membranas [5].

Tabla III.2: Principales características de los materiales más comunes en fabricación de membranas [5].

	CA	PAN	PES	PS	PVDF	Cerámicas
Resistencia mecánica	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Excelente
Límite de temperatura	30	40	80	75	40	Alta
pH	4-8	2-10	2-12	1-13	2-10.5	Superior
Tolerancia a la oxidación	Moderada	Moderada	Buena	Buena	Excelente	Superior

III.3. PARÁMETROS DE OPERACIÓN CARACTERÍSTICOS EN TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA

La existencia de diferentes geometrías de poro, implica el desarrollo de diferentes modelos para definir el transporte a través de membranas de UF.

La densidad de flujo volumétrico a través de las membranas (parámetro más importante en cualquier proceso de membrana) queda descrito por la Ley de Darcy. Según ésta, J_v ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) es directamente proporcional a la presión aplicada (ΔP , en bar). Para calcular J_v , es necesario conocer el área efectiva de la membrana (área de filtrado) expresada en m^2 y el caudal de permeado (Q_p) que produce una membrana, expresado en $m^3 \cdot h^{-1}$. La densidad de flujo volumétrico queda descrita en la Ecuación III.1:

$$J_v = K \cdot \Delta P \quad (III.1)$$

Donde K es el coeficiente de permeabilidad de la membrana al agua ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$), que depende de factores estructurales de la membrana (porosidad, tamaño de poro, distribución, etc.) y de las características propias de la muestra a tratar (viscosidad, concentración, etc.).

Otros parámetros característicos que definen el comportamiento de un proceso de membranas son: el coeficiente de retención o de rechazo (R), el factor de reducción de volumen (FRV) y el factor de concentración (FC).

El coeficiente de retención (R) indica la capacidad de la membrana para retener un determinado compuesto *i*. $C_{i,A}$ y $C_{i,P}$ son las concentraciones del compuesto *i* en el alimento y en el permeado, respectivamente. El coeficiente de retención se define según la Ecuación III.2.

$$R_i = \frac{C_{i,A} - C_{i,P}}{C_{i,A}} \quad (III.2)$$

El factor de reducción de volumen (FRV) es la relación entre el caudal de alimentación (Q_A) y el caudal de rechazo o concentrado (Q_R). Para un proceso continuo se define según la Ecuación III.3.

$$FRV_{\text{continuo}} = \frac{Q_A}{Q_R} \quad (\text{III. 3})$$

Si se trata de un proceso por lotes queda definido según la Ecuación III.4:

$$FRV_{\text{lotes}} = \frac{V_A}{V_R} \quad (\text{III. 4})$$

Donde, V_A es el volumen de alimento tratado y V_R el volumen de rechazo tratado.

Por último, el factor de concentración (FC) se define como la relación entre la concentración de un componente i en las corrientes de rechazo ($C_{i,R}$) y alimento ($C_{i,A}$). La Ecuación III.5 define el factor de concentración.

$$FC = \frac{C_{i,R}}{C_{i,A}} \quad (\text{III. 5})$$

III.4. MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

La ultrafiltración es la técnica de membrana estudiada en el presente trabajo. Los sólidos suspendidos y los solutos de alto peso molecular son retenidos, mientras que el agua y los solutos de bajo peso molecular atraviesan la membrana. Las membranas de UF consiguen separar macromoléculas como proteínas, polímeros o partículas coloidales y

emulsiones de tamaño comprendido entre 2 y 200 nm. El tamaño de poro de las membranas de UF está entre 0,001 y 0,1 μm [6].

Las membranas de UF están formadas por dos capas, la capa activa y la capa soporte. La capa activa se encuentra en la parte superior, está formada por poros de pequeño tamaño, tiene menos de 1 μm de espesor y es la encargada de llevar a cabo la separación de las sustancias. Por el contrario, la capa soporte está formada por poros de mayor tamaño y se encarga de ofrecer resistencia mecánica a la membrana.

La UF se empezó a desarrollar como técnica de separación por membranas a finales de la década de los sesenta [5]. Desde entonces hasta la actualidad, se ha aplicado con éxito en numerosos ámbitos industriales, como la concentración y el fraccionamiento de las proteínas del suero lácteo, la depuración de aguas residuales, la clarificación de zumos y frutas o el tratamiento de agua potable [7].

III.5. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

El principal problema de los procesos de membranas es el ensuciamiento de las mismas y, con ello, la caída de la densidad de flujo de permeado. El ensuciamiento de una membrana consiste en la deposición sobre la superficie de la membrana o en el interior de los poros de la misma de diferentes elementos presentes en el agua o en la corriente a tratar [8].

III.5.1. Tipos y fenómenos de ensuciamiento

El ensuciamiento de la membrana es debido a la interacción fisicoquímica entre diferentes moléculas y la membrana o entre las propias moléculas que la ensucian. Dependiendo de los grupos funcionales que forman las moléculas que ensucian y la membrana, las interacciones son generalmente de tres tipos: fuerzas de Van der Waals, fuerzas de atracción electrostáticas o adhesión por enlace químico. Existe una interacción hidrofóbica entre las membranas y los solutos que presentan grupos funcionales similares, como resultado de las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas. Las fuerzas de atracción electrostáticas aparecen tanto cuando la materia orgánica presente en el alimento como la membrana presentan carga superficial de signo opuesto. Normalmente, la superficie de la membrana presenta carga negativa o neutra, debido a los grupos funcionales de los que está formada y al pH de trabajo, que suele ser en torno a pH neutro. Por otro lado, las moléculas orgánicas también suelen presentar carga negativa, y, en consecuencia, existen fuerzas de repulsión entre las moléculas que producen el ensuciamiento y la superficie de la membrana. Finalmente, las adhesiones por enlace químico se producen cuando dos átomos se unen para alcanzar una mayor estabilidad [5].

El descenso de flujo de permeado normalmente es producido por uno de estos dos fenómenos:

- Polarización por concentración. Durante el proceso de filtrado las partículas son arrastradas hacia la superficie de la membrana debido al transporte convectivo. Si el tamaño de las partículas es superior al tamaño de poros de la membrana, se produce una acumulación de solutos en las cercanías de la superficie de la membrana creando un gradiente de concentración entre las cercanías de la membrana y el seno de la disolución. Si dicha concentración de soluto en las cercanías de la membrana es alta se produce la denominada *capa gel*, originándose el fenómeno conocido como polarización por concentración. En algunos casos puede que el espesor de dicha capa gel

sea el que dificulte la permeabilidad a través de la membrana. La Figura III.4 muestra un esquema de este fenómeno.

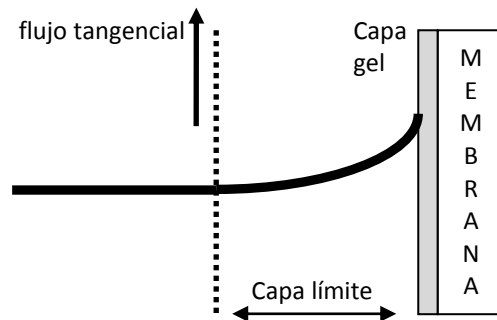


Figura III.4: Fenómeno de ensuciamiento por polarización por concentración.

- Bloqueo de poros. Si el tamaño de las moléculas presentes en el alimento a filtrar es similar al tamaño de los poros de la membrana, dichas moléculas fácilmente pueden incrustarse tanto en el interior de los poros como a nivel superficial.

También existen otros dos fenómenos involucrados en el ensuciamiento: la adsorción de moléculas y la formación de depósitos por incrustación. El primero de ellos se produce tanto a nivel superficial como en el interior de los poros y está marcado por la afinidad química entre el soluto y la membrana. El segundo caso se produce cuando el soluto precipita sobre la superficie de la membrana.

En cuanto al tipo de ensuciamiento producido, éste puede ser reversible o irreversible. El ensuciamiento externo o reversible es cuando las sustancias se depositan sobre la superficie de la membrana y se elimina con agua. Sin embargo, en el ensuciamiento interno o irreversible las sustancias se depositan en el interior de los poros de la membrana taponándolos. El ensuciamiento irreversible es más costoso de eliminar y requiere normalmente agresivos lavados químicos [9]. La Figura IV.5 muestra un esquema de los diferentes tipos de ensuciamiento.

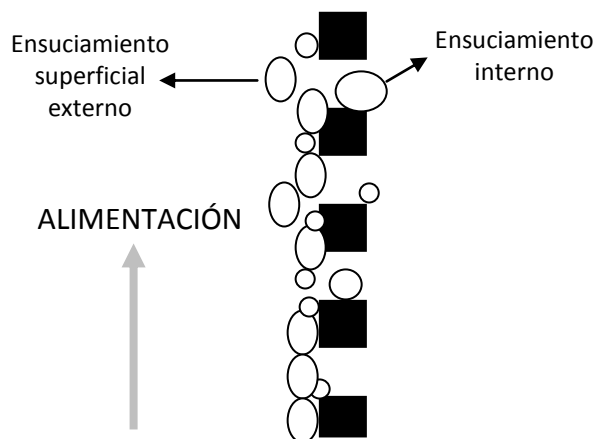


Figura III.5: Tipos de ensuciamiento de una membrana.

Además, también se puede clasificar el ensuciamiento en función de la naturaleza de las moléculas que formen los depósitos de suciedad [5]:

- Ensuciamiento biológico. Es el resultado del crecimiento de agregados bacterianos. Los microorganismos liberan al medio productos metabólicos y provocan el ensuciamiento de la membrana.
- Materia coloidal. Si el pretratamiento no es adecuado se puede producir deposición de partículas coloidales como aluminosilicatos (arcillas) o la sílice coloidal.
- Ensuciamiento inorgánico. Se producen incrustaciones provocando la formación de cristales sólidos (como los hidróxidos metálicos) directamente en la superficie de la membrana.
- Ensuciamiento orgánico. Las sustancias de elevado peso molecular y cadenas lineales como los ácidos húmicos y fúlvicos suelen dañar secciones de la membrana evitando la correcta permeación. Además, los compuestos orgánicos proporcionan nutrientes que mantienen vivas las poblaciones microbianas.
- Metales. Elementos como el hierro o manganeso pueden oxidarse desde una forma soluble a una insoluble y precipitar sobre la membrana.

Cabe destacar que existen diferentes acciones para reducir el ensuciamiento de una membrana. Por ejemplo, pretratamientos como la coagulación, adsorción, oxidación o tratamientos biológicos pueden incrementar la calidad del permeado a la vez que reducen el ensuciamiento. Las características de la membrana también son importantes. Se deberá tener en cuenta la hidrofiliidad, la resistencia química, la resistencia térmica, la carga de la membrana o la morfología de la superficie. Finalmente, el control de las condiciones de operación también puede ayudar a reducir el ensuciamiento. Se ha comprobado que velocidades tangenciales altas son favorables para prevenir el ensuciamiento [10].

III.5.2. Modelización matemática del ensuciamiento de membranas

Existen numerosos modelos matemáticos basados en conceptos físicos desarrollados para conocer la influencia de las condiciones de operación en la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de filtrado [11].

Los modelos matemáticos se dividen en modelos empíricos, modelos no empíricos y modelos semi-empíricos. Los modelos empíricos aportan gran precisión pero no consiguen dar información del fenómeno de ensuciamiento. Por el contrario, los modelos no empíricos no son precisos aunque sí pueden dar información de los fenómenos de ensuciamiento. Finalmente, los modelos semi-empíricos se obtienen ajustando los datos experimentales al modelo y no son predichos de forma teórica. Además, logran obtener tanto una buena precisión en el ajuste de los datos experimentales como detallar el mecanismo de ensuciamiento [12].

En la presente Tesis Doctoral se va a estudiar el ensuciamiento de las membranas de UF a partir del modelo semi-empírico de Hermia adaptado al flujo tangencial. Aunque inicialmente el modelo de Hermia fue creado para aplicaciones de flujo transversal, posteriormente se creó la adaptación

del modelo de Hermia para flujos tangenciales [13]. Dicha adaptación se realiza teniendo en cuenta la influencia de la velocidad tangencial en la eliminación de los agentes de ensuciamiento de la superficie de la membrana para cada modelo de ensuciamiento. La Ecuación III.6 describe el modelo de Hermia adaptado a flujo tangencial.

$$\frac{-dJ}{dt} = K_{CF} \cdot (J - J_{ee}) \cdot J^{2-n} \quad (\text{III.6})$$

Donde, K_{CF} es el coeficiente dependiente del modelo de ensuciamiento, J es la densidad de flujo de permeado, J_{ee} es la densidad de flujo de permeado en estado estacionario y n define el modelo o mecanismo de ensuciamiento aplicado a flujo tangencial.

De esta forma, a partir del ajuste del modelo a los resultados experimentales se puede estimar el valor de n . Existen cuatro modelos diferentes basados en diferentes mecanismos de ensuciamiento: bloqueo completo de poros ($n=2$), bloqueo intermedio de poro ($n=1$), bloqueo estándar de poros ($n=1,5$) y formación de torta ($n=0$). Así pues, se puede determinar el mecanismo de ensuciamiento involucrado en un determinado proceso de UF.

Si se desarrolla la Ecuación III.6 (teniendo en cuenta los valores de n descritos en el párrafo anterior) se obtienen las cuatro posibles variantes del modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial [14].

El modelo de bloqueo de poros completo (Ecuación III.7) asume que las moléculas de soluto se depositan sobre la superficie de la membrana bloqueando los poros completamente y no pudiendo penetrar dichas moléculas en el interior de los poros.

$$J = J_{ee} + (J_0 - J_{ee}) \cdot e^{-K_{CCF} \cdot J_0 \cdot t} \quad (\text{III.7})$$

Donde, J_0 es la densidad de flujo de permeado inicial y K_{CCF} es el área de membrana bloqueada por unidad de volumen de permeado y de porosidad inicial de superficie de membrana (Ecuación III.8).

$$K_{CCF} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_m \cdot X_m}{\rho_s \cdot a_p \cdot \varphi} \quad (\text{III.8})$$

Donde, ρ_m es la densidad de la disolución alimento, X_m es la fracción másica de soluto sobre la superficie de la membrana, a_p es el radio de las moléculas de soluto y φ es el factor de corrección aplicado relativo a la forma del soluto (obtenido a partir del ratio entre la mayor y menor dimensión de la molécula).

El modelo de bloqueo de poros intermedio (Ecuación III.9) es similar al modelo de bloqueo de poro total ya que también considera que el ensuciamiento tiene lugar en la superficie de la membrana y no dentro de los poros. No obstante, este modelo presupone que el poro puede obstruirse a nivel superficial pero sin bloquearse completamente en el interior.

$$J = \frac{J_0 \cdot J_{ee} \cdot e^{K_{iCF} \cdot J_{ee} \cdot t}}{J_{ee} + J_0 \cdot (e^{K_{iCF} \cdot J_{ee} \cdot t} - 1)} \quad (\text{III.9})$$

K_{iCF} es el área de membrana bloqueada por unidad de volumen de permeado y por unidad de porosidad inicial de la superficie de la membrana. Matemáticamente se define igual que K_{CCF} (Ecuación III.8).

El modelo de bloqueo de poros estándar (Ecuación III.10) parte de la hipótesis que todos los poros de la membrana tienen la misma longitud y diámetro y las moléculas de soluto son más pequeñas que los poros de la membrana. De esta forma, dichas moléculas pueden penetrar hasta el interior de los poros.

$$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + K_s \cdot t \quad (\text{III.10})$$

Donde, K_s es la constante típica de este modelo de ensuciamiento y depende de la disminución de área transversal de los poros de la membrana por unidad de volumen de permeado y de la superficie porosa de la membrana. La Ecuación III.11 define dicha constante:

$$K_s = 2 \cdot \frac{K_B}{A_0} \cdot A \cdot J_0 \quad (\text{III.11})$$

En este caso, K_B representa la disminución en el área transversal de los poros de la membrana (debido a la adsorción de moléculas en las paredes de los poros) por unidad de volumen total de permeado. A_0 es el área de la superficie de los poros de la membrana y A es el área de la membrana.

Finalmente, el modelo de formación de la torta (Ecuación III.12) considera que las moléculas de soluto forman una capa de gel sobre la superficie de la membrana pudiendo depositarse unas moléculas de soluto sobre otras. Además, considera que las moléculas de soluto no entran en los poros de la membrana. Ello queda justificado ya que las moléculas son de tamaño mucho mayor que los poros de la membrana. Este modelo se asimila al caso del bloqueo completo de poros ya que las moléculas de soluto no llegan a penetrar en los poros.

$$t = \frac{1}{K_{cgCF} \cdot J_{ee}^2} \cdot \ln \left[\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{ee}}{J - J_{ee}} \right) - J_{ee} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (\text{III.12})$$

En este caso, t representa el tiempo que tarda en formarse la torta y K_{cgCF} depende del área de capa gel por unidad de volumen de permeado y de la resistencia de la capa gel. En este caso, el parámetro K_{cgCF} queda descrito en la Ecuación III.13:

$$K_{cgCF} = 2 \cdot \frac{K_G}{J_0 \cdot R_m} \quad (\text{III. 13})$$

Donde, K_G representa la masa de la capa gel formada por unidad de volumen de permeado y R_m es la resistencia intrínseca de la membrana determinada a partir de la densidad de flujo de permeado al paso de agua osmotizada.

III.6. BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Soriano Bartolo, Investigación sobre el empleo de membranas en tratamientos terciarios de desinfección (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Madrid, 2001.

[2] IUPAC <<http://www.iupac.org/>> [Consulta 15 de Noviembre de 2014].

[3] J.E. Zapata Montoya, Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración (Tesis Doctoral), Universidad de Granada, 2006.

[4] Laboratorio FIRP <<http://www.firp.ula.ve/>> [Consulta: Noviembre de 2014].

[5] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 121–138.

[6] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 2000.

[7] C. Baldasso, T.C. Barros, I.C. Tessaro, Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration, *Desalination*. 278 (2011) 381–386.

[8] M.O. Nigam, B. Bansal, X.D. Chen, Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes, *Desalination*. 218 (2008) 313–322.

[9] S. Muthukumar, S. Kentish, M. Ashokkumar, G. Stevens, Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 258 (2005) 106–114.

[10] W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Chen, Z. Han, G. Li, Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review, *Desalination*. 272 (2011) 1–8.

[11] K.W.K. Yee, D.E. Wiley, J. Bao, A unified model of the time dependence of flux decline for the long-term ultrafiltration of whey, *J. Memb. Sci.* 332 (2009) 69–80.

[12] C. Vincent-Vela, Modelado dinámico de procesos de ultrafiltración tangencial aplicados a la separación de macromoléculas (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

[13] S.T.D. De Barros, C. Andrade, E. Mendes, L. Peres, Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 215 (2003) 213–224.

[14] M.C. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, E. Bergantiños Rodríguez, Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 232–241.

CAPÍTULO IV

INDUSTRIA LÁCTEA. APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA

IV. INDUSTRIA LÁCTEA. APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA

IV.1. ANTECEDENTES

La industria láctea es uno de los sectores con mayor contribución en la economía de países industrializados y en desarrollo. A su vez, uno de los sectores que más volumen de agua residual genera con un alto contenido en materia orgánica.

Las aguas residuales generadas en la industria láctea se caracterizan por tener una elevada carga orgánica (Demanda Química de Oxígeno, DQO entre $0,1-100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Se ha estimado que el 90% de la DQO de las aguas residuales de una industria láctea es debida a los componentes de la leche (principalmente lactosa y proteínas) y sólo el 10% debido a sustancias ajenas a la misma [1].

La normativa medioambiental es cada día más estricta y el tratamiento de las aguas residuales generadas más complejo. En este sentido, La Ley 16/2002, del 1 julio, de prevención y control integrado de la contaminación, incorpora al ordenamiento interno español la Directiva 96/61/CE, del Consejo, del mismo título. Dicha ley, nace con una vocación preventiva y de protección del medio ambiente en su conjunto, con la finalidad de evitar, o al menos reducir la contaminación de la atmósfera, el agua y el suelo. Entre otras actividades industriales, esta ley es aplicable a instalaciones que desarrollen un *“Tratamiento y transformación de la leche, con una cantidad de leche recibida superior a 200 toneladas por día (valor medio anual)”*.

La leche es una disolución acuosa formada principalmente por lactosa, proteínas (el 80% de ellas es caseína), grasa y sales. Debido a las altas concentraciones de estos componentes y la amplia diferencia en cuanto al tamaño de partícula, la leche es un producto altamente favorable al fraccionamiento mediante tecnologías de membrana.

Las técnicas de separación por membrana se han incorporado en los últimos 30 años en los procesos como una herramienta más en la industria alimenticia principalmente debido a que éstas son: eficaces, higiénicas y respetuosas medioambientalmente. La industria alimentaria engloba entre el 20 y el 30% del total de procesos de membrana instalados industrialmente a nivel mundial con un crecimiento anual de 7,5%. Entre todos estos procesos de membrana la técnica más empleada es la UF, con un total de 400.000 m² de área efectiva de membrana instalada. Cerca del 40% del total de los procesos de membrana son aplicados en la industria láctea, de los cuales el 10% es aplicado para estandarización de proteínas [2].

IV.2. EVOLUCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

La idea de usar técnicas de membrana para separar componentes surgió en el siglo XVIII cuando, en 1748, Abbé Nolet fue la primera persona en el mundo en usar el término ósmosis para describir la permeación o el paso del agua a través de una membrana. No obstante, fue en el siglo XIX (en la década de los 60) cuando empezó a desarrollarse en mayor medida las técnicas de membrana a escala industrial. En esta década, uno de los principales problemas que acarreaban los procesos de membrana era la poca resistencia química y mecánica que ofrecían los materiales de fabricación de dichas membranas. En este sentido, las membranas de acetato de celulosa (CA) fueron las primeras en emplearse a nivel industrial,

presentando una limitada sensibilidad a valores extremos de pH y una vida útil muy corta.

El empleo de técnicas de membrana en el tratamiento de efluentes de la industria láctea representa un área de gran éxito, especialmente desde finales de los años sesenta. Esta técnica, facilitó la producción de gran variedad de nuevos e innovadores productos lácteos (concentrados o aislados de proteínas, aditivos empleados en la industria alimenticia o farmacéutica) adquiriendo importancia en este sector. Desde entonces, han sido numerosas y han estado en continuo desarrollo las aplicaciones de la tecnología de membrana para el procesado de productos lácteos [3].

En la década de los setenta, empezó a desarrollarse la tecnología de la UF. Esta técnica, además de muchas otras aplicaciones, permite retener las proteínas de una disolución y con ello poder preparar gran variedad de productos derivados de las proteínas del suero del queso y satisfacer así las necesidades, entre otras, de la industria farmacéutica y alimentaria.

Como se comentaba anteriormente, una de las aplicaciones más destacadas ha sido el uso de procesos de UF para concentrar los sólidos de la leche, principalmente proteínas. Sin embargo, las elevadas medidas sanitarias y el ensuciamiento de las membranas son uno de los principales obstáculos. Las membranas se taponan debido a las partículas suspendidas en el suero y a las fosfolipoproteínas (proteínas unidas a lípidos y fósforo) que quedan retenidas. Ello desencadenaba en una acusada caída del flujo de permeado. En este sentido, Maubois et al. [4] desarrollaron un pre-tratamiento antes de proceder a la UF del suero lácteo. Dichos investigadores consiguieron la agregación de los fosfolípidos (se encuentran normalmente unidos a las proteínas) añadiendo calcio, aplicando calor y eliminando posteriormente estos agregados con un proceso de microfiltración (MF).

No obstante, a lo largo de los años setenta tuvieron lugar novedades destacables. Por ejemplo, fueron introducidas algunas mejoras en cuanto a

materiales de fabricación y configuración de los módulos de membrana. Empezaron a desarrollarse otros materiales que ofrecían mayor resistencia química, como la polisulfona (PS). Nuevos módulos de membrana (tubulares y planos) empezaron a comercializarse ofreciendo mayores garantías sanitarias y mayor versatilidad en los procesos. Además de todo ello, en esta década empezó a tener éxito la elaboración de quesos de pasta blanda a partir de leche concentrada por UF [5].

En la década de los ochenta, el principal avance en la tecnología de membranas fue la incorporación a la industria de membranas inorgánicas (principalmente fabricadas con dióxido de titanio y zirconio), las cuales presentan mucha mayor resistencia química y térmica que las empleadas hasta ahora, las orgánicas. A finales de la década de los ochenta ya se empleaban en la industria láctea alrededor de 250.000 m² de área de membrana, aplicándose estas técnicas sobre todo para concentrar la leche y en la producción de leche no estandarizada [6].

Continuando en la década de los ochenta, el procesado de los concentrados de proteínas (tanto concentrar como separar proteínas procedentes del suero generado en la fabricación del queso) mediante UF alcanzó notables mejoras a escala industrial. Los concentrados de proteínas se empezaron a emplear en numerosas aplicaciones en la industria alimenticia debido a la alta calidad nutritiva que éstos poseen.

En este sentido, Kosaric et al. [7] desarrollaron nuevos usos para las proteínas procedentes del suero, como aditivos en panadería, en la producción de quesos suaves, en la producción de quesos cremosos y para enriquecer alimentos infantiles. Aplicaciones que adquirieron elevado interés debido a las excelentes cualidades de estas proteínas desde el punto de vista químico-alimentario.

Además, se empezaron a utilizar a escala industrial procesos de nanofiltración y diafiltración (DF) para transformar el suero ácido en suero dulce mediante ajustes de pH. Por ejemplo, Jeanet et al. [8] propusieron la

utilización de membranas de NF para la producción de suero lácteo en polvo desmineralizado (40-48% en peso), demostrando un ahorro energético del 44% respecto a técnicas como la ED o el intercambio iónico.

También en la década de los 80, alcanzó elevada importancia la obtención o aislamiento de proteínas específicas del suero como la β -lactoglobulina, que posee valiosas cualidades como ser buen gelificante, emulsificante y espumante; la lactoferrina y lactoperoxidasa con propiedades antibacterianas; la α -lactalbúmina de gran utilidad en la industria farmacéutica; y la β -caseína con poder emulsificante y espumante que generalmente es obtenida por depolimerización a baja temperatura y posterior MF [6]. Por ejemplo, Terre et al. [9] consiguieron la separación de la β -caseína de la leche mediante MF combinada con procesos fisicoquímicos (procesos térmicos de enfriamientos, ajustes del pH y adición de sales).

Numerosos desarrollos y avances tecnológicos tuvieron lugar en la década de los noventa. Para la minimización del ensuciamiento, módulos de membrana rotatorios y con sistemas de vibración fueron algunas de las novedades introducidas. Además, se introdujeron membranas con un mayor rango de porosidades así como membranas de intercambio iónico. Esta técnica combina la alta selectividad de un intercambiador iónico con la elevada productividad de un proceso de membranas.

Actualmente, la MF, UF, NF y OI están haciendo posible elaborar productos con propiedades únicas y a bajos costes de operación y energía. Debido al bajo coste de valorización del suero lácteo, al alto grado de calidad alimenticia y al aceptable sabor, se emplean en la producción de bebidas refrescantes, bebidas fermentadas, y alcohólicas, helados, confitería, productos farmacéuticos y producción de ácidos orgánicos y derivados de la lactosa, entre otros. Añadir, que con el empleo de las tecnologías de membrana, se consigue separar a costes relativamente bajos las proteínas y la lactosa, ampliando así los campos de aplicación del suero lácteo [10].

Numerosos estudios se han realizado en la última década sobre la aplicación de la UF a la industria láctea. La Tabla IV.1 muestra algunos ejemplos.

Tabla IV.1: Estudios sobre la aplicación de la UF en el procesamiento de productos lácteos.

Estudio	Temática
Muthukumaran et al. [11]	Aplicación de US al proceso de UF del suero lácteo consiguiendo aumentar entre 1,2 y 1,7 la densidad de flujo de permeado.
Butylina et al. [12]	Fraccionamiento de péptidos y proteínas mediante UF y NF del suero dulce demostrándose un proceso eficaz a valores de pH ácidos.
Narong et al. [13]	La UF del suero lácteo empleando membranas cerámicas alcanzó las densidades de flujo de permeado más altas a pH 6,2 y la mayor reducción de carbono orgánico total a pH 3.
Baldasso et al. [14]	Concentrado de proteínas (con valores superiores al 70% en peso) a partir de la UF y DF del suero lácteo.
Konrad et al. [15]	La UF (membrana de 30 kDa) del suero dulce tras un pretratamiento de centrifugación a pH menores a 3,9, a una presión transmembranal de 2 bar y a 50°C consiguió valores óptimos en cuanto a la densidad de flujo de permeado ($34 \pm 5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).
Koh et al. [16]	Se aplicaron US como pretratamiento a la UF del suero lácteo para evitar la agregación proteica y con ello disminuir el ensuciamiento. Se observó un menor ensuciamiento manteniendo las mismas cualidades en el permeado.

Debido al rápido ensuciamiento de las membranas y la consiguiente disminución del flujo de permeado, numerosos estudios se centran actualmente en la optimización de los procesos de limpieza de membranas empleadas en la industria láctea. En este sentido, estudiar y profundizar en la limpieza de las membranas adquiere elevada importancia y es objeto principal de estudio de la presente Tesis Doctoral.

Referente a la limpieza de membranas empleadas en la industria láctea, Popović et al. [17] estudiaron la limpieza de las membranas con aplicación de US. Demostraron que empleando como agentes de limpieza una mezcla de diferentes detergentes y aplicando US al proceso de limpieza, con una duración de 30 minutos, se consiguieron valores óptimos en cuando a la recuperación de la densidad de flujo de permeado (eficiencias de la limpieza superiores al 95%).

En este sentido, Muthukumaran et al. [18] también aplicaron US en la etapa de limpieza de membranas de UF empleadas en la industria láctea. Los resultados mostraron que la eficacia de la limpieza era independiente del tiempo de aplicación de los US pero sí aumentaba con el aumento de la potencia aplicada.

IV.3. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE PRODUCTOS LÁCTEOS

Según datos de la FAOSTAT [19] de 2012, en las últimas 3 décadas, la producción de leche a nivel mundial ha aumentado en más del 50%, pasando de 482 millones de Tn en 1982 a 754 millones de Tn en 2012. La India es el país mayor productor de leche (englobando el 16% del total a nivel mundial), seguido de Estados Unidos, China, Pakistán y Brasil.

En España, el sector lácteo es un sector estratégico, tanto por representar un alto porcentaje en la facturación total de la industria

alimentaria como por jugar un papel fundamental en la creación de empleo.

Las actividades de mayor consumo en España quedan reflejadas en la Figura IV.1. Según el Real Decreto 1679/1994, se entiende por productos lácteos “aquellos productos derivados exclusivamente de la leche, teniendo en cuenta que se pueden añadir sustancias necesarias para su elaboración siempre y cuando estas sustancias no se utilicen para sustituir total o parcialmente alguno de los componentes de la leche”.

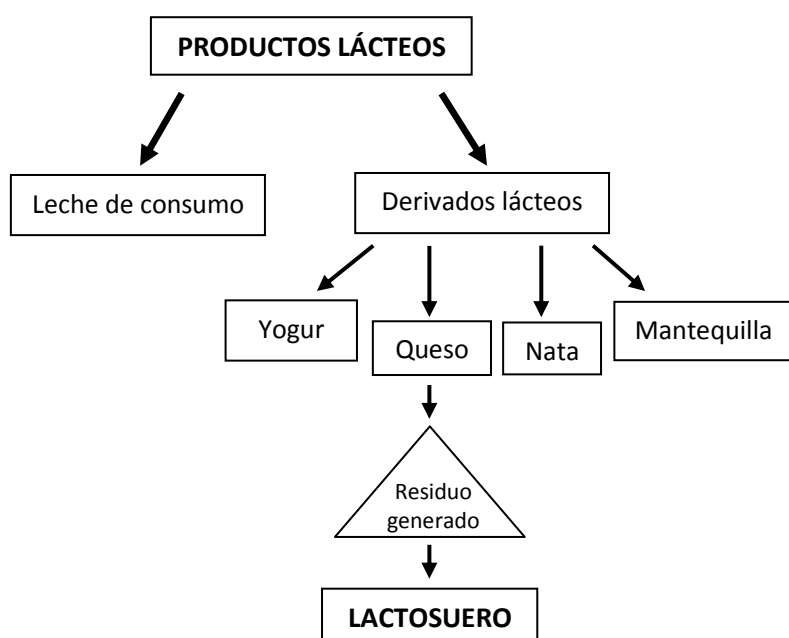


Figura IV.1: Productos lácteos de mayor consumo en España.

Las cualidades nutritivas y la imagen de salubridad han convertido a los productos lácteos en el segundo de los alimentos más adquiridos por los consumidores, sólo por detrás de la carne. Según el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en el año 2012, en España, la producción total de productos lácteos fue de 5.403 miles de Tn y el

porcentaje de producción de cada producto queda representado en la Figura IV.2. En el sub-grupo de otros productos, quedan englobados: los postres lácteos, batidos, queso fundido, productos en polvo y leche concentrada.

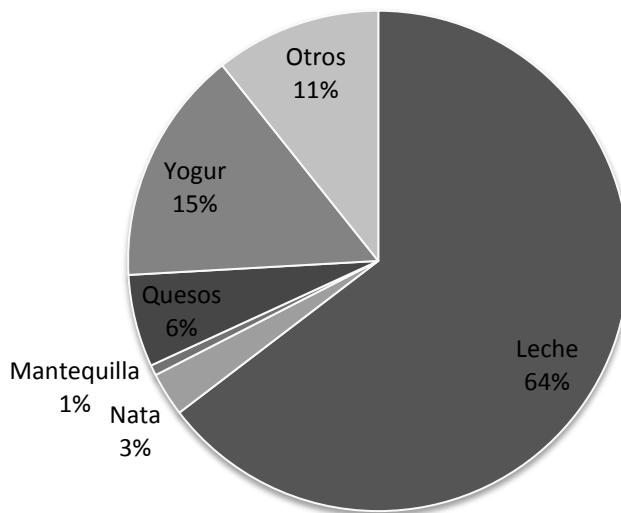


Figura IV.2: Distribución porcentual de la producción de productos lácteos en España en 2012. Fuente MAAM.

Uno de los productos lácteos de mayor consumo y por tanto más demandado industrialmente es el queso. Aproximadamente el 85% del total de la leche utilizada en la elaboración del queso se elimina como suero lácteo, el cual, es el efluente más contaminante de los generados en la producción de queso. El suero lácteo posee una elevada carga orgánica (DQO entre 50 y 100 kg/m⁻³) y un alto poder contaminante [20]. Por ello, adquiere elevada importancia la revalorización o reutilización del mismo. A pesar de la utilización del suero lácteo para alimentación animal o como aditivo en procesos industriales, se ha demostrado que una importante porción de este residuo es descartada como efluente generando graves problemas ambientales [21].

En España, la producción de queso en los últimos años queda reflejada en la Figura IV.3. La mayor parte del suero lácteo comercial se obtiene a partir de la producción de quesos elaborados con leche de vaca, cabra y oveja, ya que son los tres tipos de leche con mayor consumo y producción a nivel mundial (83,3, 1,1 y 2,2%, respectivamente) [19].

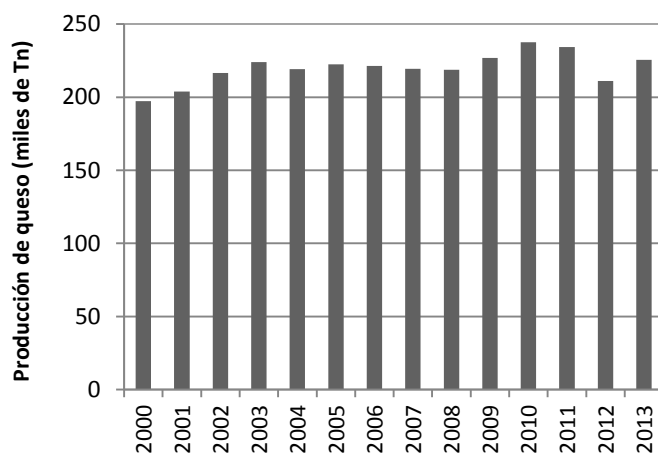


Figura IV.3: Producción de queso en España [19].

IV.4. ORIGEN Y COMPOSICIÓN DEL SUERO LÁCTEO

El suero lácteo es un sub-producto generado a partir de la fabricación del queso. Los mayores productores de queso y, en consecuencia, de suero lácteo son Estados Unidos, Francia, Alemania e Italia. La Figura IV.4 muestra la distribución porcentual a nivel mundial en cuanto a la producción de queso.

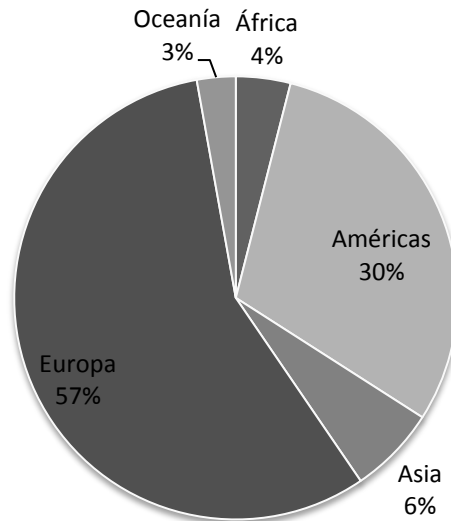


Figura IV.4: Distribución porcentual de la producción mundial de queso desde el año 2000 hasta el 2013 [19].

La Figura IV.5 muestra un esquema del proceso de fabricación del queso y señala aquellas etapas donde se genera el suero lácteo como residuo. Las etapas más destacadas en la fabricación del queso se describen seguidamente:

- **Pasteurización.** Se realiza para eliminar del queso las bacterias patógenas.
- **Coagulación.** Se basa en provocar la alteración de la caseína y su precipitación, originando una masa gelatinosa que engloba a todos los componentes de la leche. Posteriormente, se corta la cuajada en cubos de tamaño variable para favorecer el desuerado.
- **Maduración.** La actividad enzimática del cuajo y de los microorganismos originales de la leche o añadidos durante el proceso de fabricación en determinadas condiciones de humedad y temperatura, actúan sobre proteínas y lípidos, originando con el tiempo el aroma, sabor y textura característicos de los quesos.

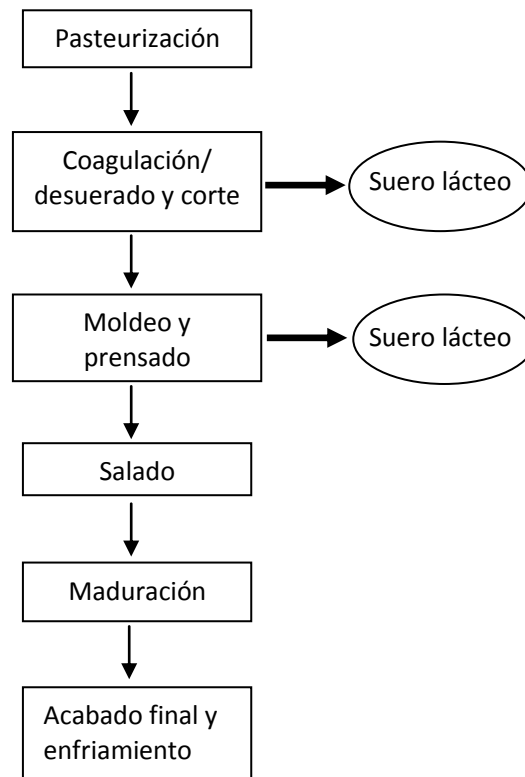


Figura IV.5: Etapas de producción del queso.

El suero lácteo es un líquido que se produce tras la coagulación de la leche en el proceso de fabricación del queso y de la caseína. Es un líquido de aspecto verdoso, que contiene todos los sólidos de la leche excepto la caseína (fracción proteica), así como una determinada cantidad de materia grasa retenida en la estructura caseínica en el momento de la coagulación.

Para la producción de 1 kg de queso son necesarios 10 L de leche y se originan 9 kg de suero lácteo o lactosuero [20]. Así pues, la producción mundial de suero lácteo está en torno a 130 millones de Tn anuales y en España, está en torno a los 2 millones de Tn [19,22] .

El suero que se genera en la elaboración de quesos tiene una elevada carga orgánica, con una DBO_5 (Demanda Biológica de Oxígeno) en torno a $45.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Está formado principalmente por proteínas (en torno al 12%) y lactosa (en torno a 68%). Además, contiene azúcares, vitaminas, sales minerales y trazas de materia grasa [23].

Se distinguen principalmente dos tipos de suero lácteo líquido (Tabla IV.2) en función del tipo de coagulación a partir del cual se elabora el queso [24]:

- Suero lácteo dulce o al cuajo. Se genera cuando la coagulación láctea se lleva a cabo utilizando enzimas del tipo *cuajo* a valores de pH en torno a 5,6. La precipitación de las proteínas se produce por hidrólisis específica de la caseína. El suero dulce es el más empleado por la industria y tiene una composición química más estable, lo que permite estimar los valores medios de composición.
- Suero lácteo ácido. Es generado cuando se produce una coagulación ácida o láctica de la caseína, presentando un pH próximo a 4,5. La caseína alcanza el punto isoeléctrico anulando las cargas eléctricas que las mantienen separadas por las fuerzas de repulsión que generan, impidiendo la floculación. El proceso conduce a una total desmineralización de la micela y la destrucción de la estructura micelar. Es un suero muy mineralizado ya que contiene más del 80% de los minerales de la leche originaria.

Tabla IV.2: Composición del suero lácteo [25].

Componente	Composición (%)	
	Suero dulce	Suero ácido
Sólidos totales	6,4	6,5
Agua	93,6	93,5
Grasa	0,05	0,04
Proteína	0,55	0,55
NNP	0,18	0,18
Lactosa	4,8	4,9
Ceniza (sales minerales)	0,5	0,8
Calcio	0,043	0,12
Fósforo	0,04	0,065
Sodio	0,05	0,05
Potasio	0,16	0,16
Cloruro	0,11	0,11
Ácido láctico	0,05	0,4

El suero lácteo como ya se ha detallado anteriormente (Tabla IV.2) está compuesto de un alto porcentaje de nutrientes, entre los cuales destacan la lactosa y las proteínas. La lactosa (engloba hasta un 75% de los sólidos totales del suero lácteo) es un buen sustituto para el azúcar en los alimentos dietéticos y es de gran utilidad en la industria farmacéutica.

En cuanto a las proteínas presentes en el suero lácteo (Tabla IV.3), éstas tienen varias características funcionales en soluciones acuosas, como la solubilidad, emulsificación y congelación. Ello posibilita su utilización en distintas aplicaciones de la industria alimentaria. Las dos proteínas presentes en el suero lácteo con mayor abundancia son la β -lactoglobulina y α -lactoalbúmina (constituyendo aproximadamente el 70% del contenido total de proteínas del suero lácteo) y aportan propiedades hidratantes, gelificantes, emulsionantes y espumantes. Además, el suero lácteo está formado por otras proteínas pero en menos cantidad, como la inmunoglobulina, lactoferrina, seroalbúmina bovina, enzimas y productos

de proteólisis de β -caseína (fracción proteasa-peptona) [21,26]. En la Tabla IV.3 queda resumida la composición de la fracción proteica del suero lácteo.

Tabla IV.3: Fracción proteica del suero lácteo [27].

Proteína	Porcentaje (% p/p)	Peso molecular (kg·mol)
β -lactoglobulina	54	18,3
α -lactoalbúmina	21	14,2
inmunoglobulina	13	180
lactoferrina	3	78
seroalbúmina bovina	5	69
otras (proteasas, peptonas, enzimas)	< 4	-

Seguidamente se describen las proteínas más importantes de las que está formado el suero lácteo [28]:

- β -lactoglobulina. Proteína de tipo albúmina, de gran solubilidad, relativo bajo peso molecular, movilidad electroforética y de naturaleza holoproteica. El peso molecular de un monómero alcanza los 18.360 Da. Además, es la proteína del suero lácteo que se encuentra en mayor proporción y precipita en presencia de sulfato de magnesio o de amonio en medio saturado. Está formada por una sola cadena peptídica de 162 restos de aminoácidos que se repliega sobre si misma debido a la acción de dos enlaces S-S formando la estructura terciaria de la proteína.

- α -lactoalbúmina. También es un tipo de proteína del tipo albúmina y presente en la leche de todos los mamíferos, lo que la convierte en característica del suero lácteo. Tiene un peso molecular alrededor de 14.200 Da.

- Inmunoglobulina. Son las moléculas de mayor tamaño (alrededor de 180.000 Da) presentes en el suero lácteo y se caracterizan por transmitir

inmunidad y por ser las más sensibles a la desnaturalización por temperatura.

- Seroalbúmina. Tiene un peso molecular de 69.000 Da y está formada por una única cadena peptídica con varios repliegues que se estabilizan por puentes disulfuro.
- Lactoferrina. Es una proteína globular con un peso molecular de (78.000 Da) y pertenece a la familia de las transferrinas.

Aproximadamente hasta la década de los años 60, la mayoría de las industrias productoras de queso vertían sus efluentes directamente a ríos, lagos u océanos sin ningún tipo de pre-tratamiento. Otras soluciones que se empleaban y no resultaban tan graves desde el punto de vista medioambiental era utilizar el suero lácteo para alimentación animal o diluirlo con aguas residuales urbanas con menor carga orgánica. No obstante, estas medidas no eran viables medioambientalmente y el conocimiento de su composición (Tabla IV.2), hizo que apareciesen numerosas técnicas orientadas hacia su reutilización y aprovechamiento.

Diferentes tratamientos empezaron a desarrollarse tanto para disminuir la carga contaminante del suero lácteo como para revalorizarlo y recuperar compuestos de gran valía presentes en el suero lácteo como son las proteínas o la lactosa. Las principales opciones planteadas son los tratamientos biológicos y los tratamientos fisicoquímicos como la precipitación térmica e isoelectrica, los procesos de coagulación-floculación o los procesos de separación por membrana [20].

IV.5. APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DEL SUERO LÁCTEO

El aprovechamiento del suero lácteo engloba dos campos de aplicación: el aprovechamiento del suero no procesado para consumo animal o la transformación industrial aplicada en la industria alimenticia.

La obtención de las especies contenidas en el suero lácteo resulta la opción más interesante para su aprovechamiento. A partir del suero lácteo se obtiene el concentrado de proteínas del suero lácteo (suero lácteo en polvo) mediante técnicas de membrana, resultando ser una de las técnicas de revalorización del suero lácteo más relevantes en la actualidad. Un 50% del total del suero lácteo producido en Europa se utiliza para obtener el suero lácteo en polvo, lactosa y otros productos útiles para la alimentación humana y animal.

El uso del suero lácteo en polvo y de sus hidrolizados enzimáticos para la alimentación humana ofrece numerosas ventajas:

- Aporte de propiedades nutritivas y funcionales proporcionadas por las proteínas del suero lácteo.
- Posibilidad de sustitución a otras proteínas más caras.
- Reducción de volúmenes de residuos generados.
- Posibilidad de obtención de lactosa (de gran utilidad en la industria farmacéutica).

Los productos más importantes obtenidos industrialmente a partir del suero lácteo son:

- Suero lácteo concentrado en polvo. Se obtiene preconcentrando el suero lácteo hasta 40-70% de sólidos totales y posterior secado por pulverización o por tambor rotatorio hasta alcanzar los 95% de sólidos totales. Industrialmente se usa en la fabricación de helados y postres congelados, en panadería y confitería, bebidas (en 80-90% de los casos

se emplea el suero lácteo ácido), productos cárnicos y para alimentación animal.

- Suero lácteo fermentado. Se obtiene separando el cuajo de la leche del suero y fermentando éste último. El líquido resultante es de sabor parecido al vinagre, rico en bacterias anaerobias y ácido láctico. Permite obtener ácidos orgánicos, disolventes, proteínas microbianas, enzimas, estabilizantes, antibióticos y energía.
- Suero lácteo parcialmente delactosado. Contiene en torno al 16% de proteínas, 43% de lactosa y 28% de minerales y se emplea para sustituir parcialmente a la leche en polvo en la fabricación de queso y a la carne en la fabricación de salchichas.
- Suero lácteo desmineralizado. Por medio de la desmineralización del suero se pueden abrir varios campos de aplicación del mismo, como el empleo en la fabricación de helados de crema, alimentos infantiles y productos de panificación.
- Suero lácteo desproteinizado. Se produce bien ultrafiltrando el suero lácteo o bien calentando a 80°C para provocar la desnaturalización de las proteínas seguida de acidificación y separación de los coágulos por decantación, filtración o centrifugación. Se utiliza para la obtención de lactosa, hidrolizados de lactosa, productos de fermentación de la lactosa (como el etanol) y para alimentación de animales.

Finalmente, añadir que el 50% del suero lácteo generado es tratado y transformado para recuperar los componentes valorizables, de los cuales el 45% es usado directamente en forma líquida, el 30% en polvo, el 15% como lactosa y subproductos y el resto como concentrado de proteínas [29].

IV.6. TÉCNICAS INDUSTRIALES PARA UTILIZACIÓN DEL SUERO LÁCTEO

El fraccionamiento del suero lácteo ofrece una gran posibilidad comercial en la fabricación de productos alimenticios. Se trata de aumentar o reducir el contenido en minerales del suero lácteo según sean los requerimientos del producto a obtener. Por ello, actualmente se encuentran en desarrollo nuevos procesos para la obtención de alimentos y productos con un elevado valor nutricional.

Seguidamente se describen las técnicas industriales más importantes para el aprovechamiento del suero lácteo.

IV.6.1. Pretratamiento del suero lácteo

La primera etapa antes de cualquier tipo de procesado es el pretratamiento, importante para obtener un producto uniforme y estable para poder ser empleado como materia prima en posteriores tratamientos. Las principales etapas del pretratamiento se describen seguidamente:

- Clarificación. Separa los finos de cuajada presentes en el suero lácteo mediante sedimentación, filtración o centrifugación.
- Separación de la materia grasa. El suero lácteo tiene una cantidad de materia grasa que oscila entre 0,5-1,0%. Para mantener un sabor estable la materia grasa se elimina por centrifugación.
- Pasteurización. Se realiza para asegurar la calidad microbiológica del suero lácteo y su estabilidad durante el almacenamiento.

IV.6.2. Desmineralización del suero lácteo

La leche de vaca (que es la empleada en la mayoría de los casos) contiene una elevada cantidad de minerales que pasan al suero lácteo y reducen notablemente su campo de aplicación. Tradicionalmente la desmineralización del suero lácteo se realizaba principalmente por electrodiálisis o intercambio iónico. Dichas técnicas aumentan o reducen el contenido en minerales del suero lácteo según sean los requisitos del producto a obtener. La desmineralización es imprescindible, en los siguientes procesos de tratamiento del suero lácteo:

- Obtención de lactosa. Se favorece la cristalización, el rendimiento y la pureza del producto.
- Obtención de suero lácteo en polvo delactosado y desmineralizado.
- Mejora del rendimiento en los procesos de ultrafiltración de suero lácteo.
- El suero lácteo desmineralizado sustituye a la leche desnatada en la elaboración de helados.
- Favorece la hidrólisis de la lactosa.
- Favorece la fermentación en la producción de bebidas alcohólicas a partir de suero lácteo.
- En la fabricación de productos infantiles. La desmineralización del suero lácteo tiene su principal aplicación en este campo, ya que permite obtener un producto de concentración lo más próxima posible a la leche materna.

IV.6.3. Producción de lactosa

La producción de lactosa es otra de las aplicaciones de interés del suero lácteo. Los métodos utilizados normalmente para la obtención de lactosa son la cristalización de disoluciones sobresaturadas, la precipitación por agentes alcalinos y la precipitación por la acción de disolventes.

Los usos de la lactosa más importantes se detallan a continuación:

- En la producción de lechas maternizadas, donde se eleva en contenido en lactosa hasta igualar el contenido en lactosa de la leche humana.
- En la industria farmacéutica para la preparación de pastillas y antibióticos.
- Como complemento alimenticio en la producción de sopas, salsas, chocolates, etc.

Finalmente, la Figura IV.6 muestra un esquema de las principales técnicas industriales para el aprovechamiento del suero lácteo.

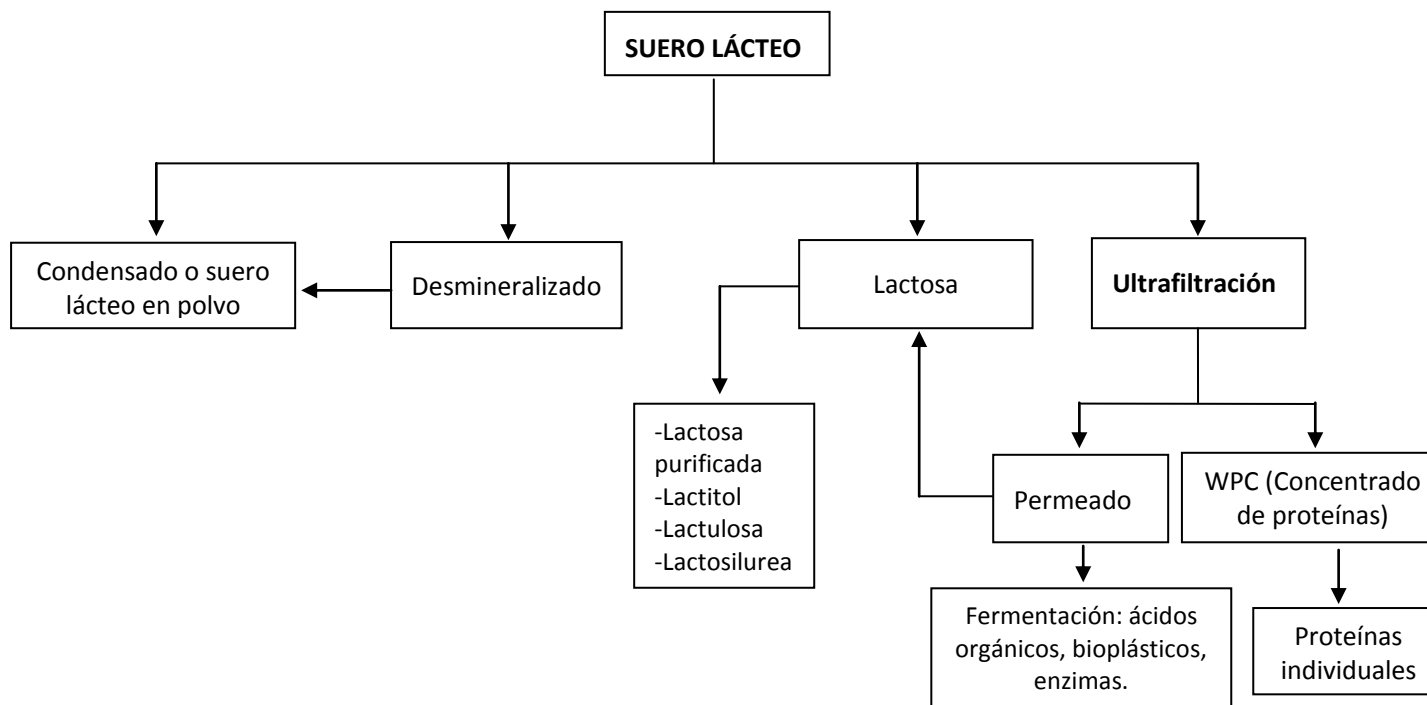


Figura IV.6: Usos del suero lácteo.

IV.7. ULTRAFILTRACIÓN DEL SUERO LÁCTEO

Las técnicas de membrana se utilizan ampliamente en la industria láctea, por ejemplo, en la mejora de las características de la leche durante la elaboración de productos lácteos, en la separación de grasa y de lactosa o en el tratamiento del suero lácteo. La MF, UF, NF, OI, la diálisis y la ED son utilizadas dependiendo del producto final requerido [30].

IV.7.1. UF frente a los procesos tradicionales

Las diferentes proteínas del suero lácteo tradicionalmente se separaban mediante técnicas de precipitación a partir de tratamientos térmicos. Sin embargo, estos procesos ofrecen una desventaja, las elevadas temperaturas requeridas (alrededor de 70°C) hace que las proteínas puedan presentar cambios en su estructura secundaria y terciaria, llegando a desnaturalizarse y agregarse perdiendo las propiedades funcionales y nutricionales que presentan. Además, otra desventaja de los tratamientos térmicos es que requieren un elevado consumo de energía. Es por ello que en los últimos años está adquiriendo elevada importancia el uso de procesos de separación por membranas, concretamente mediante membranas de UF [14].

El empleo de las técnicas de separación por membranas en la industria láctea ofrece ventajas respecto a otros métodos de separación convencionales como: mejorar la calidad nutricional, bacteriológica y funcional de los productos, reducción de los costes de producción, aumento de rendimientos, automatización de procesos, posibilidad de nuevos productos y menores problemas medioambientales. Las proteínas obtenidas mediante técnicas de membrana o intercambio iónico presentan buenas propiedades funcionales, de solubilidad, para la formación de emulsiones y gelificación.

Aunque existen diversos procesos industriales para obtener el concentrado de proteínas (coagulación por calor, ED, filtración en fase gel y precipitación con polifosfatos) se explicará con mayor detalle la técnica de UF, por ser la más empleada y porque además es la técnica estudiada en el presente trabajo.

IV.7.2. Proceso de UF del suero lácteo

El desarrollo de la tecnología de membranas de UF en los últimos años ha incrementado la obtención de concentrados de proteínas del suero lácteo. La UF en la industria láctea fundamentalmente se usa para concentrar y posteriormente secar las proteínas del suero lácteo obteniendo el concentrado de proteínas y para elaborar concentrados de leche descremada. Éstos últimos se utilizan en el procesamiento del queso con la finalidad de estandarizar el nivel de proteína y obtener rendimientos más altos. Además, las propiedades físico-químicas y las cualidades nutritivas de las proteínas del suero lácteo, las han convertido en el sub-producto más valioso del mismo.

La técnica de UF (con un tamaño de poro empleado normalmente entre 10 y 30 kDa) permite intervenir sobre la composición de la materia prima láctea incrementando el valor nutricional debido al aumento en el contenido proteico. La separación por flujo tangencial a través de la membrana de UF micro porosa permite la separación de forma selectiva de los diferentes componentes del suero lácteo. Se obtienen dos fracciones, una es rechazada y contiene las macromoléculas concentradas (concentrado de proteínas) y otra es la corriente permeado, que es la fracción de menor peso molecular y donde quedan retenidas la lactosa, sales minerales y polipéptidos de cadena corta [31].

En la recuperación de proteínas a partir del suero lácteo mediante UF se obtienen dos corrientes [32]:

- Concentrado de proteínas (*Whey Protein Concentrate*, WPC). Mediante la UF se puede alcanzar una composición en proteína en base seca de hasta el 70%, pero si se aplica una posterior DF, dicho porcentaje se puede aumentar hasta el 90%. Tras un secado posterior, el producto final se obtiene en forma de polvo. Este producto contiene principalmente α -lactoglobulina, β -lactoglobulina y lactoalbúminas (proteínas del suero lácteo) y tiene gran aceptación en la industria alimenticia y farmacéutica.
- El permeado tras un proceso de UF del suero lácteo se compone de lactosa y sales minerales. Dicho permeado es rico en lactosa (es decir, galactosa más glucosa) que al dividirse con la enzima lactasa permite que se asimile más rápidamente por el cuerpo humano. Si posteriormente dicha corriente de permeado se somete a un proceso de OI se obtiene un concentrado en lactosa que puede ser empleado para la elaboración de lactosa en polvo. Este producto, tiene numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica y alimenticia. Se emplea principalmente para estandarizar la leche (ya que es un producto que proviene de la misma) y para la elaboración de batidos y bebidas isotónicas.

La Figura IV.7 muestra un esquema del proceso de UF del suero lácteo.

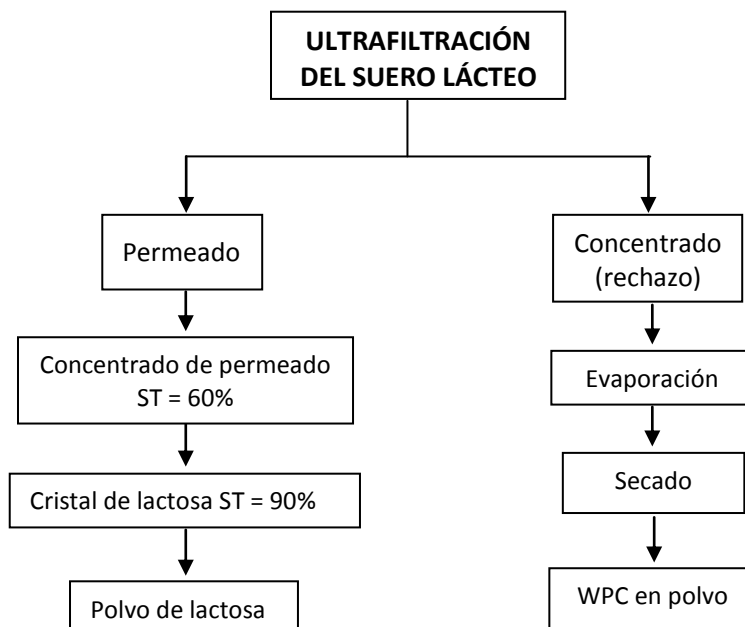


Figura IV.7: Ultrafiltración del suero lácteo.

La concentración obtenida en un proceso de UF queda definida por el factor de concentración volumétrico (FCV), que marca el número de veces que el volumen inicial de alimento ha sido reducido. Sin embargo, la elevada relación lactosa/proteínas existente en el suero lácteo hace que sea difícil alcanzar concentrados proteicos superiores al 60% en proteínas utilizando esta técnica. Si se quiere un contenido en proteínas superior se emplea la técnica de diafiltración. En esta técnica se adiciona agua al alimento con el fin de facilitar el permeado de lactosa y minerales a través de la membrana. Además, reduce los problemas asociados con las altas concentraciones de los productos retenidos, generando una alta purificación y elevados rendimientos [14].

Los parámetros que intervienen en el proceso de UF para la concentración de suero lácteo son la velocidad tangencial, la temperatura, la presión, el pH y la fuerza iónica del medio. Antes de realizar la UF del suero lácteo es recomendable pre-acondicionar la muestra, de forma que se hayan reducido los finos de la caseína y las sustancias grasas. Si es necesario se aplica un proceso de MF antes de la propia UF (permitiendo eliminar al máximo las sustancias grasas presentes en forma de microagregaciones de manera que no perjudiquen el proceso de UF posterior). También se aplica una pasteurización como pretratamiento para así asegurar la inactivación de los microorganismos y enzimas que provienen de la fabricación del queso.

Una vez realizada la UF, los concentrados proteicos se llevan a un atomizador. Previamente puede ser concentrado todavía más por evaporación para de este modo reducir los costes de eliminación del agua. Si se emplean evaporadores de alto vacío, reducida temperatura de ebullición y de tipo de película descendente permiten que el concentrado de proteínas de 35, 60 y 80% sean concentrados evitando la desnaturalización, coagulación y desnaturalización de las proteínas. Actualmente, se han introducido mejoras en los procesos de UF (como nuevas membranas de arrollamiento en espiral o de fibras huecas) que permiten obtener concentrados con alto contenido en sólidos que evitan la necesidad de una evaporación previa.

La etapa de secado se realiza por atomización (secado spray). Esta técnica es muy empleada en la industria alimenticia ya que mantiene las propiedades físico-químicas de los productos. El proceso consta en pulverizar el fluido dentro de una cámara sometida a una corriente controlada de aire caliente. Este fluido es atomizado en microgotas individuales mediante un disco rotativo aumentando así el área de la superficie de contacto del producto pulverizado y provocando la vaporización rápida del solvente del producto. Ello consigue la formación de frigorías en el centro de cada microgota donde se encuentra el sólido, que

seca suavemente sin gran choque térmico, transformándose en polvo y terminando así el proceso de secado.

IV.7.2.1. Ensuciamiento de la membrana

El principal inconveniente en un proceso de UF es el ensuciamiento de las membranas. El ensuciamiento de las membranas durante el proceso de UF del suero lácteo principalmente proviene de la adsorción de las proteínas que componen el suero lácteo sobre la superficie de la membrana. Dicha adsorción implica una reducción del flujo de permeado y con ello una notable disminución en el rendimiento del proceso.

Los principales componentes del ensuciamiento durante la UF del suero lácteo son las proteínas y los iones, mayoritariamente calcio y fósforo. Las proteínas son problemáticas desde el punto de vista del ensuciamiento de la membrana porque rápidamente se adsorben sobre la membrana y en las paredes de los poros. Para intentar minimizar el ensuciamiento a menudo se realizan pretratamientos del suero lácteo, como intercambio iónico para sustituir el Ca^{+2} por Na^{+} , tratamiento térmico y reajustes de pH hasta 5,7 [33].

Los mecanismos fundamentales envueltos en el ensuciamiento de las membranas por proteínas se resumen seguidamente [2]:

- Formación de la capa límite debido a la polarización por concentración.
- Adsorción de las proteínas sobre la superficie de la membrana o en el interior de los poros.
- Deposición y bloqueo de los poros de la membrana tras posibles formaciones de agregados de proteínas debido a la desnaturalización de éstas.

Numerosos estudios se han realizado para intentar caracterizar el ensuciamiento de las membranas durante el procesado de proteínas y para intentar minimizar este fenómeno. De esta forma, la modificación de la

superficie de la membrana, aumentando el carácter hidrofílico de ésta, puede disminuir la adsorción de proteínas sobre la membrana tal y como han demostrado diversos autores [34–36].

Por ejemplo, Shen et al. [34] fabricaron membranas híbridas (orgánicas e inorgánicas) mediante polimerización en microemulsión y utilizando metacrilato de metilo como dispersante. Los resultados mostraron que dichas membranas eran más resistentes a la adsorción de BSA en comparación con las membranas no modificadas.

Además, Shen et al. [37] estudiaron el comportamiento al ensuciamiento con BSA de membranas de polivinilideno de fluoruro (PVDF) modificadas con un recubrimiento de diferentes polímeros hidrofílicos. Tras analizar los resultados, demostraron que las membranas modificadas no experimentaron ensuciamientos severos. Por contra, las membranas no modificadas sí obtuvieron graves problemas de ensuciamiento.

IV.8. BIBLIOGRAFÍA

[1] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector lácteo, 2005.

[2] A. Saxena, B.P. Tripathi, M. Kumar, V.K. Shahi, Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview., *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 1–22.

[3] Y. Pouliot, Membrane processes in dairy technology—From a simple idea to worldwide panacea, *Int. Dairy J.* 18 (2008) 735–740.

[4] J.L. Maubois, A. Pierre, J. Fauquant, M. Piot, Industrial fractionation of main whey proteins, *Ind. Dairy Fed.* 212 (1987) 154–159.

[5] J.L. Maubois, G. Mocquot, L. Vassal, A method for processing milk and dairy products, French Patent Nº 2 052 121 (1969).

[6] M. Mahaut, Aplicaciones de la ósmosis inversa, ultrafiltración y microfiltración en la industria láctea, *Revista Argentina de Lactología*, 6 (1992) 19–44.

[7] N. Kosaric, Cheese whey and its utilization, *Biotechnol. Waste Treat.* 5 (1982) 23–32.

[8] R. Jeanet, P. Schuck, M.H. Famelart, J.L. Maubois, Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées, *Le Lait.* 76 (1996) 283–301.

[9] E. Terre, J.L. Maubois, G. Brule, A. Pierre, Procédé d'obtention d'une matière enrichie en caséine bêta, appareillage pour la mise en oeuvre du ce procédé, et application des produits obtenus par ce procédé comme aliments, compléments alimentaires ou additifs, en industrie alimentaire et pharmaceutique ou dans la préparation de peptides à activité physiologique. Brevent français Nº 2 592 769 (1987).

[10] A. A. Koutinas, H. Papapostolou, D. Dimitrellou, N. Kopsahelis, E. Katechaki, A. Bekatorou, L.A. Bosnea, Whey valorisation: a complete and novel technology development for dairy industry starter culture production., *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3734–3739.

[11] S. Muthukumar, S. Kentish, M. Ashokkumar, G. Stevens, Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 258 (2005) 106–114.

[12] S. Butylina, S. Luque, M. Nyström, Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 418–426.

[13] P. Narong, A.E. James, Efficiency of ultrafiltration in the separation of whey suspensions using a tubular zirconia membrane, *Desalination*. 219 (2008) 348–357.

[14] C. Baldasso, T.C. Barros, I.C. Tessaro, Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration, *Desalination*. 278 (2011) 381–386.

[15] G. Konrad, T. Kleinschmidt, W. Faber, Ultrafiltration flux of acid whey obtained by lactic acid fermentation, *Int. Dairy J.* 22 (2012) 73–77.

[16] L.L. A. Koh, H.T.H. Nguyen, J. Chandrapala, B. Zisu, M. Ashokkumar, S.E. Kentish, The use of ultrasonic feed pre-treatment to reduce membrane fouling in whey ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 453 (2014) 230–239.

[17] S. Popović, M. Djurić, S. Milanović, M.N. Tekić, N. Lukić, Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 101 (2010) 296–302.

[18] S. Muthukumar, K. Yang, a Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, F. Grieser, The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.

[19] Organización para las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura <<http://www.faostat.fao.org/>> [Consulta 2 diciembre 2014].

[20] A.R. Prazeres, F. Carvalho, J. Rivas, Cheese whey management: a review., *J. Environ. Manage.* 110 (2012) 48–68.

[21] M. Aider, D. de Halleux, I. Melnikova, Skim acidic milk whey cryoconcentration and assessment of its functional properties: Impact of processing conditions, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 10 (2009) 334–341.

[22] Hadiyanto, D. Ariyanti, A.P. Aini, D.S. Pinundi, Optimization of Ethanol Production from Whey Through Fed-batch Fermentation Using *Kluyveromyces Marxianus*, *Energy Procedia*. 47 (2014) 108–112.

[23] Condorchem <<http://www.condorchem.com/>> [Consulta 2 febrero 2015].

[24] B. Cuartas Uribe, Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, 2005.

[25] G. Bylund, Manual de industrias lácteas, Tecknotext AB, Suecia, 1996.

[26] S. Bhattacharjee, C. Bhattacharjee, S. Datta, Studies on the fractionation of β -lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography, *J. Memb. Sci.* 275 (2006) 141–150.

[27] P.J.B. Edwards, G.B. Jameson, “Chapter 7: Structure and stability of whey proteins” Centre for Structural Biology, Institute of Fundamental Sciences, Massey University, Palmerston North, New Zealand. Second Edition, Elsevier, London, 2014.

[28] L.F Riquelme, Desarrollo por ultrafiltración de un concentrado proteico a partir de lactosuero (Trabajo Fin de Grado), Universidad Nacional de Colombia, 2010.

[29] P. Panesar, J. Kennedy, D. Gandhi, K. Bunko, Bioutilisation of whey for lactic acid production, *Food Chem.* 105 (2007) 1–14.

[30] L.A. Recinos Rivas, O.A. Saz Guerrero, Caracterización del suero lacteo y diagnostico de alternativas de sus usos potenciales en El Salvador, (Trabajo Fin de Grado), Universidad de El Salvador, 2006.

[31] M. González Cáceres, Aplicaciones de la tecnología de Ultrafiltración en la elaboración industrial del queso, *Mundo Pecuario*, VII, Nº3, 104-115, 2011.

[32] O.E. Pérez, C. Carrera Sánchez, A.M.R. Pilosof, J.M. Rodríguez Patino, Impact of hydroxypropylmethylcellulose on whey protein concentrate spread film at the air – water interface: Structural and surface

dilatational characteristics, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 465 (2015) 1–10.

[33] G. Gsan, G. Daufin, U. Merin, Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, *J. Memb. Sci.* 104 (1995) 271–281.

[34] J. Shen, X. Zheng, H. Ruan, L. Wu, J. Qiu, C. Gao, Synthesis of AgCl/PMMA hybrid membranes and their sorption performance of cyclohexane/cyclohexene, *J. Memb. Sci.* 304 (2007) 118–124.

[35] J. Surh, L.S. Ward, D.J. McClements, Ability of conventional and nutritionally-modified whey protein concentrates to stabilize oil-in-water emulsions, *Food Res. Int.* 39 (2006) 761–771.

[36] S.T. Kelly, A.L. Zydney, Protein fouling during microfiltration: comparative behavior of different model proteins, *Biotechnol. Bioeng.* 55 (1997) 91–100.

[37] J. Wei, G.S. Helm, N. Corner-Walker, X. Hou, Characterization of a non-fouling ultrafiltration membrane, *Desalination.* 192 (2006) 252–261.

CAPÍTULO V

LIMPIEZA DE MEMBRANAS

V. LIMPIEZA DE MEMBRANAS

V.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado anteriormente, el principal inconveniente que presentan los procesos de separación con membranas es el ensuciamiento de las mismas. Por ello, es necesario detener el proceso y llevar a cabo una limpieza. En ocasiones, la limpieza de membranas es una operación de extrema importancia para mantener su permeabilidad, su selectividad y la calidad final de los productos. Si la limpieza se lleva a cabo en condiciones óptimas, se reducirán los costes y se aumentará la eficacia del proceso [1].

La frecuencia de las limpiezas y sustitución de las membranas depende del grado de ensuciamiento de las membranas, con las repercusiones económicas y de tiempo que ello implica. En función de la naturaleza y estructura de las sustancias que constituyen el ensuciamiento de la membrana se escogen los agentes y las condiciones de limpieza más eficaces. También se debe tener en cuenta las limitaciones que puede presentar una membrana (en función de su naturaleza química) y las posibles limitaciones relativas a las condiciones de operación (temperatura, presión, velocidad, pH, fuerza iónica, etc.).

La operación de limpieza se define como una etapa en la cual la membrana es liberada de todas las sustancias (depósitos y microorganismos que se encuentran sobre su superficie y en el interior de sus poros) que no forman parte integral de la misma. Con ello se consigue recuperar tanto la densidad de flujo de permeado (permeabilidad de la membrana) como la calidad del producto obtenido (selectividad de la membrana) [2].

Existen diversos tipos de tratamientos de limpieza para minimizar o eliminar el ensuciamiento de la membrana y éstos se dividen en función de su naturaleza, en físicos y químicos.

V.2. MÉTODOS QUÍMICOS

Los métodos químicos emplean reactivos químicos como agentes de limpieza. Son métodos sencillos, con elevada eficacia y los más utilizados a nivel industrial [3].

Se basan en una reacción química entre el agente de limpieza y las moléculas de la capa de ensuciamiento. Dicha reacción debilita las fuerzas de cohesión entre las moléculas de suciedad y las fuerzas de adhesión entre las partículas y la superficie de la membrana. Entre las reacciones químicas más comunes destaca la reacción de hidrólisis, de peptización, de saponificación y de solubilización. La Figura V.1 muestra un esquema de las principales fuerzas que interactúan en el fenómeno de ensuciamiento y limpieza de una membrana.

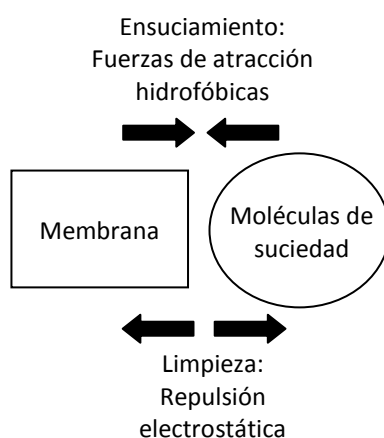


Figura V.1: Mecanismo de limpieza química.

La eficacia del proceso de limpieza aumenta a medida que aumenta la densidad de carga de la disolución de limpieza y el pH de la misma. Por el contrario, el ensuciamiento es mayor a medida que aumentan el peso molecular de las moléculas de suciedad, la hidrofobicidad de la membrana y la presencia de cationes divalentes [2].

Para la aplicación de un determinado agente de limpieza se requiere tener la mayor información posible sobre la naturaleza de la suciedad depositada en la membrana, de tal forma que se pueda escoger el agente o la combinación de agentes más adecuada.

V.2.1. Agentes químicos de limpieza

Para lograr una buena limpieza, los agentes de limpieza deben tener las siguientes características:

- Concentración óptima del agente de limpieza, con buenas características de solubilidad y enjuague.
- Mantener las sustancias liberadas en disolución evitando su re-deposición sobre las superficies ya limpias.
- Un bajo o moderado nivel de espuma para ser eliminado fácilmente en el aclarado.
- Buena compatibilidad con las membranas y demás componentes del sistema.
- Promover la desinfección de las superficies húmedas y no causar ningún otro efecto negativo sobre cualquier superficie con la que entre en contacto.
- Ser económicamente viable.

Puesto que no existe ningún agente que reúna por sí mismo todos estos requisitos, se suele recurrir a agentes de limpieza constituidos por varios componentes. La Tabla V.1 muestra los agentes químicos comúnmente usados en la limpieza de membranas [4].

Tabla V.1: Agentes químicos más usuales en la limpieza de membranas.

Categoría	Ejemplo	Tipo de suciedad
Caústicos	Hidróxidos, carbonatos y fosfatos	Materia orgánica (grasas, proteínas, etc)
Oxidantes/ desinfectantes	Peróxido de hidrógeno, ácido peroxiacético, hipoclorito de sodio, metabisulfito	Microorganismos
Ácidos	Cítrico, nítrico, fosfórico	Materia inorgánica
Agentes quelantes	EDTA, ácido cítrico	Depósitos minerales
Surfactantes	Aniónico y no-iónico	Biopelículas
Enzimas	Proteasas y lipasas	Materia orgánica (grasas, proteínas, etc)

Seguidamente se describen detalladamente los agentes químicos citados en la Tabla V.1.

- **Ácidos:** se emplean mayoritariamente para eliminar sustancias de carácter inorgánico o películas de óxido. El ácido nítrico y el fosfórico son utilizados normalmente en la limpieza de membranas a nivel industrial. Además, el ácido cítrico se utiliza con más asiduidad que el ácido nítrico debido a su mayor suavidad y menor capacidad de corrosión.
- **Álcalis:** degradan o eliminan la materia orgánica mediante reacciones de solubilización e hidrólisis. El hidróxido de sodio (NaOH) y potásico (KOH) son altamente alcalinos y mediante la liberación de iones hidróxido hidrolizan con rapidez la materia orgánica como proteínas y polisacáridos. De este modo, la estructura terciaria de las proteínas se rompe y se reduce a péptidos de menor tamaño, favoreciéndose este proceso a altas temperaturas (>50°C). Una característica muy importante de las sustancias alcalinas es que incrementan la carga

negativa de las sustancias húmicas aumentando su solubilidad y favoreciendo de este modo su eliminación de la membrana.

- Agentes quelantes: eliminan depósitos minerales y previenen su re-deposición al formar complejos en suspensión. Los más relevantes son los ortofosfatos y polifosfatos sódicos, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$) y sus sales, el ácido nitrilotriacético (NTA, $C_6H_9NO_6$) y los ácidos glucónico y cítrico y sus sales.
- Tensoactivos o surfactantes: adecuados para la eliminación de compuestos pocos solubles en agua. Existen cuatro tipos de surfactantes: aniónicos, no-iónicos, catiónicos y anfotéricos, siendo los dos primeros los más usados en la limpieza de membranas. Los tensioactivos aniónicos (jabones alcalinos y ácidos grasos, alquilsulfatos y alquilarilsulfonatos) tienen carga negativa al disociarse en agua y suelen ser sólidos como sales de sodio, potasio y amonio. Los no-iónicos (productos de condensación entre el óxido de etileno y alquilfenoles o ácidos grasos) son independientes del pH, fáciles de enjuagar pero generalmente menos eficaces que los aniónicos. Los tensioactivos pueden formar en agua micelas con grasas, aceites y proteínas. Con ello ayudan a prevenir el ensuciamiento de las membranas ya que facilitan la solubilización y emulsificación de dichas sustancias.
- Enzimas: Los agentes de limpieza enzimáticos se utilizan normalmente cuando la membrana presenta limitaciones de pH (menor o igual a 10) o se tiene una alta concentración de sólidos. En comparación con los ácidos y los álcalis, las enzimas son más biodegradables, presentan menos problemas de contaminación ambiental, son menos agresivos, los volúmenes de enjuague son menores y permiten alargar la vida de la membrana. Además, mejoran la eficiencia de la limpieza, reducen los costos energéticos por trabajar a menores temperaturas y utilizan menos cantidad de sustancias químicas [5]. Sin embargo, presentan

algunas desventajas como su elevado coste y la baja velocidad de acción.

- Oxidantes/desinfectantes: Aunque los propios agentes de limpieza pueden tener efecto bactericida, la mayoría de las veces, la higienización de las plantas de membrana es una etapa determinante en el proceso de limpieza. Los desinfectantes no deben tener efectos adversos sobre el material de la membrana y cumplir con los requisitos de higienización de plantas de alimentos. Los oxidantes más comúnmente empleados contienen peróxido de hidrógeno y sustancias cloradas. Cuando los polímeros orgánicos se oxidan generan grupos funcionales que contienen oxígeno, dichos grupos incrementan la hidrofiliabilidad de los compuestos y reducen la adhesión de los contaminantes a la superficie de la membrana.

El hipoclorito es otro desinfectante comúnmente empleado, además actúa como agente de desprendimiento de la suciedad depositada sobre la membrana y en el interior de los poros [6]. Sin embargo, ofrece limitaciones, si se emplea en concentraciones inadecuadas ya que puede afectar a la vida útil de la membrana.

El metabisulfito de sodio es una sal sódica, a pesar del largo tiempo de reacción que éste requiere, suelen emplearse cuando se están limpiando membranas sensibles a los oxidantes.

Otra técnica muy habitual es utilizar mezclas de oxidantes con sustancias caústicas, con ello se consigue incrementar la eficacia de la limpieza, simplificar las operaciones de limpieza y reducir los riesgos para la salud humana.

V.3. MÉTODOS FÍSICOS

Los métodos físicos son, principalmente, técnicas de prevención del ensuciamiento que no requieren reactivos químicos y actúan mediante la aplicación de esfuerzos mecánicos (por ejemplo, vibraciones). Su eficacia suele ser inferior a la de los métodos químicos, sin embargo, al evitar el uso de reactivos químicos, la generación de residuos es menor y la degradación de la membrana también.

Los métodos físicos más empleados en los últimos años son el *backflushing* y la creación de turbulencia (dificultando el ensuciamiento ya que dificulta la deposición de los sólidos sobre la membrana). El *backflushing* consiste en invertir el flujo de permeado. Dependiendo de la frecuencia e intensidad se puede distinguir entre: *backwashing* (inversión del flujo de permeado durante uno o dos segundos cada pocos minutos), el *backpulse* (que se realiza con mayor frecuencia e intensidad que el *backwashing*) y el *backshock* (técnica más agresiva que el *backpulse* ya que incrementa la intensidad) [1].

Actualmente, se están introduciendo nuevos y eficaces métodos de limpieza física como son la aplicación de campos electromagnéticos y de ultrasonidos [7].

V.3.1. Campos electromagnéticos

La aplicación de campos electromagnéticos se basa en la acción de un campo eléctrico generado por dos electrodos situados a ambos lados de la membrana. Si la membrana es de algún material conductor, mediante el uso de un sólo electrodo es suficiente. El campo eléctrico genera una fuerza electrostática que provoca que las moléculas de suciedad depositadas sobre la membrana que estén cargadas se desplacen hacia el electrodo de signo opuesto (fenómeno conocido como electroforesis) [1].

La principal limitación de la aplicación de campos electromagnéticos es el alto requerimiento de energía que el proceso requiere (hasta $10 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$). Con tal de ahorrar energía, se han propuesto algunas medidas que pueden ayudar a conseguir la misma eficacia pero con menor demanda de energía (alrededor de $1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$), como son: la aplicación intermitente de campos electromagnéticos, el empleo de nuevos y modernos electrodos y el diseño modular en los procesos de membranas [1].

En la aplicación de campos electromagnéticos, se deben tener en cuenta principalmente los siguientes parámetros de operación: la intensidad del campo eléctrico, las propiedades de la alimentación (conductividad, concentración y carga) y la carga del material de la membrana.

V.3.2. Ultrasonidos

La aplicación de ultrasonidos en la limpieza de membranas se detalla con mayor profundidad ya que es objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral.

El ultrasonido es una onda acústica o sonora cuya frecuencia está por encima del umbral de audición del oído humano (aproximadamente 20.000 Hz).

Un equipo de ultrasonidos está compuesto por una sección mecánica y una sección eléctrica. La sección mecánica está dividida a su vez por un transductor y una guía de onda. El transductor genera una carga eléctrica cuando se le aplica una fuerza. Este efecto permite generar un movimiento mecánico en función de una señal eléctrica. Seguido del transductor se halla la guía de onda ultrasónica encargada de orientar y amplificar mecánicamente las débiles vibraciones provenientes del transductor. La segunda sección (eléctrica) corresponde al generador ultrasónico que

cumple la función de producir una señal eléctrica con la frecuencia y potencia requerida para el funcionamiento adecuado del transductor.

En los últimos años, la aplicación de ultrasonidos ha sido progresivamente introducida tanto en los procesos de filtración por membranas como en la limpieza de las mismas. La principal ventaja de la aplicación de US frente a los métodos convencionales de limpieza química es el menor requerimiento (o nulo requerimiento) de productos químicos. No obstante, se ha de tener en cuenta el aspecto económico (relativo al consumo de energía) para asegurar que aplicación de los mismos sea económicamente viable.

Se ha demostrado que los US pueden aumentar significativamente la densidad de flujo de permeado y este aumento está provocado principalmente por el fenómeno de cavitación. La cavitación es la formación e inmediatamente posterior implosión de cavidades en un líquido como consecuencia de fuerzas que actúan en el seno del líquido. Cuando los US son transmitidos a través del medio líquido, por ejemplo la disolución de limpieza, ocurren alternativamente ciclos de compresión y expansión. Los ciclos de compresión pueden causar el colapso de burbujas con posterior liberación de energía, lo cual causa la limpieza de la superficie de la membrana. La interacción entre las moléculas de suciedad y la membrana se rompen debido al colapso de dichas burbujas. De esta forma, las moléculas de suciedad son eliminadas de la superficie de la membrana [8,9]. Tal y como han demostrado Muthukumaran et al. y Chai et al. [10,11] entre otros autores, la limpieza de la membrana por medio de US favorece la eliminación de moléculas de suciedad de la superficie de la membrana.

Hay tres efectos específicos que la irradiación por US provoca y que influyen en el buen rendimiento del proceso de limpieza de las membranas [12]:

- La irradiación de US causa una aglomeración de las partículas de menor tamaño, lo que implica una reducción del bloqueo de poros y del ensuciamiento superficial de la membrana.
- Las micro-burbujas generadas por los US acceden con mayor facilidad dentro de los poros y sobre la superficie de la membrana, favoreciendo el proceso de limpieza.
- La turbulencia generada por los US genera mayor movimiento del fluido de limpieza y provoca que las moléculas de suciedad se desprendan con mayor facilidad de la membrana.

La aplicación de US resulta especialmente útil para el caso de módulos planos debido a que éstos ofrecen mayor facilidad para ubicar tanto el generador de US como los transductores [13].

Diferentes parámetros de operación influyen en el proceso de aplicación de US, éstos son: la frecuencia, la potencia, la intensidad, las propiedades de la alimentación, el medio donde se propaguen los US, las características de la membrana, la velocidad tangencial, la temperatura y la presión [14]. Se ha demostrado que la frecuencia es el parámetro que más influye en el rendimiento del proceso, siendo más efectiva la limpieza a bajas frecuencias [13]. Además, a bajas frecuencias los US pueden ser aplicados a intensidades y potencias relativamente bajas, lo que implica bajos consumos de energía [15].

V.4. ETAPAS EN EL PROCESO DE LIMPIEZA

El proceso de limpieza engloba una secuencia de etapas de limpieza en las que varía la naturaleza y/o composición de las diferentes disoluciones empleadas así como el tiempo de cada etapa. Dichas etapas son: un primer aclarado con agua, la etapa de limpieza con el agente químico (si es limpieza química) y un segundo aclarado con agua. La

Tabla V.2 muestra los requisitos recomendados de calidad del agua empleada en las diferentes etapas de limpieza.

Tabla V.2: Características recomendadas para el agua empleada en limpieza de membranas [16,17].

Parámetro	Límite
Conductividad	$\leq 5 \mu\text{S/cm}$
Turbidez	$\leq 1 \text{ NTU}$
SDI (<i>Silt Density Index</i>)	≤ 3
Dureza	$\leq 30\text{-}50 \text{ ppm}^a$
Tamaño de partícula	$\leq 10 \mu\text{m}$
Hierro	$\leq 0,5 \text{ ppm}^b$
Manganeso	$\leq 0,2 \text{ ppm}^b$
Dióxido de silicio (SiO_2)	$\leq 5 \text{ ppm}^b$

a [17] una dureza del agua en términos de $\text{CaCO}_3 \leq 357 \text{ ppm}$.

b [17] si el Fe y Mn tienen concentraciones 10 veces inferior, el SiO_2 puede contener hasta 40 ppm.

El aclarado únicamente emplea agua. La eliminación de las moléculas de suciedad se consigue tanto por el poder disolvente del agua como por el arrastre mecánico. Es una etapa importante ya que consigue reducir el consumo de agentes de limpieza y limpiar toda la instalación.

El primer aclarado trata de eliminar el ensuciamiento denominado reversible y que se deposita sobre la superficie de la membrana. La etapa química se lleva a cabo con el fin de liberar y disolver la suciedad restante (ensuciamiento irreversible), manteniéndola en suspensión o disolución. Tras esta etapa se realiza el segundo aclarado para eliminar los restos de suciedad liberados en la etapa de limpieza química así como los restos de reactivos químicos [6].

En las operaciones de limpieza se emplean disoluciones de compuestos químicos o detergentes (a excepción de las limpiezas únicamente físicas). Si solamente se utilizan desinfectantes la etapa se denomina desinfección.

Finalmente, si tras todo el proceso de limpieza no se ha alcanzado la eficacia de limpieza deseada, se llevan a cabo nuevas etapas de limpieza o desinfección con sus correspondientes aclarados. En la Figura V.2 se muestra un esquema del proceso.

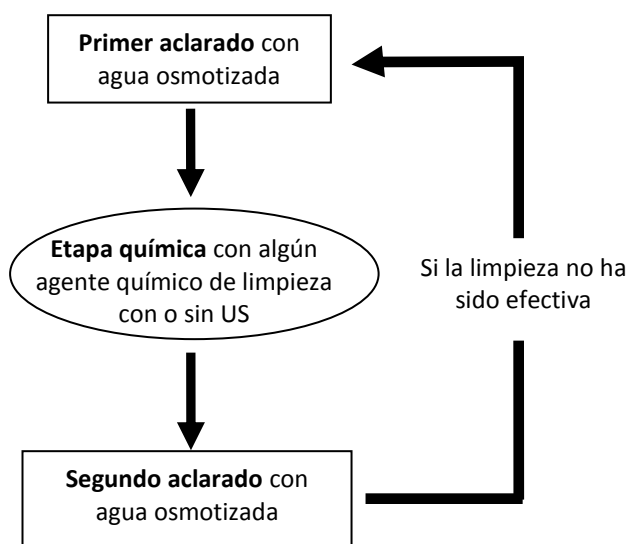


Figura V.2: Proceso de limpieza de una membrana.

V.5. CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ETAPA DE LIMPIEZA

El proceso de limpieza debe optimizarse para conseguir mejorar u optimizar la eficiencia de la limpieza, reducir al máximo el consumo de productos químicos, agua y energía y minimizar el impacto sobre el medio ambiente.

La eficacia de la limpieza depende de la presión, la velocidad tangencial, la temperatura, la duración de la etapa de limpieza, la naturaleza del agente de limpieza y su concentración. Seguidamente se describen estos parámetros:

- La presión aplicada en las etapas de limpieza suele ser igual o inferior a la presión aplicada durante el proceso de filtración. Según D'Souza et al. [4], la presión debe ser lo más baja posible para no provocar la compactación de la capa de ensuciamiento.
- La velocidad tangencial durante el proceso de limpieza debe ser superior al empleado durante la filtración y siempre lo más elevada posible. De esta forma se favorece el efecto de barrido de la suciedad [18].
- Aumentos de temperatura favorecen una mayor difusión y solubilidad entre el agente químico y la sustancia a eliminar, así como un aumento de la cinética de las reacciones químicas. Siempre que el material de la membrana lo permita, es recomendable trabajar a temperaturas cercanas a 50°C.
- La duración de la etapa química es un factor importante dentro del proceso de limpieza. La duración debe ser suficiente para permitir la reacción entre los agentes de limpieza y la suciedad y a su vez evitar la redeposición en la membrana de las moléculas de suciedad liberadas y la degradación de la membrana. Se considera una duración óptima

aquella que permite la restauración completa de la densidad de flujo de permeado en comparación con la membrana virgen. De forma general, para los agentes alcalinos un tiempo de 30 minutos parece ser el óptimo, mientras que para los ácidos es de 15-20 minutos [19]. El tiempo de limpieza está directamente relacionado con la temperatura. La limpieza debe prolongarse si la temperatura es baja, para conseguir el mismo grado de limpieza que si ésta se realiza a temperaturas elevadas.

- La naturaleza y la concentración del agente de limpieza son importantes ya que influyen en gran medida en poder economizar la etapa de limpieza. Existe un valor límite de concentración a partir de la cual la eficacia de la limpieza no aumenta e incluso puede disminuir [20].

V.6. CRITERIOS DE EFICACIA

El concepto de eficacia (de aclarado o de limpieza) es necesario para evaluar el grado de eliminación de los compuestos que ensucian la membrana y, a su vez, encontrar las condiciones óptimas del proceso.

La eficiencia de la limpieza se determina a partir de criterios pre-establecidos que permitan evaluar si dicha limpieza ha sido o no eficaz. Los dos criterios más importantes se dividen en químicos y físicos.

V.6.1. Criterios químicos

Se trata de criterios químicos cuando éstos atienden a la presencia de cualquier especie (incluyendo microorganismos) sobre la superficie de la membrana o en los poros de la misma. Los criterios químicos son muy útiles

cuando se trata de optimizar una etapa de limpieza, ya que permiten estudiar la localización, la forma y la composición de los depósitos. Por el contrario, no son aconsejables como método rutinario ya que es una técnica destructiva y que no se puede realizar simultáneamente al proceso de limpieza.

La eficacia del procedimiento de limpieza se puede determinar mediante análisis de la superficie de la membrana. Los principales métodos de análisis de superficie de la membrana englobados dentro de los criterios químicos son: el microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), el análisis mediante microscopía infrarroja (FTIR, *Fourier Transform Infra-red Spectroscopy*) y la medida del potencial zeta de la membrana. La principal desventaja que presentan estos métodos es que son técnicas destructivas.

Mediante análisis químicos se pueden determinar las sustancias (calcio, fósforo, aminoácidos, etc.) que han sido liberadas de la membrana por acción de la limpieza. Estos análisis no permiten conocer la eficacia, pero sí pueden servir para determinar la cinética o el tiempo óptimo de limpieza. En muchas ocasiones y dado el elevado grado de dilución de las especies eliminadas de la membrana en el agente de limpieza, el análisis químico resulta bastante complejo [21].

V.6.2. Criterios físicos

Los criterios físicos son ampliamente utilizados ya que son bastante rápidos y fáciles de llevar a cabo. El criterio de eficacia más utilizado es el criterio hidráulico (criterio físico).

Los criterios hidráulicos evalúan la densidad de flujo de permeado en las diferentes etapas de ensuciamiento y limpieza a unas determinadas

condiciones de temperatura, presión y velocidad tangencial. Son sencillos y resultan adecuados como técnica rutinaria [5].

En el Capítulo VI en la sección VI.3.4 (Evaluación final de la eficacia de la etapa de limpieza) se explica detalladamente como calcular y evaluar la eficacia del proceso de limpieza a partir de criterios hidráulicos.

V.7. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA LÁCTEA

En términos generales, para la limpieza de membranas empleadas en la industria láctea es necesario conocer y aplicar todo lo expuesto en el presente Capítulo. No obstante, algunas consideraciones particulares se deben tener en cuenta:

- Las membranas utilizadas en la industria láctea presentan un ensuciamiento principalmente orgánico (formado en su mayoría por proteínas), así como depósitos minerales y microorganismos. Es por ello que el agente de limpieza debe ser capaz de eliminar especies orgánicas, disolver sustancias minerales y actuar contra los microorganismos.
- El éxito de un protocolo de limpieza depende, esencialmente, de la correcta elección del orden de las etapas. En la limpieza de membranas utilizadas en la industria láctea, en las cuales la suciedad presenta un contenido mineral importante, es aconsejable realizar un lavado alcalino seguido de un lavado ácido. Si con ello no es suficiente, para conseguir mejores resultados se puede realizar un lavado enzimático antes de la limpieza química [20]. Los detergentes, agentes alcalinos y enzimáticos son los más adecuados para eliminar el ensuciamiento orgánico, mientras que los agentes ácidos lo son para disolver los precipitados inorgánicos o depósitos de sales minerales.

- Los agentes alcalinos normalmente empleados en la industria láctea son el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH) o mezcla de éstos. Estos agentes químicos pueden promover rápidamente la hidrólisis de las proteínas y favorecer así el proceso de limpieza.
- Otra familia de agentes químicos ampliamente utilizados en la industria láctea son los detergentes. Dichos compuestos, favorecen la solubilización y dispersión de los depósitos de proteínas y en consecuencia, pueden reducir los tiempos de lavado de las membranas y el consumo de agua necesario para ello.
- En cuanto a los agentes enzimáticos, las proteasas son las más usadas en las formulaciones de detergentes enzimáticos o como complemento de detergentes alcalinos [1]. En este sentido, Muñoz et al. y Africa [22,23] fueron los primeros en aplicar con éxito agentes enzimáticos para limpiar membranas de UF empleadas en el procesado de proteínas y lípidos.
- De forma general, la limpieza de membranas se suele llevar a cabo a temperaturas comprendidas entre 50 y 60°C [21]. No obstante, especial atención cabe tener si la membrana tiene ensuciamiento debido a la presencia de proteínas. La utilización de temperaturas superiores puede dificultar la limpieza de algunos residuos (desnaturalización y gelificación de las proteínas y precipitación de sales insolubles, especialmente).
- Respecto a la aplicación de US, éstos se utilizan (también en el campo de la industria láctea) como técnica de limpieza combinados o no con la utilización de productos químicos. Por ejemplo, Muthukumaran et al. [8,10] combinaron con éxito el uso de surfactantes junto con la aplicación de US en la etapa química de limpieza de membranas empleadas en el sector lácteo.

V.8. BIBLIOGRAFÍA

[1] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 121–138.

[2] N. Porcelli, S. Judd, Chemical cleaning of potable water membranes: A review, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 137–143.

[3] Z. Wang, J. Ma, C.Y. Tang, K. Kimura, Q. Wang, X. Han, Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review, *J. Memb. Sci.* 468 (2014) 276–307.

[4] N.M. D'Souza, A.J. Mawson, Membrane cleaning in the dairy industry: a review., *Food Sci. Nutr.* 45 (2005) 125–134.

[5] M.A. Argüello, S. Álvarez, F.A. Riera, R. Álvarez, Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes used for whey protein fractionation, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 121–134.

[6] M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, CRC Press, Londres, 1998.

[7] H. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, J. Nuortila-Jokinen, A. Grönroos, Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 295–302.

[8] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, F. Grieser, The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.

[9] J. Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs, Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent, *J. Memb. Sci.* 205 (2002) 247–257.

[10] S. Muthukumar, K. Yang, A. Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, F. Grieser, The use of ultrasonic cleaning for

ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.

[11] X. Chai, T. Kobayashi, N. Fujii, Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment, *Sep. Purif. Technol.* 15 (1999) 139–146.

[12] S. Muthukumar, S.E. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 258 (2005) 106–114.

[13] M.O. Lamminen, H.W. Walker, L.K. Weavers, Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 213–223.

[14] H.M. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, *Desalination*. 181 (2005) 319–335.

[15] X. Wang, X. Li, X. Fu, R. Chen, B. Gao, Effect of ultrasound irradiation on polymeric microfiltration membranes, *Desalination*. 175 (2005) 187–196.

[16] G. Trägårdh, *Membrane Cleaning*, 71 (1989) 325–335.

[17] R. Krack, Chemical agents and costs in cleaning and disinfection of membrane equipment, *Fouling Clean. Press. Driven Membr. Process.* (1995) 151–174.

[18] K.J. Kim, P. Sun, V. Chen, D.E. Wiley, A.G. Fane, The cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein, *J. Memb. Sci.* 80 (1993) 241–249.

[19] S. Bragulla, K. Lintner, Basics of cleaning and disinfection for UF, reverse osmosis and electrodialysis plants, *Alimenta*, 5 (1986) 197–203.

[20] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry, *Desalination*, 204 (2007) 213–218.

[21] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guizieu, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, Chemical cleaning / disinfection and ageing of organic UF membranes: A review, *Water Research*, 56 (2014) 325–365.

[22] M.J. Muñoz-Aguado, D.E. Wiley, A.G. Fane, Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey, *J. Memb. Sci.* 117 (1996) 175–187.

[23] A. Maartens, P. Swart, E.P. Jacobs, An enzymatic approach to the cleaning of ultrafiltration membranes fouled in abattoir effluent, *J.Memb.Sci.* 119 (1996) 9–16.

CAPÍTULO VI

METODOLOGÍA

VI. METODOLOGÍA

VI.1. DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA DE LABORATORIO DE UF

Los ensayos de UF se han realizado en la planta de laboratorio que se puede observar en la Figura VI.1. La planta es de Orelis (Francia) y tiene unas dimensiones de 80x60x70 cm. Esta planta permite trabajar tanto con módulos planos como con módulos tubulares.

La planta de laboratorio está conectada a un equipo de US para, si se requiere, poder aplicar éstos a la limpieza de la membrana. El equipo de US consta de un baño TSD-D 18 (TSD Machinery, USA) de 18 litros de capacidad donde se generan los US a partir de un generador TSD RF 300 (TSD Machinery, USA). Este baño se emplea a su vez como tanque de alimentación.

A la salida del tanque, se dispone de un filtro para retener cualquier partícula que pueda contener el alimento y pueda dañar la bomba que se comenta seguidamente. La bomba es de desplazamiento positivo y velocidad variable, permite alcanzar una frecuencia máxima de 50 Hz y una presión máxima de 4 bar. Además, en caso de que se sobrepase la presión de tarado de la bomba, se dispone de una válvula de seguridad, la cual desviaría parte del caudal al exterior.

Tras la bomba se dispone del módulo de membranas. Éste puede ser tubular (para el acople de las membranas tubulares) o plano tipo Rayflow (para el acople de membranas planas). Las Figuras VI.2 y VI.3 muestran el módulo de membranas planas y tubulares, respectivamente. Tanto a la entrada como a la salida del módulo se encuentran dos manómetros para medir la presión de operación. Para regular la temperatura, la planta cuenta con una resistencia eléctrica y un sensor de temperatura situados ambos en el interior del tanque de alimentación.

Finalmente, para determinar la densidad de flujo de permeado gravimétricamente se cuenta con una balanza.



Figura VI.1: Planta piloto de UF.

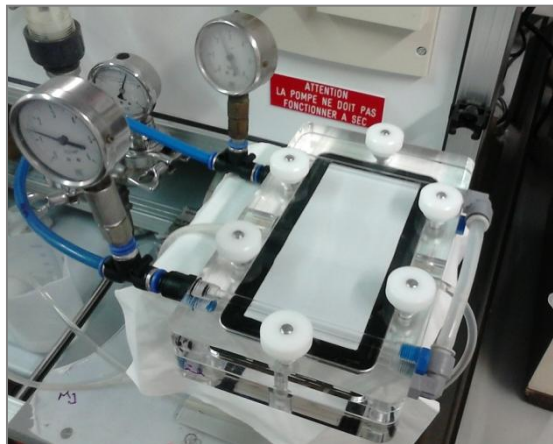


Figura VI.2: Módulo de membranas planas.

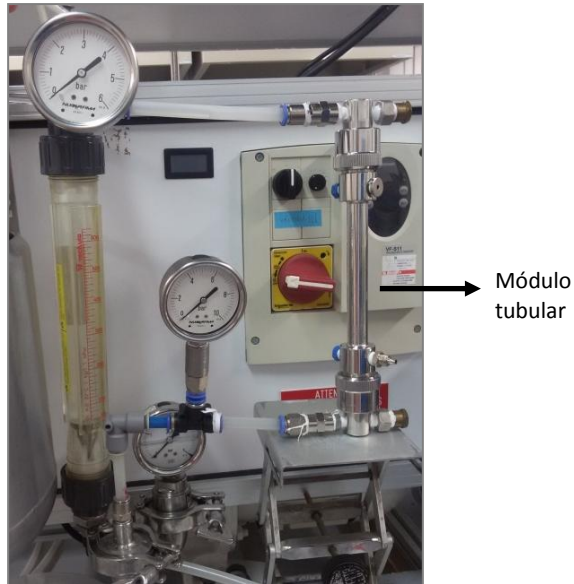


Figura VI.3: Módulo de membranas tubulares.

VI.2. MATERIALES

Seguidamente, se describen las membranas utilizadas en la presente Tesis Doctoral, las disoluciones modelo de proteínas para el ensuciamiento de las membranas y los agentes de limpieza empleados en el proceso de limpieza de las membranas.

VI.2.1. Membranas utilizadas

Se han utilizado dos módulos de membranas, uno de ellos tubular y otro plano. El módulo tubular Carbosep tiene capacidad para una membrana tubular de 20 cm de longitud. El módulo plano es de tipo Rayflow y permite trabajar con dos membranas planas en serie.

VI.2.1.1. Membranas de UF orgánicas UH030 y UP005

Las dos membranas de tipo plano son orgánicas y están suministradas por Mycrodin Nadir, Alemania. Una de ellas es de polietersulfona con un corte molecular de 5 kDa (membrana UP005) y la otra es de polietersulfona hidrofílica (PESH) con un corte molecular de 30 kDa (membrana UH030). La estructura molecular de una membrana de polietersulfona se muestra en la Figura VI.4. Se trata de un polímero formado de un anillo de fenileno unido a un grupo sulfona (SO_2) y/o a un éter (-O-).

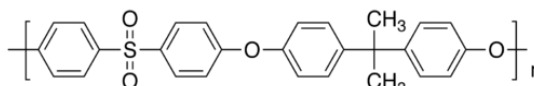


Figura VI.4: Estructura de una membrana de polietersulfona.

Las principales características y especificaciones técnicas quedan resumidas en la Tabla VI.1.

VI.2.1.2. Membranas de UF cerámicas Inside-Ceram

Las membranas Inside Céram (TAMI Industries, Francia) son cerámicas, monotubulares y de corte molecular de 15 y 50 kDa. Dichas membranas son monocanal y están formadas por un tubo cilíndrico de 20 cm de longitud, con un diámetro externo de 10 mm y un diámetro interno de 6 mm. En cuanto al material de fabricación, constan de una capa activa de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ depositada sobre una capa soporte porosa de alúmina. Las principales características y especificaciones técnicas de las membranas utilizadas quedan resumidas en la Tabla VI.2.

Tabla VI.1: Características de las membranas poliméricas.

Característica	UH030	UP005
Casa comercial	Mycrodin Nadir	Mycrodin Nadir
Material	PESH	PES
Tipo	plana	plana
Corte molecular (kDa)	30	5
Densidad de flujo al agua a 25°C (L·m ⁻² ·h ⁻¹)*	> 180	> 71
Tª máxima de operación (°C)	95	95
Rango de pH	0-14	0-14
Área efectiva (cm ²)	100	100

*Dato obtenido experimentalmente

Tabla VI.2: Características de las membranas cerámicas.

	Inside Céram 15 kDa	Inside Céram 50 kDa
Casa comercial	TAMI	TAMI
Material	cerámicas	cerámicas
Tipo	tubular	tubular
Corte molecular (kDa)	15	50
Densidad de flujo al agua a 25°C (L·m ⁻² ·h ⁻¹)*	> 80	> 210
Tª máxima de operación (°C)	300	300
Presión máxima de operación (bar)	10	10
Rango de pH	0-14	0-14
Área efectiva (cm ²)	35,81	35,81

*Dato obtenido experimentalmente

VI.2.2. Disoluciones modelo

Para llevar a cabo el ensuciamiento de las membranas se emplearon tres disoluciones diferentes de proteínas: seroalbúmina bovina (BSA), BSA más CaCl_2 y suero lácteo Renylat 45. Todas ellas se prepararon con agua desionizada obtenida a partir de una resina de intercambio iónico Station 8000 L 5.2 de Veolia Water Systems (Francia).

La primera de las disoluciones sintéticas consta de BSA suministrada por Sigma-Aldrich (Alemania). La BSA es una proteína sintética extraída a partir del suero bovino y ampliamente usada en muchos procedimientos de bioquímica. La BSA tiene un peso molecular según el fabricante de 66 kDa y se empleó en una concentración de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Además, con el fin de aumentar la concentración en calcio (Ca^{+2}) en la disolución empleada para ensuciar la membrana, también se utilizó como disolución alimento una disolución de BSA de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ más CaCl_2 suministrado por Panreac (España) en una concentración de $1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Como se ha dicho anteriormente, se escogió el calcio porque es uno de los iones que genera mayor grado de ensuciamiento a la membrana.

Finalmente, también se empleó un suero lácteo comercial en polvo Renylat 45 (Reny Picot, España) del 45% p/p en proteínas (según el fabricante), del cual se pesaron 22,22 g en un litro para obtener una disolución de concentración $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en proteína.

Por otro lado, ya que el calcio se considera uno de los iones con mayor carga de ensuciamiento sobre la membrana, se prepararon disoluciones de Renylat 45 de $22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ con diferentes concentraciones de CaCl_2 para comprobar cómo afectaba el contenido en calcio al ensuciamiento y limpieza de las membranas. Las disoluciones empleadas quedan resumidas en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3: Disoluciones de Renylat 45 con CaCl₂.

	Componentes	Concentración (g·L ⁻¹)
Disolución 1	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0
Disolución 2	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0,438
Disolución 3	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0,876
Disolución 4	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	1,314
Disolución 5	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	1,752

VI.2.3. Agentes de limpieza empleados

Los agentes de limpieza probados en la etapa de limpieza de las membranas fueron una disolución de NaOH y otra disolución de P3 Ultrasil 115.

VI.2.3.1. Hidróxido de sodio (NaOH)

Las disoluciones de NaOH se realizaron a partir de este producto químicamente puro en lentejas suministrado por Panreac (España), de acuerdo con las condiciones especificadas por el fabricante. La Tabla VI.4 muestra las principales características del NaOH empleado.

Tabla VI.4: Características del NaOH.

Parámetro	Valor
Densidad a 20 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2130
Punto de fusión (°C)	318
Solubilidad en agua a 20°C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1090

VI.2.3.2. P3 Ultrasil 115

El P3 Ultrasil 115 es un detergente líquido fuertemente alcalino, que contiene una combinación de agentes complejantes, especialmente adecuados para membranas que admiten tensoactivos aniónicos, emulsificantes y compatibles con álcalis. El P3 Ultrasil 115 tiene un amplio grado de aplicación. Por ejemplo, es adecuado para la limpieza de membranas empleadas en la industria láctea (como es el caso del presente estudio), en el tratamiento de aguas y en biotecnología. Además, es compatible con la mayoría de membranas usadas comúnmente en la industria. La Tabla VI.5 resume las principales características del P3 Ultrasil 115.

Tabla VI.5: Características del P3 Ultrasil 115.

Característica	Valor
Casa comercial	Ecolab (España)
Aspecto físico	Líquido transparente color marrón/amarillento
Densidad a 20°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,35-1,43
pH	12,3-13,1 (1%, 20°C, agua desionizada)
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	12-13 (1%, 20°C, agua desionizada)
Contenido en P	< 0,10%
Contenido en N	0,80%

VI.3. DESCRIPCIÓN DE LAS EXPERIENCIAS

El proceso general seguido experimentalmente consta de las siguientes etapas: caracterización de la membrana y medida de la permeabilidad inicial, ensuciamiento de la membrana, limpieza de la membrana y medida de la permeabilidad final.

Seguidamente se muestra un esquema del procedimiento experimental utilizado (Figura VI.5) y una tabla (Tabla VI.6) que resume las condiciones de operación.

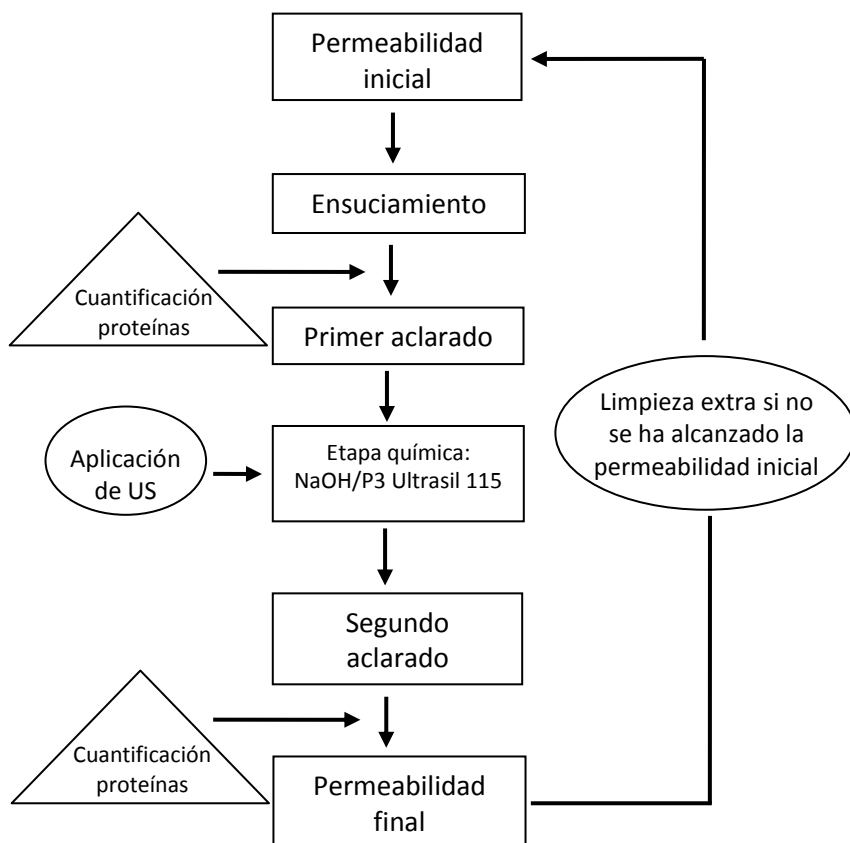


Figura VI.5: Esquema general del proceso experimental.

Tabla VI.6: Condiciones de operación.

Etapa	Presión (bar)		Velocidad tangencial ($m \cdot s^{-1}$)		t (min)	Alimento
	Plana	Tubular	Plana	Tubular		
Permeabilidad inicial	1-2	1-3	2	3	90	Agua desionizada
Ensuciamiento	2	2	2	3	120	BSA/BSA + $CaCl_2$ /Renylat 45
1er aclarado	1	1	2,2	4,2	30	Agua osmotizada
Etapa química	1	1	2,2	4,2	30	NaOH/ P3 Ultrasil 115
2º aclarado	-	-	2	4,2	5	Agua osmotizada
Permeabilidad final	1-2	1-3	2	3	90	Agua desionizada

Es importante destacar que si la recuperación de permeabilidad tras finalizar el ensayo no es superior al 95%, se realiza una limpieza extra con P3 Ultrasil 115 al 1% v/v y a 35°C antes de empezar el siguiente experimento.

Además, en algunos ensayos y cómo se detallará en la sección VI.3.5. (Cuantificación de proteínas sobre la membrana) se procede a la cuantificación de proteínas mediante la técnica FTIR-ATR y extracción sólido-líquido.

VI.3.1. Caracterización de las membranas

La permeabilidad al agua pura y la resistencia intrínseca de la membrana son los dos parámetros que se determinaron inicialmente para

caracterizarla. La permeabilidad de la membrana (K) al agua expresada en $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ se define por la Ecuación VI.1:

$$K = \frac{J_v}{\Delta P} \quad (VI.1)$$

Donde, J_v es la densidad de flujo de permeado al agua expresado en $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ y ΔP la presión transmembranal expresada en bar. La resistencia intrínseca de la membrana (R_m) expresada en m^{-1} queda definida por la Ecuación VI.2:

$$R_{m_inicial} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_v} \quad (VI.2)$$

Donde, μ es la viscosidad del agua a la temperatura de trabajo, 25°C.

Para la determinación de estos dos parámetros se empleó agua desionizada. La temperatura (25°C) y la velocidad tangencial ($3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en el caso de las membranas tubulares y $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en el caso de las membranas planas) se mantuvieron constantes probándose distintas presiones transmembranales (1, 2 y 3 bar). Cada presión se mantenía durante 30 minutos midiéndose gravimétricamente la densidad de flujo de permeado cada 3 minutos.

La permeabilidad de la membrana se midió al final de cada proceso de limpieza para evaluar la eficacia de este, comparando los valores al inicio y al final de cada ensayo.

VI.3.2. Ensuciamiento de las membranas

VI.3.2.1. Etapa de ensuciamiento de la membrana

Los ensayos de ensuciamiento de las membranas de UF se realizaron con disolución de BSA al 1%, de BSA al 1% con CaCl₂ al 0,17% y de lactosuero Renylat 45 con una concentración en peso de 2,22%. Cada etapa de ensuciamiento se llevó a cabo a una temperatura de 25°C, una presión transmembranal de 2 bar y tiempo de operación de 2 horas. La velocidad tangencial fue de 2 m·s⁻¹ en el caso de las membranas planas y de 2,4 m·s⁻¹ en el caso de las membranas tubulares. Tanto el permeado como el rechazo fue recirculado continuamente al tanque de alimentación para mantener constante la concentración en el tanque alimento. La densidad del flujo de permeado fue medida gravimétricamente cada 3 minutos. A partir de ésta, se calculó la resistencia de la membrana al final de la etapa de ensuciamiento (R_f), donde, J_f es la densidad de flujo de permeado al final de las 2 horas de ensuciamiento con cada una de las tres disoluciones mencionadas previamente (Ecuación VI.3).

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_f} \quad (\text{VI.3})$$

VI.3.2.2. Determinación del índice de rechazo de las membranas durante la etapa de ensuciamiento

El índice de rechazo de una membrana (R %) se define como la capacidad de ésta para rechazar ciertos componentes (en este caso proteínas). Queda definida mediante la Ecuación VI.4, donde, C_p es la concentración en proteína en el permeado y C_a es la concentración en proteína en el alimento.

$$R (\%) = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (\text{VI.4})$$

Para determinar C_p se emplearon dos métodos comúnmente conocidos para determinar la cantidad de proteína presente en una disolución: método de espectrofotometría directa y método de Bradford. Ambos son métodos colorimétricos y requieren la medida de la absorbancia, para lo cual se empleó el espectrofotómetro modelo DR 6000 de la casa comercial Hach Lange (España). Dicho espectrofotómetro se puede observar en la Figura VI.6. Añadir que se tomaron muestras de permeado periódicamente a lo largo de las 2 horas de ensuciamiento.

1. Método de espectrofotometría directa

Este método es válido para determinar la concentración de proteínas presentes en una disolución siempre que ésta esté formada únicamente por proteínas. Se empleó para cuantificar la cantidad de proteínas presentes en el permeado cuando se utilizaba como disolución alimento BSA $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Se midió mediante espectrofotometría directa midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 278 nm. Se realizó una recta de calibrado entre 0 y $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Método de Bradford

El método de Bradford se basa en la unión de un colorante, Comassie Blue G-250 a las proteínas. El colorante, en solución ácida, existe en dos formas: una azul y otra naranja. Las proteínas se unen a la forma azul para formar un complejo proteína-colorante con un coeficiente de extinción mayor que el colorante libre. El reactivo Bradford empleado es de la marca Sigma Aldrich (Alemania).

El procedimiento experimental seguido es:

- Preparar las disoluciones patrón para la recta de calibrado. Éstas eran de concentración de BSA entre 0 y $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Añadir $100 \mu\text{L}$ de muestra o de disolución patrón a un vaso de precipitados de 20 mL.
- Añadir 3 mL de reactivo Bradford.
- Dejar en agitación unos 2 minutos.
- Medir la absorbancia a 595 nm (Figura VI.6).



Figura VI.6: Espectrofotómetro Lange DR 6000.

VI.3.3. Limpieza de las membranas

El procedimiento experimental de limpieza de las membranas incluye las siguientes etapas: aclarado con agua osmotizada, etapa de limpieza química, donde en algunos ensayos son aplicados los US, y aclarado final con agua osmotizada hasta alcanzar un pH neutro.

VI.3.3.1. Primer aclarado con agua osmotizada

El primer aclarado se llevó a cabo durante 30 minutos a una temperatura de 25°C, una presión transmembranal de 1 bar y una velocidad tangencial de 2,2 m·s⁻¹ en el caso de las membranas planas y de 4,2 m·s⁻¹ en el caso de las membranas tubulares. En esta etapa se midió la densidad de flujo de permeado cada 5 minutos.

Es aquí cuando se puede calcular la resistencia al final de la etapa de aclarado (R_a) y a partir de ésta la resistencia irreversible (R_{irrev}). Para ellos se aplican las Ecuaciones VI.5 y VI.6:

$$R_a = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_a} \quad (VI.5)$$

$$R_{irrev} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_a} - R_m \quad (VI.6)$$

Donde, J_a es la densidad de flujo de permeado al final de la etapa de aclarado.

Además, siguiendo la Ecuación VI.7 se puede calcular la resistencia reversible (R_{rev}):

$$R_{rev} = R_f - R_{irrev} - R_m \quad (VI.7)$$

VI.3.3.2. Etapa de limpieza química

Durante la etapa química se emplearon como agentes de limpieza P3 Ultrasil 115 y NaOH combinados o no con US según el caso. La temperatura y concentración del agente de limpieza se varió de acuerdo a

un diseño de experimentos llevado a cabo mediante STATGRAPHICS. Los valores que se han probado para dichas variables quedan resumidos en la Tabla VI.7. Se han escogido estos dos agentes de limpieza (NaOH y P3 Ultrasil 115) para comparar la eficacia de los productos alcalinos y de los detergentes en la limpieza de membranas de UF empleadas en la industria láctea. Aunque otros autores como Norazman et al. y Popović et al. [1,2] probaron temperaturas y concentraciones más altas, en este estudio se ha decidido no probar mayores temperaturas ni concentraciones del agente de limpieza para no obtener en todos los casos eficiencias de limpieza muy altas y poder apreciar mejor la mejora con el empleo de US. Además, en el caso del P3 Ultrasil 115, también se tuvieron en cuenta las recomendaciones seguidas por el fabricante y se probaron valores de temperatura y concentraciones similares a los probados por otros autores [2–5].

Tabla VI.7: pH y temperatura aplicados en la etapa química.

Ensayo	Agente			
	NaOH		P3 Ultrasil 115	
	Temperatura (Cº)	pH	Temperatura (Cº)	Concentración (% v/v)
1	25	9	25	0,5
2	35	9	35	0,5
3	45	9	45	0,5
4	25	10	25	0,7
5	35	10	35	0,7
6	45	10	45	0,7
7	25	11	25	0,9
8	35	11	35	0,9
9	45	11	45	0,9

Al igual que en el primer aclarado, la etapa química se llevó a cabo durante 30 minutos, a una presión transmembranal de 1 bar y una velocidad tangencial de $2,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en el caso de las membranas planas y de

$4,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en el caso de las membranas tubulares. En esta etapa se midió la densidad de flujo de permeado cada 5 minutos.

Los ensayos se realizaron por duplicado con y sin la aplicación de US manteniendo exactamente las mismas condiciones de operación para así comparar resultados. Los US se aplicaron en la etapa química de dos formas:

- generando los US en la disolución de limpieza, haciendo pasar ésta por todo el sistema durante la etapa química y manteniendo el módulo de membranas fuera del baño de US.
- generando los US en un tanque con agua osmotizada y sumergiendo en éste el módulo de membranas mientras se llevaba a cabo la etapa química. El módulo de membranas se colocó directamente sobre la base del baño de US (a 0 cm) y a 3 cm de la base, probándose ambas distancias.

En cuanto a la potencia y frecuencia aplicadas para generar los US, se mantuvo una potencia fija de 300 W para todos los ensayos. Para seleccionar la frecuencia óptima se realizaron los ensayos 4 y 8 (ensuciando las membranas con BSA 1% y empleando como agente de limpieza NaOH) y se varió la frecuencia entre 20 kHz y 38 kHz.

VI.3.3.3. Segundo aclarado con agua osmotizada

La etapa final del proceso de limpieza es un segundo aclarado con agua osmotizada para eliminar todos los restos de la disolución química. Este se lleva a cabo con agua osmotizada, eliminando el rechazo fuera del sistema y hasta que el pH neutro sea alcanzado.

VI.3.4. Evaluación final de la eficacia de la etapa de limpieza

Para determinar la eficacia del proceso de limpieza de las membranas se ha seguido el criterio hidráulico siguiendo el método descrito por [6,7]. A partir de la resistencia hidráulica que ofrece la membrana en cada momento al paso del fluido, se determinó la eficacia hidráulica de la limpieza (EHL), la cual queda descrita en la Ecuación VI.8:

$$EHL = \frac{R_f - R_{m_final}}{R_f - R_{m_inicial}} \cdot 100 \quad (VI.8)$$

Donde, R_{m_final} es la resistencia de la membrana al final de todo el proceso de limpieza.

Además, para evaluar el porcentaje de mejora de la EHL con el empleo de US se ha seguido la Ecuación VI.9 planteada previamente por Muthukumaran et al. [8]:

$$\text{Mejora empleando US (\%)} = \frac{EHL_{US} - EHL}{EHL} \cdot 100 \quad (VI.9)$$

VI.3.5. Cuantificación de la cantidad de proteínas sobre la membrana

Con tal de estudiar el ensuciamiento y la limpieza de las membranas con mayor profundidad, se han cuantificado las proteínas que quedan sobre las membranas UH030 y UP005 tras ser ensuciadas con BSA y tras ser limpiadas tanto con NaOH como con P3 Ultrasil 115. La cuantificación se ha llevado a cabo por dos métodos diferentes: FTIR-ATR y extracción sólido-líquido.

VI.3.5.1. Procedimiento de ensuciamiento y limpieza de membranas

Se realizaron tres pruebas diferentes (las cuales se describen seguidamente) para poder comparar los dos agentes de limpieza que se han probado en esta Tesis Doctoral:

Prueba 1

- Medida de la densidad de flujo de permeado con agua osmotizada.
- Ensuciamiento de la membrana con BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) aplicando las mismas condiciones experimentales que se describieron en el apartado VI.3.2.1.

Prueba 2

- Medida de la densidad de flujo de permeado con agua osmotizada.
- Ensuciamiento de la membrana con BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) aplicando las mismas condiciones experimentales que se describieron en el apartado VI.3.2.1.
- Limpieza de la membrana aplicando el protocolo de limpieza descrito en el apartado VI.3.3. y utilizando NaOH a 45°C y pH 9.

Prueba 3

- Medida de la densidad de flujo de permeado con agua osmotizada.
- Ensuciamiento de la membrana con BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) aplicando las mismas condiciones experimentales que se describieron en el apartado VI.3.2.1.
- Limpieza de la membrana aplicando el protocolo de limpieza descrito en el apartado VI.3.3 y utilizando P3 Ultrasil 115 a 35°C y 0,7% v/v.

VI.3.5.2. Análisis mediante FTIR-ATR

Mediante espectrofotometría del tipo Transformada de Fourier de Infrarrojo-Atenuación Total de Reflectancia (FTIR-ATR) se han cuantificado

las proteínas que quedan sobre la membrana [9,10]. El espectrofotómetro utilizado es de la marca Bruker (Alemania) y se puede observar en la Figura VI.7. Dicho instrumento se encontraba en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia. El fundamento del instrumento FTIR-ATR se basa en que la radiación infrarroja incide sobre una muestra y posteriormente ésta sea capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.



Figura VI.7: Espectrofotómetro FTIR-ATR.

Las muestras de membrana fueron analizadas en recortes de 5 cm². El espectro ATR fue obtenido en el rango 4.000-600 cm⁻¹ (región denominada del IR medio), utilizando para cada barrido 32 scans y 4 cm⁻¹ de resolución.

Aunque existen tres bandas útiles para reflejar la estructura secundaria de las proteínas, la banda Amida I es la más utilizada para detectar proteínas porque es la más sensible a cambios estructurales [11]. La banda Amida I se localiza a longitudes de onda cercanas a 1.656 cm⁻¹ y es debido a la vibración del grupo carbonilo (C=O) [12]. Por otro lado, la banda más representativa de las membranas de PES, que es el material de las

membranas, está localizada a longitudes de onda cercanas a 1.275 cm^{-1} y es debido a la vibración del grupo éter (C-O-C).

Así pues, la cuantificación de las proteínas depositadas en la membrana en el rango $0,5\text{-}350 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ está basada en el ratio $A_{\text{amidal}}/A_{\text{PES}}$ y se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por [13]. A_{amidal} es el área bajo la curva debido a la banda localizada en 1.656 cm^{-1} y A_{PES} es el área bajo la curva debido a la banda localizada en 1.240 cm^{-1} . Las rectas de calibrado representan la relación de áreas $A_{\text{amidal}}/A_{\text{PES}}$ frente a la cantidad de proteínas por área de membrana ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Dichas rectas quedan reflejadas en las Ecuaciones VI.10 y VI.11 para las membranas UH030 y UP005, respectivamente.

$$A_{1656}/A_{1240} = 0,003 \cdot [\text{proteínas}, \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}] + 0,3487 \quad R^2 = 0,970 \quad (\text{VI.10})$$

$$A_{1656}/A_{1240} = 0,0036 \cdot [\text{proteínas}, \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}] + 0,3133 \quad R^2 = 0,974 \quad (\text{VI.11})$$

VI.3.5.3. Análisis mediante extracción sólido-líquido

La cuantificación de proteínas depositadas sobre la membrana a través de extracciones se llevó a cabo en tres etapas: extracción sólido-líquido, destilación y cuantificación de proteínas por el método de Pierce.

1. Extracción sólido-líquido

La extracción de la proteína (BSA) depositada en cada muestra de membrana se llevó a cabo a partir de una extracción sólido-líquido siguiendo el método desarrollado por Pure et al. [14]. La extracción sólido-líquido se llevó a cabo en un extractor tipo Soxhlet. Para llevar a cabo dicha extracción se empleó una cantidad de disolvente de 350 mL, éste era una disolución de acetona/agua en proporción 9/1. Además, el tiempo de extracción fue de unas 2,5 horas.

2. Destilación

Posteriormente a la extracción sólido-líquido, se llevó a cabo una destilación con el objetivo de evaporar la acetona de la mezcla acetona-agua-proteína resultante de la extracción sólido-líquido. Para ello se empleó un rotavapor, es decir, un aparato de destilación rotatorio asociado a un baño María. Dicho baño hace evaporar al líquido de la mezcla acetona-agua con menor punto de ebullición (acetona), posteriormente dicho líquido evaporado se condensa y se recoge en otro recipiente, separando de esta forma el disolvente de la mezcla.

Al finalizar la destilación, se tienen las proteínas disueltas en una pequeña cantidad de agua, se lleva esta disolución hasta 100 mL con agua destilada y se procede a cuantificar las proteínas por el método de Pierce.

3. Método de Pierce

Para determinar la cantidad de proteínas presentes en la disolución, y con ello la cantidad de proteínas extraídas de la membrana, se llevó a cabo el test de Pierce. Se empleó un kit para la determinación de proteínas de la marca AppliChem en el rango $0,5-20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este método se basa en la reacción del ácido bicínico (BCA), ya que es un compuesto capaz de formar un complejo púrpura intenso con iones Cu^{+2} en medio alcalino. Este reactivo forma la base de un método analítico capaz de monitorizar el ión cuproso producido en una reacción entre las proteínas con Cu^{+2} en medio alcalino (reacción de Biuret).

El procedimiento seguido para analizar la cantidad de proteínas por el método de Pierce es:

- Se introduce 1 mL de muestra en el eppendorf de 2 mL.
- Se prepara el "BCA working reagent" con los tres reactivos presentes en el kit. El reactivo A es un tampón químico formado por ácido tartárico y

carbonato alcalino, el reactivo B es una disolución al 4% de BCA en agua y el reactivo C es una disolución al 4% de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua. El “BCA working reagent” consta del 50% v/v del reactivo A, 48% v/v del reactivo B y 2% v/v del reactivo C.

- Se introduce 1 mL del “BCA working reagent” preparado en cada eppendorf y se agitan en el vortex.
- Se introducen los eppendorfs en el baño termostatado a 60°C durante 60 minutos.
- Se extraen los eppendorfs del baño y se enfrían a temperatura ambiente durante unos 10 minutos. A continuación, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro.
- Se lee la absorbancia a $\lambda = 562 \text{ nm}$. Las medidas se deben hacer rápidamente porque las muestras cambian de color con el tiempo.

VI.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

VI.4.1. Análisis de la composición del lactosuero Renylat 45

En la Tabla VI.8 se muestran los métodos llevados a cabo para determinar la composición química de la disolución de lactosuero en polvo Renylat 45.

Tabla VI.8: Métodos analíticos empleados.

Parámetro	Determinación	Método
pH	pH-metro	pH-metro Crison
Conductividad	Conductímetro	Conductímetro Crison
Lactosa	Yoduro potásico-Cloramina T	Norma UNE 34823/1983
Proteínas	BCA test	Método de Pierce
Cenizas	Incineración en mufla	AOAC Método Oficial 930.30
Grasas	Espectrofotometría de IR	Milco-Scan FT 6000
Sólidos totales	Espectrofotometría de IR	Milco-Scan FT 6000
Sólidos totales no grasos	Espectrofotometría de IR	Milco-Scan FT 6000
Iones	Cromatografía iónica	Metrohm 790 IC

VI.4.1.1. Medida del pH y de la conductividad

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una muestra. Mientras que, la conductividad se basa en la medición de todos los iones que se encuentran disueltos en un medio acuoso. Para medir el pH y la conductividad se empleó un pH-metro y un conductímetro respectivamente de la marca Crison.

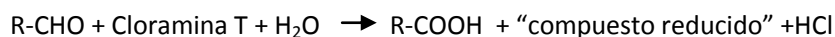
VI.4.1.2. Determinación de la lactosa

La norma UNE 34826/1983 indica cómo determinar el contenido de lactosa en la leche siguiendo el método yodométrico con Cloramina T. Este método es el oficial en España para la determinación del contenido de lactosa en la leche.

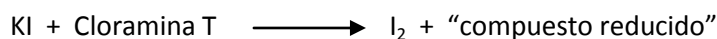
Se basa en una primera desproteínización de la muestra con ácido tungstico, una posterior adición al filtrado de una disolución de Cloramina T

y disolución de yoduro potásico. Seguidamente, la cantidad de Cloramina T que no reacciona se valora a través de una titulación de yodo liberado con una disolución de tiosulfato sódico. Finalmente, la diferencia en la cantidad de Cloramina T en una prueba en blanco y la cantidad que queda en la muestra analizada es equivalente a la cantidad de lactosa en la muestra. La sucesión de reacciones químicas producidas son:

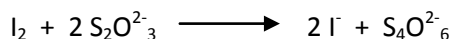
Reacción entre la lactosa y la Cloramina T



Reacción entre la Cloramina T y el IK



Valoración del I₂ liberado



El material empleado para analizar la lactosa se detalla seguidamente:

- Balanza analítica de sensibilidad 0,1 mg.
- Matraces aforados de 100 mL con tapón.
- Pipetas de 5, 10 y 20 mL.
- Dosificadores de 25 y 50 mL.
- Papel de filtro.
- Matraces Erlenmeyer de 150 mL y 250 mL con tapón esmerilado.
- Bureta de 10 mL, con subdivisiones de 0,05 mL.

Los reactivos empleados se describen a continuación:

- Ácido túngstico. Se disuelven 7 g de tungstato sódico en 870 mL de agua osmotizada, se añaden 0,1 mL de una solución de ácido ortofosfórico (88% p/p) y 70 mL de una solución de ácido sulfúrico 1 N.
- Solución de Cloramina T 0,04 N. Se disuelven 5,7 g de Cloramina T en 1 L de agua osmotizada.
- Solución de tiosulfato sódico 0,04 N. Se disuelve 10,3 g de tiosulfato sódico en 1 L de agua osmotizada.
- Solución de yodato potásico 0,04 N. Se disuelven 1,4268 g de yodato potásico en 1 L de agua osmotizada.
- Yoduro potásico, disolución al 10% m/v recién preparada e incolora.
- Ácido clorhídrico 2N. Se diluyen 165 mL de ácido clorhídrico concentrado (37% p/p) en un matraz aforado de 1 L.
- Almidón soluble al 1%. Se diluye en un mortero con un poco de agua 1 g de almidón soluble. Añadir la papilla fluida sobre 100 mL de agua osmotizada y calentar hasta ebullición. Dejar enfriar y reposar varias horas, decantar y filtrar.

El procedimiento experimental seguido para el análisis se detalla seguidamente:

- Homogeneizar la muestra de lactosuero a temperatura ambiente y trasvasar 10 mL de ésta a un matraz aforado de 100 mL.
- Añadir 25 mL de agua osmotizada, 40 mL de ácido túngstico y mezclar suavemente. Enrasar hasta 100 mL con agua osmotizada y dejar reposar unos 30 min. Filtrar y recoger en un matraz.
- Con una pipeta tomar 10 mL de filtrado y ponerlo en un matraz erlenmeyer de 250 mL provisto de tapón esmerilado.
- Añadir 5 mL de la solución de yoduro potásico y 20 mL de la solución de Cloramina T y mezclar.
- Tapar el matraz (humedecer previamente el tapón con un poco de solución de yoduro potásico) y mantenerlo en condiciones de oscuridad durante 1,5 horas a 18-20°C.
- Añadir al matraz 5 mL de la solución de ácido clorhídrico y 10 mL de la solución de tiosulfato de sodio.

- Valorar con una aproximación de 0,02 mL con la solución de tiosulfato. Hacia el final de la valoración, añadir dos o tres gotas de la solución de almidón.
- Se realiza este mismo procedimiento (muestra en blanco) empleando 10 mL de agua destilada en lugar del filtrado.

Finalmente, aplicando la Ecuación VI.12 se determina el contenido de lactosa en la muestra:

$$\text{Lactosa (\%)} = (V - V') \cdot F \cdot F' \cdot 100 \quad (\text{VI.12})$$

Donde, F es el factor volumétrico de corrección para la leche desnatada ($F=0,996$), F' es el factor de conversión a gramos de lactosa ($F=0,0072$), V es volumen en mL de tiosulfato utilizado en el blanco y V' es el volumen en mL de tiosulfato utilizada para la muestra.

VI.4.1.3. Determinación de proteínas

Para la cuantificación de proteínas se empleó el método del ácido bicinonónico (BCA). El fundamento teórico de este método es idéntico al descrito en la sección VI.3.5.3. (Análisis mediante extracción sólido líquido) pero aplicado en distinto rango de medición; en este caso desde 0 hasta 1000 mg·L⁻¹.

El material empleado para el análisis de proteínas se detalla seguidamente:

- Micropipeta de 10 a 100 µL y de 100 a 1.000 µL con sus respectivas puntas.
- Eppendorfs de 1,5 mL.
- Agitador vórtex.
- Base agitadora magnética e imán.
- Baño termostataado a 37°C.

- Espectrofotómetro y cubetas.

El procedimiento experimental seguido para cuantificar proteínas es el siguiente:

- Se introducen 50 μL de muestra en el eppendorf de 1,5 mL.
- Se prepara el "BCA working reagent". Se necesita 1 mL de este reactivo por cada muestra o punto de la recta de calibrado. La proporción empleada para preparar el "BCA working reagent" es: 1 mL de solución de BCA y 20 μL de disolución de sulfato cúprico al 4%. Tras preparar éste, se agita en el agitador magnético.
- Se introduce 1 mL del "BCA working reagent" preparado en cada eppendorf y se agitan en el vortex.
- Se introducen los eppendorfs en el baño termostático a 37°C durante 30 minutos.
- Se extraen los eppendorfs del baño y se enfrían a temperatura ambiente. A continuación, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro.
- Se lee la absorbancia a $\lambda = 562 \text{ nm}$. Las medidas se deben hacer rápidamente porque las muestras cambian de color con el tiempo.

VI.4.1.4. Determinación de cenizas

El contenido de cenizas de una muestra, expresado en porcentaje en peso, es el producto resultante de la incineración del extracto seco de la leche.

El material empleado es el siguiente:

- Balanza de sensibilidad 0,1 mg.
- Desecador provisto de un buen deshidratante.
- Horno eléctrico con circulación de aire.

- Cápsula de porcelana.

El procedimiento experimental llevado a cabo para medir el porcentaje de cenizas se detalla a continuación:

- Secar la cápsula de porcelana en la estufa durante 30 minutos, enfriar en el desecador y pesar (P_0).
- Colocar aproximadamente 5 mL de muestra en el crisol, pesar el crisol (P_1) e introducir en un horno regulado a 500-550°C durante 3 horas.
- Pesar el crisol con la muestra (P_2) después de la desecación.

El porcentaje de cenizas (% C) queda determinado por la Ecuación VI.13:

$$\% C = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \quad (\text{VI.13})$$

VI.4.1.5. Espectrofotometría de IR Milco-Scan FT 6000

El MilcoScan FT6000 es un espectrofotómetro de infrarojo empleado para el análisis de leche líquida situado en el Departamento de Ciencia Animal de la Universidad Politécnica de Valencia. El equipo consta de un módulo de medición y un PC externo con software específico que permite realizar las diferentes operaciones del análisis, así como el calibrado y control del equipo. A pesar de ser muy versátil, cada medida con MilcoScan FT6000 es simple, ya que todas las operaciones con la excepción de introducción de la muestra, se efectúan usando el PC.

Con este espectrofotómetro y tras un previo calibrado se han medido el contenido en grasas, sólidos totales y sólidos no grasos del concentrado de proteínas. La duración de cada análisis tarda entre 30-45 segundos.

VI.4.1.6. Cromatografía iónica

La cromatografía de iones es una técnica que permite la determinación escalonada de aniones o cationes utilizando columnas intercambiadoras de iones.

El cromatógrafo empleado es de la marca Metrohm 790 personal IC (Figura VI.8). Dispone de una válvula de inyección, un dosificador, un módulo supresor (sólo para aniones) y una célula o detector de conductividad con compensación de temperatura.

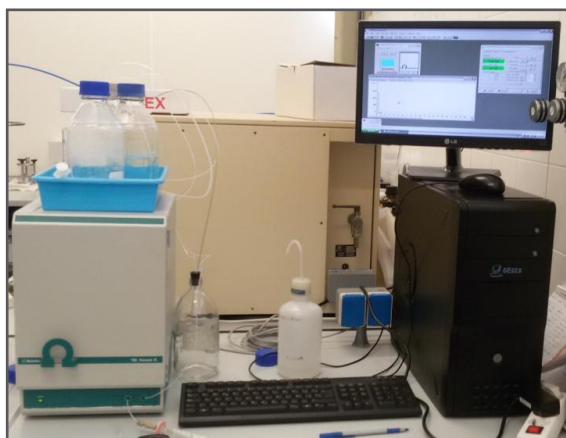


Figura VI.8: Cromatógrafo iónico Metrohm 790.

Está constituido por varios elementos:

- Columnas iónicas. Las columnas catiónica y aniónica utilizadas son la Metrosep C2-150 y Metrosep A supp5, respectivamente. La columna aniónica es de alcohol polivinílico con grupos amonio cuaternarios y la columna catiónica es de gel de sílice con grupos carboxílicos.
- Pre-columna. Está ubicada antes de cada columna (aniónica/catiónica) para protegerla de obstrucciones por partículas o materia orgánica.
- Módulo supresor: transforma el diluyente y los aniones separados en su forma ácida.

A través de la cromatografía de aniones se determinó la concentración de Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} en el suero lácteo real. La columna aniónica utiliza tres disoluciones:

- Eluyente: Disolución de bicarbonato sódico de concentración 1 mM y carbonato sódico de concentración 3,2 mM.
- Enjuague: agua bidestilada.
- Supresor: es una disolución de ácido sulfúrico de concentración 50 mM.

Además, para el análisis de aniones se requieren los siguientes reactivos:

- Agua bidestilada filtrada previamente con un filtro de membrana de 0,45 μm para evitar que se obturen las columnas.
- Disolución diluyente, bicarbonato-carbonato de sodio: NaHCO_3 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ y Na_2CO_3 3,2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para ello, se pesan 0,0843 g de NaHCO_3 y 0,3399 g de Na_2CO_3 y se diluyen hasta 1 L de agua bidestilada. Posteriormente se filtra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm .
- Disolución supresora, ácido sulfúrico 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: se mide 2,776 mL de H_2SO_4 y se lleva a 1 L con agua bidestilada.
- Disoluciones patrón hasta 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: Se preparan una serie de disoluciones aniónicas patrón pesando la cantidad indicada de cada sal. Estas disoluciones se conservan en botellas de plástico en frigorífico.

El procedimiento experimental se detalla seguidamente:

- Se enciende el cromatógrafo de iones, se enciende la bomba del eluyente y la del supresor hasta que se estabilice el sistema.
- Se marcan las condiciones de operación: caudal de eluyente de 0,70 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, presión máxima de 15 MPa y presión mínima de 0,1 MPa.
- Una vez que la línea base sea estable, lo que significa que se han alcanzado las condiciones de equilibrio, se inyectan los patrones de calibrado para cada anión y las muestras.
- Finalmente el software a través de la recta de calibrado calcula la concentración de cada anión en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La concentración de los cationes Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} en el suero lácteo se determinó a través de la cromatografía de cationes. La columna catiónica emplea como eluyente una disolución de ácido tartárico de concentración 4 mM y ácido dipicolínico de concentración 1 mM. En este caso, no se utiliza supresor químico.

Los reactivos que requiere la cromatografía catiónica se describen a continuación:

- Agua bidestilada preparada de la misma forma que para el caso de la columna aniónica.
- Disolución diluyente, tartarico-dipicolínico: se prepara una disolución de ácido tartárico $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ y de ácido dipicolínico $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Se disuelven en 1 L con agua bidestilada, luego se filtran a través del filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$.
- Disoluciones patrón hasta $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: Se preparan una serie de disoluciones catiónicas patrón pesando la cantidad indicada de cada sal. Estas disoluciones se conservan en botellas de plástico en frigorífico.

El procedimiento de análisis es idéntico a la determinación de aniones, a excepción de que en este caso el caudal de eluyente es de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

VI.4.2. Otras técnicas de análisis

Seguidamente se detallan otras técnicas instrumentales empleadas para caracterizar tanto las membranas como las disoluciones empleadas para el ensuciamiento de las mismas.

VI.4.2.1. Medida del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de las tres disoluciones alimento (BSA, BSA con CaCl_2 y lactosuero Renylat 45) se midió con el analizador Zetasizer Nano ZS90 (Figura VI.9).



Figura VI.9: Zetasizer Nano ZS90.

La medida del tamaño de partícula está basada en la técnica Dynamic Light Scattering (DSL). Esta técnica mide la velocidad de difusión de las partículas en el líquido debida al movimiento Browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. El movimiento browniano es el movimiento libre o aleatorio de las partículas en el seno de las moléculas de un solvente (partículas suspendidas en un líquido). Esto se realiza midiendo la velocidad de fluctuación de la intensidad de la luz dispersada con la ayuda de un sistema óptico adecuado. Finalmente, el diámetro medio de las partículas es calculado por el software a partir de dicha intensidad de la luz medida por el aparato.

El procedimiento para realizar la medida del tamaño de partícula es:

- Encender el dispositivo *Zetasizer* al menos 1 hora antes de realizar las mediciones.

- Ejecutar el software *Zetasizer* y observar que el piloto luminoso del dispositivo esté en verde.
- Preparar la muestra. Limpiar con agua destilada la cubeta y después con etanol, posteriormente introducir la muestra en la cubeta hasta una altura de entre 1 y 1,5 cm.
- Introducir la cubeta en el analizador de partículas.
- Seleccionar en el software “size”, “medida manual” y “start”.

VI.4.2.2. Medida del potencial Z

El potencial Z o carga de la disolución describe la intensidad del campo eléctrico estático de la capa doble en el límite entre el grano y el fluido (plano de corte). A nivel práctico, da información de la carga de la disolución en función de la variación del pH y, con ello, del pH al cual la carga de la disolución es cero y cambia su valor. Este punto se denomina punto isoeléctrico de la disolución.

1. Potencial zeta de la disolución

El procedimiento experimental para el análisis del potencial Z es idéntico al del tamaño de partícula y con el mismo instrumento, con la excepción de que en el software se selecciona “zeta”. Además, se ajusta el pH de la disolución problema según convenga, con HCl 0,1 M y con NaOH 0,1 M para medir el potencial Z a varios valores de pH.

2. Potencial zeta de las membranas

El potencial Z de las membranas poliméricas fue determinado por el analizador BI-EKA (Brookhaven Instruments, USA), que mide el “streaming potential” y a partir de éste el software determina el potencial Z mediante la ecuación de "Helmholtz-Smoluchowski". Este instrumento incluye un

analizador electrocinético (EKA), una celda para realizar las medidas, electrodos Ag/AgCl y un sistema de control. El citado instrumento se encontraba en la Universidad Técnica de Lisboa.

El procedimiento seguido experimentalmente es:

- Encender el dispositivo y ejecutar el software.
- Preparar las disoluciones de electrolito. Como electrolito se emplean dos disoluciones 0,0001 M y 0,0005 M de KCl ajustadas con HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M a pH's diferentes.
- Poner en contacto las muestras de membrana con la disolución de electrolito para que dichas membranas al pasar la disolución de electrolito en sentido tangencial se carguen eléctricamente. Las membranas se colocan en una celda rectangular, perfectamente encajadas, y siendo separadas sus capas activas por varios separadores. Colocamos dos membranas con sus capas activas en sentidos inversos, pero en contacto directo con el electrolito que pasa a través de ellas.

VI.4.2.3. Análisis microscópico: microscopio de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM), al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El AFM MultiMode con controlador Nanoscope V empleado para el análisis de las membranas UH030 y UP005 nuevas es de la marca Veeco (USA). El área de membrana analizada fue de 30 μm^2 .

Aunque hay diferentes parámetros matemáticos que describen la rugosidad de una muestra, el más comúnmente empleado es la rugosidad media (R_a). R_a se define como la media aritmética del perfil de rugosidad de la muestra, es calculado por el software y queda definido por la Ecuación VI.14.

$$R_a = \frac{1}{L_x \cdot L_y} \cdot \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x,y)| dx dy \quad (\text{VI. 14})$$

Donde, L_x y L_y son las dimensiones de los límites del área específica medida en x e y, respectivamente. El resultado final de rugosidad se calcula como el valor medio de 10 puntos seleccionados aleatoriamente de entre el área de membrana seleccionada.

VI.4.2.4. Medida del ángulo de contacto

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Esta medida es interesante porque indica el grado de hidrofiliicidad (mayor hidrofiliicidad cuanto menor ángulo de contacto) que tienen las membranas analizadas. Se midió el ángulo de contacto de las membranas UH030 y UP005 (nuevas, sucias y limpiadas con NaOH y P3 Ultrasil 115) con el instrumento Dataphysics OCA (Data Physics Instruments GmbH, Alemania) ubicado en el centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular de la Universidad Politécnica de Valencia.

Para la medida del ángulo de contacto se empleó un recorte de cada tipo de membrana de unos 60 mm de largo y 25 mm de ancho. El ángulo de contacto fue determinado como valor promedio de la medida del ángulo de contacto de 10 gotas de agua ultrapura sobre la superficie de cada membrana.

El tiempo durante el cual las gotas de agua alcanzan el equilibrio con la superficie de la membrana es importante porque si hay movilidad de las cadenas poliméricas que forman la membrana, los grupos funcionales en contacto con las gotas de agua pueden cambiar e interferir en los resultados. En este caso, el tiempo de equilibrio oscila entre 10 y 20 segundos.

VI.5. BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Norazman, W. Wu, H. Li, V. Wasinger, H. Zhang, V. Chen, Evaluation of chemical cleaning of UF membranes fouled with whey protein isolates via analysis of residual protein components on membranes surface, *Sep. Purif. Technol.* 103 (2013) 241–250.

[2] S. Popović, M. Djurić, S. Milanović, M.N. Tekić, N. Lukić, Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 101 (2010) 296–302.

[3] C. Astudillo, J. Parra, S. González, B. Cancino, A new parameter for membrane cleaning evaluation, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 286–293.

[4] M. Rabiller-Baudry, M. Le Maux, B. Chaufer, L. Begoin, Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR—FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane, *Desalination*. 146 (2002) 123–128.

[5] S.S. Popović, M.N. Tekić, M.S. Djurić, Kinetic models for alkali and detergent cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 94 (2009) 307–315.

[6] P. Matzinos, R. Álvarez, Effect of ionic strength on rinsing and alkaline cleaning of ultrafiltration inorganic membranes fouled with whey proteins, *J. Memb. Sci.* 208 (2002) 23–30.

[7] S. Muthukumar, S.E. Kentish, G.W. Stevens, M. Ashokkumar, R. Mawson, The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions, *J. Food Eng.* 81 (2007) 364–373.

[8] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, F. Grieser, The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.

[9] L. Paugam, D. Delaunay, N.W. Diagne, M. Rabiller-Baudry, Cleaning of skim milk PES ultrafiltration membrane: On the real effect of nitric acid step, *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 275–280.

[10] L. Bégoïn, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, C. Faille, P. Blanpain-Avet, T. Bénézech, T. Doneva, Methodology of analysis of a spiral-wound

module. Application to PES membrane for ultrafiltration of skimmed milk, *Desalination*. 192 (2006) 40–53. doi:10.1016/j.desal.2005.10.010.

[11] S.E. Glassford, B. Byrne, S.G. Kazarian, Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins, *Biochim. Biophys. Acta*. 1834 (2013) 2849–2858.

[12] D. Delaunay, M. Rabiller-Baudry, J.M. Gozávez-Zafrilla, B. Balannec, M. Frappart, L. Paugam, Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1106–1117.

[13] L. Bégoïn, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration, *Desalination*. 192 (2006) 25–39.

[14] L. Pure, J. Tanninen, M. Nyström, Analyses of organic foulants in membranes fouled by pulp and paper mill effluent using solid-liquid extraction, *Desalination*. 143 (2002) 1–9.

CAPÍTULO VII

**RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE
LAS MEMBRANAS Y DISOLUCIONES**

MODELO

VII. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y DISOLUCIONES MODELO

VII.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Los dos parámetros fundamentales que caracterizan a una membrana son la permeabilidad y la resistencia intrínseca de la membrana.

Además, para el caso de las membranas planas (UH030 y UP005) también se han determinado el potencial Z, el ángulo de contacto (AC) y la rugosidad. Estos tres parámetros complementan la caracterización de las membranas y añaden información sobre su superficie.

VII.1.1. Permeabilidad de la membrana

La Ley de Darcy (Ecuación VII.1) relaciona la densidad de flujo de permeado con la presión transmembranal y la resistencia intrínseca de la membrana. Se aplica para procesos en los que el líquido fluye a través de un medio poroso. Las Figuras VII.1, VII.2, VII.3 y VII.4 muestran a modo de ejemplo la evolución lineal de la densidad de flujo de permeado al paso de agua desionizada con la presión transmembranal aplicada en ensayos realizados con cada uno de los cuatro tipos de membranas utilizadas en la presente Tesis Doctoral.

$$J = K \cdot (\Delta P + \Delta \Pi) = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{VII. 1})$$

Además, el valor de la pendiente de la recta J vs ΔP se corresponde con el coeficiente de permeabilidad (K) al paso de agua desionizada ya que la diferencia de presión osmótica ($\Delta \Pi$) entre el alimento y permeado se puede considerar cero. K también se puede relacionar con la resistencia de la membrana a través de la Ecuación VII.2.

$$K = \frac{1}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{VII. 2})$$

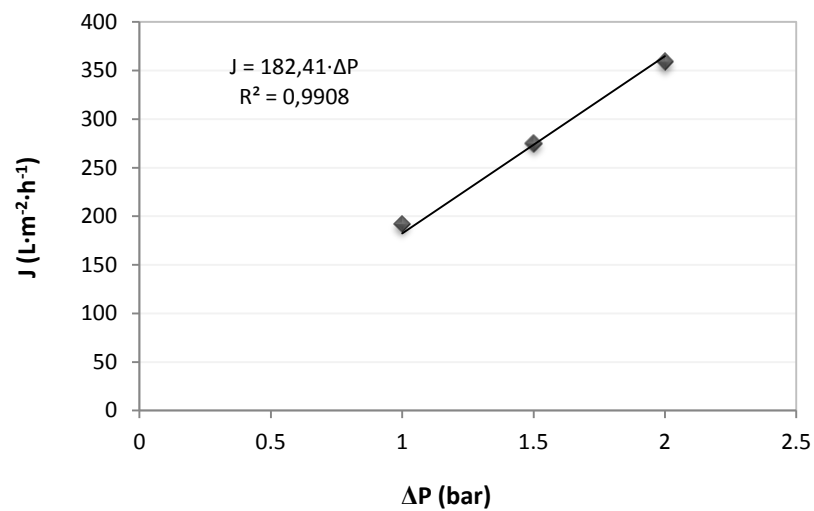


Figura VII.1: Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana UH030.

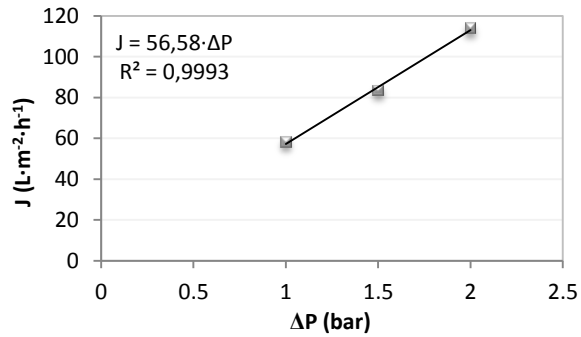


Figura VII.2: Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana UP005.

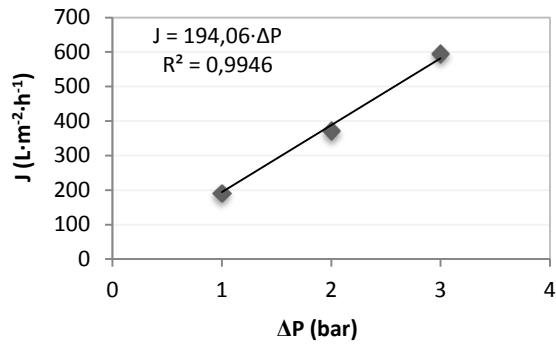


Figura VII.3: Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana Inside Céram 50 kDa.

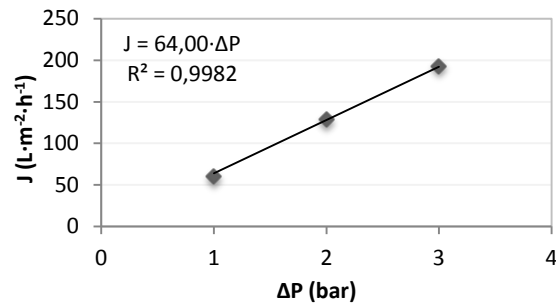


Figura VII.4: Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal para la membrana Inside Céram 15 kDa.

De esta forma, las permeabilidades de las membranas poliméricas UH030 y UP005 al paso de agua desionizada son $182,41 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ y $56,58 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectivamente. Las membranas cerámicas Inside Céram de 50 kDa e Inside Céram de 15 kDa presentan unas permeabilidades de $194,06 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ y $64,00 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectivamente. La Tabla VII.1 muestra una comparativa de las densidades de flujo de permeado típicas para cada membrana según el fabricante y las permeabilidades obtenidas experimentalmente. Se puede comprobar que los valores obtenidos experimentalmente concuerdan con los dados por el fabricante.

Tabla VII.1: Densidad de flujo de permeado.

Membrana	Datos dados por el fabricante		Datos experimentales
	Densidad de flujo de permeado ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Condiciones experimentales	Permeabilidad de la membrana ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)
UH030	> 100	3 bar, 20°C	182,41
UP005	> 30	3 bar, 20°C	56,58
Inside Céram 50 kDa	≈ 200	1 bar, 25°C	194,06
Inside Céram 15 kDa	≈ 70	1 bar, 25°C	64,00

Además, según la ecuación de Hagen-Poiseuille, el valor de la densidad de flujo de permeado es proporcional al tamaño de poro de la membrana. Así pues, se puede comprobar que el valor de la permeabilidad es proporcional al tamaño de poro de la membrana, siendo ésta mayor para la membrana de 50 kDa, seguida de la de 30 kDa, de la de 15 kDa y finalmente la de 5 kDa. Además, estos valores están dentro del rango típico de permeabilidades para membranas de UF. Por otro lado, los valores obtenidos experimentalmente son comparables con los valores de permeabilidad publicados por Antón et al. [1] quienes trabajaron con seis membranas de UF de diferente tamaño de poro.

Finalmente, añadir que para que los resultados obtenidos sean comparables, cuando la permeabilidad de la membrana variaba más de un 20% sobre el valor dado por el fabricante (Tabla VII.1), se desechaba la membrana y se utilizaba un nuevo recorte.

VII.1.2. Resistencia intrínseca de la membrana

La resistencia intrínseca de la membrana se calcula aplicando la Ecuación VII.2, sabiendo que μ es la viscosidad del agua a 25°C, que es de $0,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De este modo, las resistencias intrínsecas de las membranas poliméricas UH030 y UP005 son $2,22 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $7,15 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, respectivamente. Las membranas cerámicas Inside Céram de 50 kDa y 15 kDa presentan valores de resistencia intrínseca de la membrana de $2,08 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ y $6,32 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, respectivamente.

VII.1.3. Análisis superficial de las membranas orgánicas

El potencial Z indica el valor de la carga que presenta la superficie de la membrana en función del pH. Para la medida del potencial Z se emplearon dos disoluciones a diferente concentración de electrolito (KCl). Además, también se ha determinado el ángulo de contacto y la rugosidad de las membranas UH030 y UP005.

Las Tablas VII.2 y VII.3 muestran los valores del potencial Z obtenidos para las membranas UH030 y UP005. Puede observarse cómo la fuerza iónica afecta ligeramente al potencial Z de las membranas. Ambas membranas mostraron un potencial Z más negativo cuanto más baja fue la fuerza iónica. El potencial Z de la membrana UP005 (-8,07 mV) fue más negativa que el de la UH030 (-6,33 mV). Sin embargo, al aumentar la fuerza iónica, los grupos poliméricos de ambas membranas presentan menos

diferencias respecto a los valores de potencial Z, -4,60 y -5,42 mV para las membranas UP005 y UH030, respectivamente. Estos resultados muestran que probablemente la membrana UP005 tiene una densidad de grupos funcionales más alta que la membrana UH030 al mismo valor de pH. Al aumentar el pH y dejar constante la fuerza iónica, el potencial Z se hace más negativo para ambas membranas [2].

Tabla VII.2: Potencial Z en función del pH para la membrana UP005.

UP005			
KCl=0,0005M		KCl=0,0001M	
pH	Potencial Z (mV)	pH	Potencial Z (mV)
5,22	-4,10	5,09	-7,45
5,60	-4,15	5,65	-7,66
6,63	-4,60	6,75	-8,07

Tabla VII.3: Potencial Z en función del pH para la membrana UH030.

UH030			
KCl=0,0005M		KCl=0,0001M	
pH	Potencial Z (mV)	pH	Potencial Z (mV)
5,06	-3,56	5,15	-6,41
5,65	-3,82	5,68	-6,49
6,69	-5,42	6,73	-6,33

La Tabla VII.4 muestra los valores obtenidos en cuanto al ángulo de contacto y la rugosidad media. Además, presenta el valor del potencial Z (previamente comentado) para pH alrededor de 6,7. El ángulo de contacto está directamente relacionado con el grado de hidrofiliidad de una membrana y depende del material y de la porosidad de dicha membrana [3]. Se considera que una membrana es hidrofílica si el ángulo de contacto no es superior a 90° [4]. Como se puede observar en la Tabla VII.4, ambas

membranas son hidrofílicas y los ángulos de contacto son similares y están de acuerdo con los valores publicados por otros autores [5,6]. El primero de ellos publicó un ángulo de contacto de 56° para la membrana UH030 y el segundo de ellos obtuvo un ángulo de contacto de 45° para la membrana UP005. No obstante, la membrana UH030 muestra un ángulo de contacto ligeramente superior a la membrana UP005. Este hecho puede ser debido a diferencias en la rugosidad de la membrana tal y como publicaron Li et al. y Hou et al. [7,8], quienes demostraron que mayores rugosidades implican mayores valores del ángulo de contacto.

Por otro lado, la rugosidad de una membrana está relacionada con el ensuciamiento de ésta. Cuando la rugosidad de una membrana aumenta, el ensuciamiento sufrido es más pronunciado debido a que la rugosidad en la superficie de la membrana favorece la adsorción en la superficie de la membrana de las moléculas de suciedad [9].

Tabla VII.4: Ángulo de contacto, rugosidad media y potencial Z.

	UH030	UP005
Ángulo de contacto (°)	65,54	54,27
Rugosidad media (nm)	12,12	1,59
Potencial Z (mV) (pH ≈ 6,7)	-8,07	-6,33

VII.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES MODELO

El BSA y el suero lácteo son disoluciones modelo de proteínas empleadas normalmente en investigación [10–12]. Además, para estudiar cómo afecta la concentración de sales al ensuciamiento de la membrana se empleó CaCl₂ tal y como han sugerido otros autores [13,14].

VII.2.1. Concentración, composición, pH y conductividad

Como se ha comentado, las disoluciones empleadas para llevar a cabo el ensuciamiento de las membranas son: disolución de BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) junto con CaCl_2 ($1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y una disolución de suero lácteo Renylat 45 ($22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La composición del Renylat 45 fue determinada analíticamente y resumida en la Tabla VII.5. Tal como era de esperar, el suero lácteo está formado principalmente por lactosa y proteínas. Aunque hay muchos iones presentes en el Renylat 45, como fosfatos, magnesio o sulfatos, los iones presentes en mayor proporción son el potasio, sodio, cloruro y calcio. Por ejemplo, Cuartas-Urbe et al. y Macedo et al. [15,16] trabajaron con sueros lácteos de composición muy similar. Además, tal y como publicaron Merin y Gsan et al. [17,18], en la industria láctea los principales componentes responsables del ensuciamiento de las membranas son las proteínas y los iones, principalmente el calcio.

Tabla VII.5: Composición del Renylat 45 en polvo.

Componente	Valor (% w/w)
Lactosa	63,72
Proteínas	38,144
Grasa	0,20
Ceniza	6,01
K^+	1,560
Na^+	1,210
Cl^-	1,128
Ca^{+2}	0,711
PO_4^{-3}	0,441
Mg^{+2}	0,224
SO_4^{-2}	0,080

Finalmente, la Tabla VII.6 muestra el pH y la conductividad de las tres disoluciones modelo. El pH de las tres disoluciones está en torno al pH neutro (7,5). Sin embargo, en cuanto al valor de conductividades hay más diferencias. El BSA es la disolución que menor conductividad presenta, seguida del Renylat 45 y finalmente, el BSA/CaCl₂. Como era de esperar, la presencia del CaCl₂ hace aumentar notablemente la conductividad.

Tabla VII.6: Concentración, pH y conductividad de las tres disoluciones.

	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
Concentración (g·L ⁻¹)	10	10/1,7	22,22
pH	7,3	6,89	7,25
Conductividad (μS·cm ⁻¹)	135	2690	1580

VII.2.2. Tamaño de partícula y potencial Z

La Tabla VII.7 muestra el potencial Z al pH de la disolución durante la etapa de ensuciamiento (pH 7,5) y el tamaño medio de partícula de las tres disoluciones modelo. Los resultados muestran que la disolución de BSA y la disolución de BSA/CaCl₂ tienen un tamaño medio de partícula similar (9,04 nm y 10,14 nm, respectivamente), lo que implica que un aumento de la fuerza iónica en la disolución no afecta al tamaño de partícula. Sin embargo, el suero lácteo Renylat 45 presenta un tamaño de partícula mucho mayor (971 nm) que la disolución de BSA y, en este caso, el tamaño de partícula es más bien un indicador del grado de agregación de las partículas [19]. Como se puede observar en la Tabla VII.5, Renylat 45 es una disolución formada por varios componentes, lo que implica un amplio rango de tamaño de partícula que justifica que el valor medio sea bastante más alto que el del BSA. Según datos bibliográficos, existen diferencias significativas en cuanto al tamaño de partícula del suero lácteo. Por ejemplo, Narong et al. [20] trabajaron con un suero lácteo con un tamaño

de partícula de 5.300 nm. Por el contrario, Kulmyrzaev et al. [21] encontraron un tamaño de partícula medio de 530 nm.

Las Figuras VII.5, VII.6 y VII.7 representan la distribución del tamaño de partícula de las tres disoluciones probadas. Las partículas que forman una disolución dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que es dependiente del tamaño de la partícula. En este sentido, en el eje de abscisas se representa la distribución del tamaño de partícula, mientras que el eje de ordenadas representa la intensidad relativa de la luz dispersada. Se puede observar que el pico de mayor intensidad y que a su vez se corresponde con el de mayor área, concuerda con el valor promedio del tamaño de partícula que se muestra en la Tabla VII.7 para las tres disoluciones. Además, es importante añadir que cada disolución alimento se repitió tres veces (de ahí la nomenclatura Ensayo 1, 2 y 3 de las figuras).

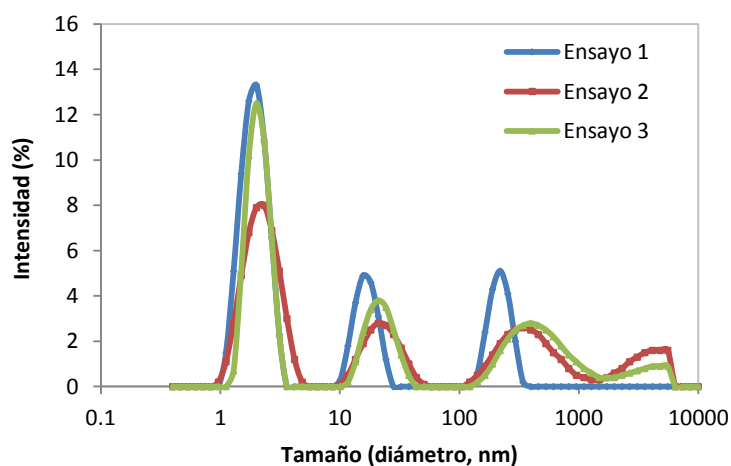


Figura VII.5: Distribución del tamaño de partícula del BSA.

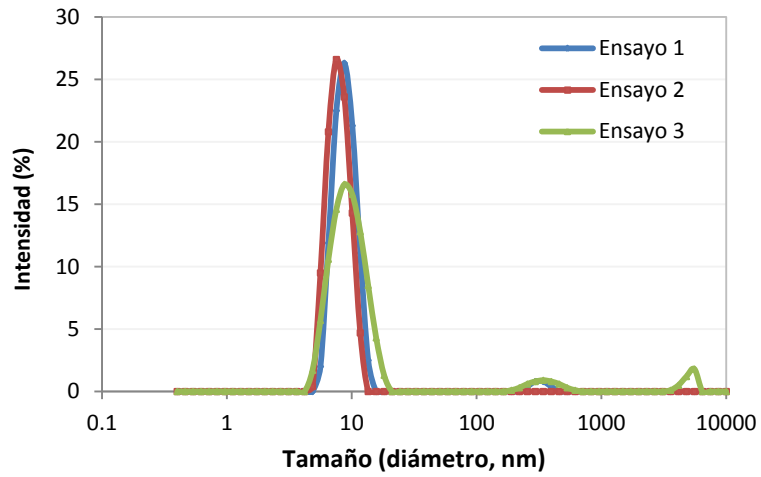


Figura VII.6: Distribución del tamaño de partícula del BSA/CaCl₂.

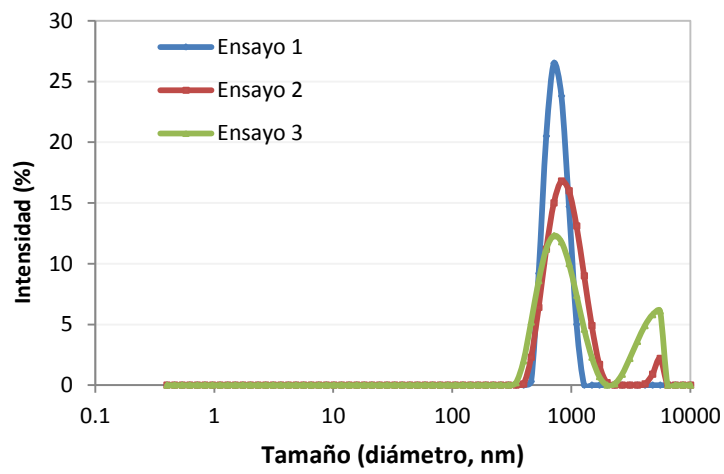


Figura VII.7: Distribución del tamaño de partícula del Renylat 45.

Por otro lado, el pH de las disoluciones alimento utilizadas en la etapa de ensuciamiento fue de 7,5. A este pH, el potencial Z fue negativo para las tres disoluciones. En este caso, la concentración de sal afectó al potencial Z ya que la disolución de BSA/CaCl₂ presentó un valor de potencial Z más alto que la disolución de BSA. Esto es debido a la adsorción de los iones de calcio sobre las partículas de BSA, lo cual modera la carga negativa de los coloides [22,23]. La disolución de Renylat 45 también presentó un potencial Z negativo. Este resultado está en concordancia con estudios previos [24,25].

Teniendo en cuenta que las membranas UH030 y UP005 también tienen un potencial Z negativo (Tabla VII.4), se puede concluir que la carga no fue un factor determinante sobre el ensuciamiento de las membranas ya que tanto las membranas como las tres disoluciones a pH 7,5 presentan cargas negativas.

Tabla VII.7: Potencial Z y tamaño medio de partícula.

Disolución alimento	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
Tamaño de partícula (diámetro, nm)	9,04	10,14	971,08
Potencial Z (mV)	-44,06	-8,36	-28,55

VII.3. BIBLIOGRAFÍA

[1] E. Antón, J.R. Álvarez, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, A. Pihlajamäki, S. Luque, Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions, *Chem. Eng. Sci.* 134 (2015) 178–195.

[2] B.D. Coday, T. Luxbacher, A.E. Childress, N. Almaraz, P. Xu, T.Y. Cath, Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 478 (2015) 58–64.

[3] H. Susanto, M. Ulbricht, Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance, *Langmuir.* 23 (2007) 7818–7830.

[4] S. Muthu, A. Childress, J. Brant, Propagation-of-uncertainty from contact angle and streaming potential measurements to XDLVO model assessments of membrane-colloid interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 428 (2014) 191–198.

[5] S. Metsämuuronen, M. Nyström, Enrichment of α -lactalbumin from diluted whey with polymeric ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 337 (2009) 248–256.

[6] G. Balcioglu, Z.B. Gönder, Recovery of baker's yeast wastewater with membrane processes for agricultural irrigation purpose: Fouling characterization, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 630–640.

[7] Q. Li, X. Pan, Z. Qu, X. Zhao, Y. Jin, H. Dai, B. Yang, X. Wang, Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features, *Desalination.* 309 (2013) 38–45.

[8] D. Hou, G. Dai, H. Fan, J. Wang, C. Zhao, H. Huang, Effects of calcium carbonate nano-particles on the properties of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation, *Desalination.* 347 (2014) 25–33.

[9] P.J. Evans, M.R. Bird, A. Pihlajam, M. Nyström, The influence of hydrophobicity , roughness and charge upon ultrafiltration membranes for black tea liquor clarification, *J. Memb. Sci* 313 (2008) 250–262.

[10] M.O. Nigam, B. Bansal, X.D. Chen, Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes, *Desalination*. 218 (2008) 313–322.

[11] Y.N. Wang, C.Y. Tang, Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes—The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties, *J. Memb. Sci.* 376 (2011) 275–282.

[12] A. Afonso, J.M. Miranda, J.B.L.M. Campos, Numerical study of BSA ultrafiltration in the limiting flux regime — Effect of variable physical properties, *Desalination*. 249 (2009) 1139–1150.

[13] M.C. Almecija, A. Martinez-Ferez, A. Guadix, M.P. Paez, E.M. Guadix, Influence of the cleaning temperature on the permeability of ceramic membranes, *Desalination*. 245 (2009) 708–713.

[14] H. Mo, K.G. Tay, H.Y. Ng, Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH , calcium , magnesium , ionic strength and temperature, *J. Memb. Sci.* 315 (2008) 28–35.

[15] B. Cuartas-Uribe, M.I. Alcaina-Miranda, E. Soriano-Costa, J.A. Mendoza-Roca, M.I. Iborra-Clar, J. Lora-García. A study of the separation of lactose from whey ultra filtration permeate using nano filtration, *Desalination*. 241 (2009) 244–255.

[16] A. Macedo, E. Duarte, M. Pinho, The role of concentration polarization in ultrafiltration of ovine cheese whey, *J. Memb. Sci.* 381 (2011) 34–40.

[17] U. Merin, M. Cheryan, Factors affecting the mechanism of flux decline during ultrafiltration of cottage cheese whey, *J. Food Process. Preserv.* 4 (1980) 183–198.

[18] G. Gésan, G. Daufin, U. Merin, Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, *J. Memb. Sci.* 104 (1995) 271–281.

[19] J. Surh, L.S. Ward, D.J. McClements, Ability of conventional and nutritionally-modified whey protein concentrates to stabilize oil-in-water emulsions, *Food Res. Int.* 39 (2006) 761–771.

[20] P. Narong, A.E. James, Efficiency of ultrafiltration in the separation of whey suspensions using a tubular zirconia membrane, *Desalination*. 219 (2008) 348–357.

[21] A. Kulmyrzaev, R. Chanamai, D.J. McClements, Influence of pH and CaCl₂ on the stability of dilute whey protein stabilized emulsions, 33 (2000) 15–20.

[22] A.S. Dukhin, S. Parlia, Measuring zeta potential of protein nanoparticles using electroacoustics, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 121 (2014) 257–63.

[23] Q. Yang, Y. Liu, Y. Li, Control of protein (BSA) fouling in RO system by antiscalants, *J. Memb. Sci.* 364 (2010) 372–379.

[24] D. Kuzmenko, E. Arkhangelsky, S. Belfer, V. Freger, V. Gitis, Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA, *Desalination*. 179 (2005) 323–333.

[25] J.Y. Jun, H.H. Nguyen, S.Y.R. Paik, H.S. Chun, B.C. Kang, S. Ko, Preparation of size-controlled bovine serum albumin (BSA) nanoparticles by a modified desolvation method, *Food Chem.* 127 (2011) 1892–1898.

CAPÍTULO VIII

RESULTADOS. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS

VIII. RESULTADOS. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS

En este Capítulo se va a estudiar el ensuciamiento de las membranas orgánicas UH030 y UP005. Además, también se cuantifican las proteínas sobre las membranas UH030 y UP005 tras ser ensuciadas con BSA y tras el proceso de limpieza química con NaOH y con P3 Ultrasil 115.

VIII.1. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

Para caracterizar el ensuciamiento de las membranas orgánicas se han estudiado la densidad de flujo de permeado, la aplicación del modelo de Hermia a los datos experimentales de ensuciamiento, las resistencias a la filtración de la membrana (resistencia intrínseca de la membrana, resistencia reversible y resistencia irreversible) y el ángulo de contacto de las membranas tras ser ensuciadas con BSA y tras su posterior limpieza. Además, también se ha evaluado para ambas membranas la evolución del porcentaje de rechazo con el tiempo de filtrado.

Como se ha comentado anteriormente, se han probado tres disoluciones modelo para estudiar el ensuciamiento de las membranas; BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) junto con CaCl_2 ($1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y Renylat 45 ($22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La etapa de ensuciamiento se llevó a cabo siempre en las mismas condiciones experimentales: 25°C , 2 bar de presión, 2 horas y velocidad tangencial de $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

VIII.1.1. Densidad de flujo de permeado

Las Figuras VIII.1, VIII.2 y VIII.3 muestran la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de filtrado para las dos membranas orgánicas probadas (UH030 y UP005) y para las disoluciones alimento de BSA, BSA/CaCl₂ y Renylat 45, respectivamente. Teóricamente, la densidad de flujo de permeado de una membrana debe ser mayor cuanto mayor es su tamaño de poro. En este sentido, la membrana de 30 kDa (UH030) presenta valores más altos de densidad de flujo de permeado que la membrana de 5 kDa (UP005) debido a su mayor tamaño de poro para todos los casos estudiados.

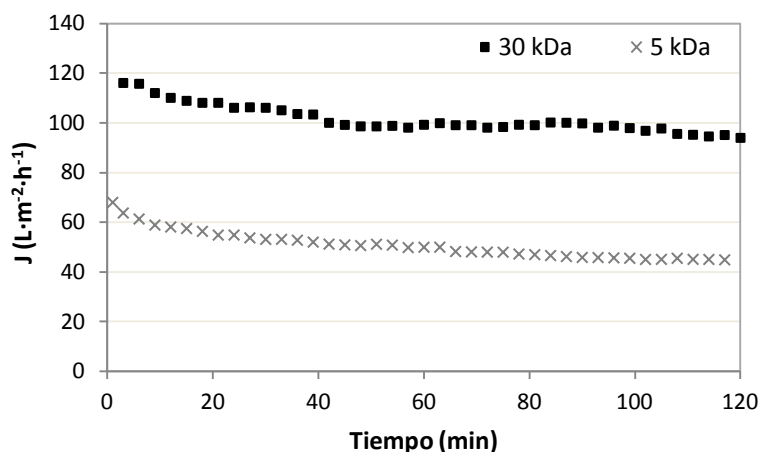


Figura VIII.1: Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s⁻¹.

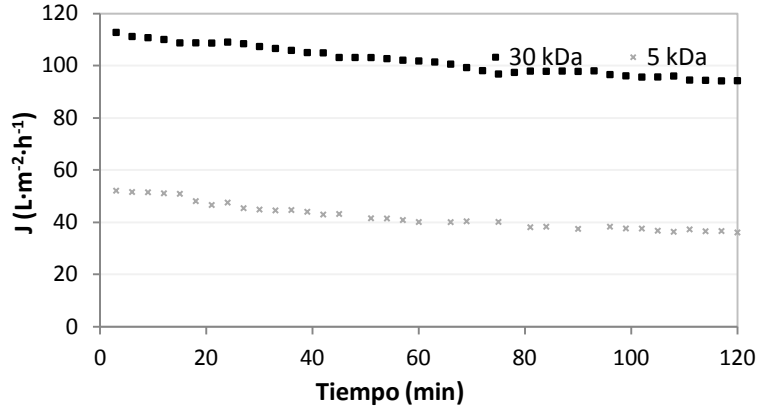


Figura VIII.2: Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA/CaCl₂ con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s⁻¹.

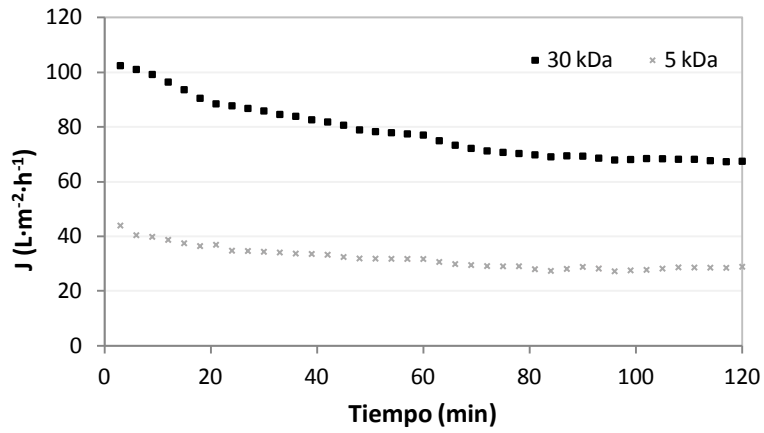


Figura VIII.3: Membranas orgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2 m·s⁻¹.

La densidad de flujo de permeado disminuye notablemente en los primeros veinte minutos de ensuciamiento, después de éstos, la caída de la densidad de flujo no es tan acusada. Finalmente, sobre el minuto 60, se alcanza el valor estacionario. La reducción en la densidad de flujo durante los primeros minutos es debido a la polarización por concentración, fenómeno muy común en las operaciones con membrana, especialmente cuando se emplean solutos de bajo peso molecular o macromoléculas como proteínas [1]. La polarización por concentración es un fenómeno que se puede minimizar, reversible y que no afecta a las propiedades intrínsecas de la membrana. Los componentes retenidos se acumulan gradualmente cerca de la superficie de la membrana y pueden causar la formación de la llamada “torta” así como bloquear los poros de la membrana.

El ensuciamiento se produce debido a las interacciones fisicoquímicas entre los componentes de la leche o proteínas y la membrana. Este hecho normalmente está relacionado con la carga de ambos, tanto de la membrana como de la disolución de ensuciamiento. Como se comentó en el Capítulo VII en la sección VII.2.2 (Tamaño de partícula y potencial Z), todas las disoluciones presentaron una carga negativa al pH de éstas durante la etapa de ensuciamiento (pH de 7,5). Además, ambas membranas a pH de 6,7 (pH más cercano de los estudiados al pH durante la etapa de ensuciamiento), presentan también una carga negativa (-6,33 y -8,07 mV para las membranas UH030 y UP005, respectivamente). Así pues, entre las disoluciones y la membrana las interacciones electrostáticas serán de repulsión debido a que tanto las membranas como las disoluciones modelo presentan carga negativa. De esta forma, se puede concluir que a pH 7,5 la carga no tiene un papel importante en el ensuciamiento de las membranas.

No obstante, las moléculas de proteínas tienen tanto zonas cargadas negativamente como zonas cargadas positivamente, lo que permite interacciones entre las proteínas y la membrana [2]. Además, algunos investigadores como Nakanishi et al. y Dickinson [3,4] han demostrado que muchas proteínas presentes en el suero lácteo (incluyendo el BSA, α -lactoalbúmina y β -caseína) tienen una baja estabilidad y tienden a

adsorberse en la superficie de la membrana, independientemente de las interacciones electrostáticas.

Si se compara la evolución de la densidad de flujo de permeado de las tres disoluciones, en términos generales la disolución de BSA ofrece los valores más altos de densidad de flujo de permeado, seguido de BSA/CaCl₂ y finalmente el Renylat 45. La presencia de los iones de Ca⁺² aumenta el ensuciamiento de la membrana [5], no sólo debido a la posible precipitación del Ca⁺² sino también debido a que dicho catión puede actuar de “puente” entre las proteínas y la membrana así como entre las propias proteínas [6,7]. Finalmente, Renylat 45 fue la disolución que mayor ensuciamiento causó ya que presenta los menores valores de densidad de flujo de permeado. Este hecho se le atribuye a su heterogénea composición. La presencia de lactosa y sales incrementan el ensuciamiento [8].

Por último, la Tabla VIII.1 muestra para ambas membranas la disminución porcentual de la densidad de flujo de permeado comparando el valor estacionario de dicho parámetro en la etapa de ensuciamiento con respecto al valor de la densidad de flujo de permeado inicial al paso de agua osmotizada. Aunque los valores son similares para ambas membranas, se observa que la membrana UH030 presenta mayor tendencia al ensuciamiento ya que los valores son ligeramente superiores.

Tabla VIII.1: Membranas orgánicas. Disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al agua osmotizada.

Membrana	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
UH030 (%)	73,20	80,60	93,50
UP005 (%)	71,06	73,33	93,26

VIII.1.2. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Hermia

Las Figuras VIII.4 y VIII.5 comparan para ambas membranas los resultados experimentales de los ensayos de ensuciamiento (caso del BSA $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) con los resultados predichos por cada uno de los tres modelos estudiados propuestos por Hermia y adaptados a flujo tangencial: bloqueo completo de poros ($n = 2$), bloqueo intermedio de poros ($n = 1$) y formación de torta ($n = 0$).

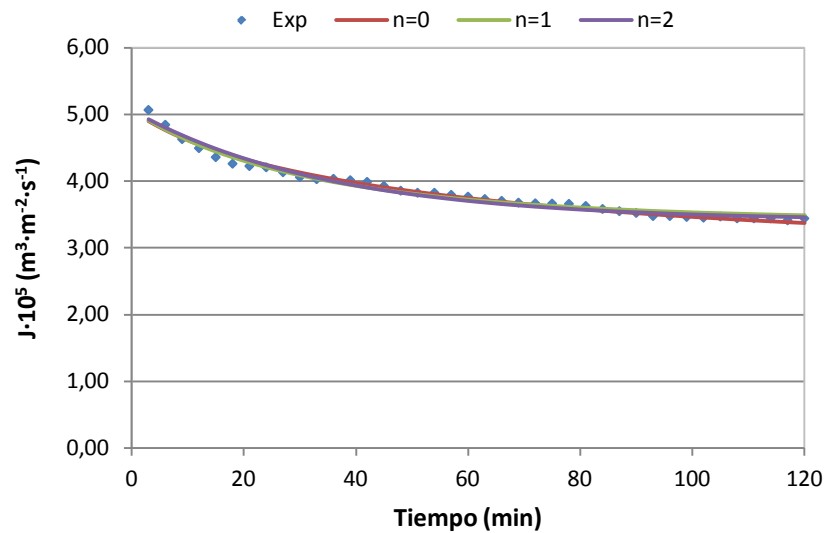


Figura VIII.4: Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Hermia para la membrana UH030: a $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 2 bar, 25°C y 1% en BSA.

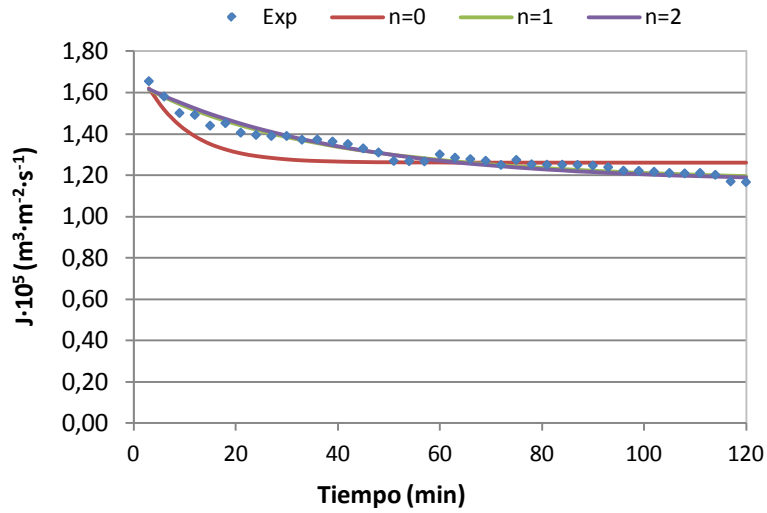


Figura VIII.5: Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Hermia para la membrana UP005: $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 2 bar, 25°C y 1% en BSA.

La Tabla VIII.2 muestra para ambas membranas los diferentes coeficientes de regresión (R^2) y los parámetros K_{cgCF} , K_{icf} y K_{ccf} , según se trate del modelo de formación de torta, bloqueo intermedio de poros o bloqueo completo de poros, respectivamente. El coeficiente de regresión indica la precisión del ajuste de los datos experimentales a los datos predichos por el modelo. En cuanto al parámetro K de cada modelo, según su significado físico y su definición, el ensuciamiento en una membrana es más severo cuánto más elevados sean los valores de dichos parámetros [9].

Tabla VIII.2: Coeficientes de regresión y parámetros k para los diferentes modelos de Hermia y para las membranas UH030 y UP005: $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 2 bar, 25°C y 1% en BSA.

Membrana	Modelo	n	R^2	K
UH030	Formación de torta	0	0,985	$K_g = 1,12 \cdot 10^7$
	Bloqueo intermedio de poros	1	0,982	$K_{icf} = 666,11$
	Bloqueo completo de poros	2	0,978	$K_{cf} = 564,49$
UP005	Formación de torta	0	0,847	$K_g = 50,05$
	Bloqueo intermedio de poros	1	0,966	$K_{icf} = 1797,15$
	Bloqueo completo de poros	2	0,961	$K_{cf} = 1560,66$

Si se observa la Tabla VIII.2, se puede comprobar que la membrana UH030 presenta un mejor ajuste (R^2 de 0,985) para el modelo de formación de torta y la membrana UP005 muestra un mejor ajuste (R^2 de 0,966) para el modelo de bloqueo intermedio de poros. De estos resultados se deduce que para la membrana UH030 predomina el ensuciamiento por formación de torta (formando una capa gel) y para la membrana UP005 predomina la deposición de moléculas sobre la superficie de la membrana bloqueando los poros total o parcialmente. No obstante, especialmente para la membrana UH030, donde los tres modelos tienen un ajuste alto, en el fenómeno de ensuciamiento de dicha membrana tras la UF del BSA se deben considerar ambos mecanismos (bloqueo de poros y formación de torta). Además, se debe tener en cuenta que ambos modelos (bloqueo de poros y formación de torta) consideran o parten de la base de que el ensuciamiento es externo y ocurre sobre la superficie de la membrana [10].

Teniendo en cuenta los valores de los parámetros K para los modelos que mejor se ajustan a cada membrana (formación de torta y bloqueo intermedio de poros para las membranas UH030 y UP005, respectivamente), se deduce que el ensuciamiento es mayor en la membrana UH030 que en la membrana UP005, ya que presenta un valor más alto del parámetro k [9].

Cabe destacar que no se ha tenido en cuenta el modelo de Hermia para el caso del bloqueo estándar de poros ($n=1,5$) ya que el ajuste fue muy bajo para ambas membranas. Corbatón et al. [11] obtuvieron resultados similares, dicho grupo de investigadores también trabajaron con las mismas membranas y disolución de ensuciamiento y publicaron que los datos experimentales se ajustaban muy mal a los predichos por el modelo de Hermia para el caso de bloqueo estándar de poros.

Tal como se comentó en el Capítulo IV en la Sección IV.5.2 (Modelización matemática del ensuciamiento de membranas), el modelo de bloqueo estándar de poros considera que las moléculas de soluto que forman la disolución de ensuciamiento son más pequeñas que los poros de la membrana de forma que pueden penetrar hasta el interior de los poros. En este caso, el tamaño de partícula del BSA (66 kDa según el fabricante) es mayor que el tamaño de poro de las membranas estudiadas, 30 kDa y 5 kDa. Este hecho justifica que los datos experimentales no se ajusten bien a los valores predichos por el modelo de Hermia para el caso del bloqueo estándar de poros.

VIII.1.3. Cálculo de resistencias

La Figura VIII.6 muestra los valores medios de la resistencia inicial de la membrana (R_m), la resistencia reversible (R_{rev}) y la resistencia irreversible (R_{irrev}) para las membranas UH030 y UP005 y para las tres disoluciones modelo. Una misma membrana puede presentar valores de permeabilidad ligeramente diferentes ya que los recortes no son completamente uniformes, ello implica que los valores de R_m puedan variar. Es importante añadir que aunque se han calculado todas las resistencias para cada uno de los ensayos realizados, puesto que no hubo diferencias significativas entre las mismas, se ha calculado y representado únicamente los valores medios obtenidos para cada disolución de ensuciamiento.

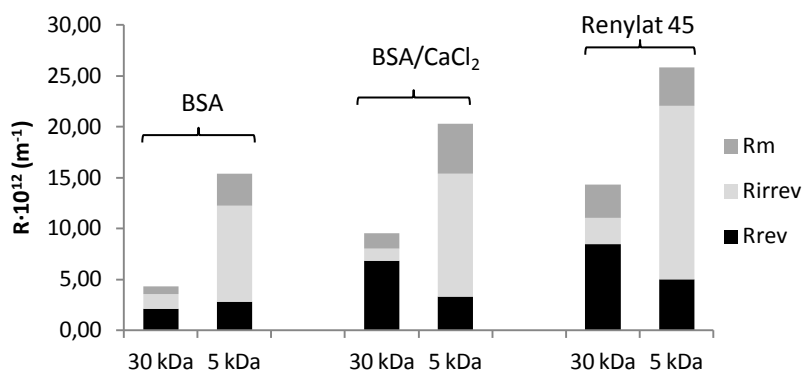


Figura VIII.6: Resistencias de las membranas UH030 y UP005.

Como se puede observar en la Tabla VIII.3, para todas las disoluciones modelo el ensuciamiento reversible es mayor en porcentaje para la membrana UH030 que para la membrana UP005. Por el contrario, el ensuciamiento irreversible es en porcentaje mayor para la membrana UP005. Estos resultados pueden ser debidos a diferencias en el tamaño de poro de ambas membranas y a las diferentes propiedades del material de la membrana como el potencial Z, la rugosidad y el ángulo de contacto. Cabe recordar que el ensuciamiento irreversible no sólo se debe a la penetración de solutos dentro del poro, sino a las sustancias adsorbidas en la superficie de la membrana que no pueden ser retiradas en la etapa de enjuague.

Tabla VIII.3: Membranas orgánicas. Porcentaje de resistencia reversible e irreversible.

	BSA		BSA/CaCl ₂		Renylat 45	
	30 kDa	5 kDa	30 kDa	5 kDa	30 kDa	5 kDa
% R _{rev}	59,91	22,85	85,77	21,64	76,88	22,75
% R _{irrev}	40,09	77,15	14,23	78,36	23,12	77,25

Por un lado, la membrana UP005 tiene un tamaño de poro menor que la membrana UH030, lo que podría explicar que UP005 fuese más susceptible a la adhesión irreversible de las proteínas sobre la superficie de la membrana, tal y como han explicado otros autores [12,13]. El menor tamaño de poro de la membrana UP005 favorece el taponamiento de poros y hace que el ensuciamiento sea más difícil de eliminar. Este hecho está en concordancia con la sección anterior (VIII.1.2. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Hermia) donde se concluyó que en la membrana UH030 predomina el ensuciamiento sobre la superficie de la misma y en la membrana UP005 es dominante el ensuciamiento debido al bloqueo de poros.

Por otro lado, en cuanto a las propiedades del material de la membrana, UH030 presenta peores propiedades que UP005 para prevenir el ensuciamiento. Como se detalló en el Capítulo VII en la sección VII.1.3 (Análisis superficial de las membranas planas), UH030 tiene un potencial Z ligeramente superior a UP005 (menos negativo), lo que implica que tiene menos facilidad para repeler las moléculas de ensuciamiento ya que las tres disoluciones modelo presentan potencial Z muy negativo. Además, UH030 tiene un AC mayor que UP005 (menos hidrofílica) y una mayor rugosidad, lo que también favorece el ensuciamiento e implica que las proteínas se puedan adherir más fácilmente a la superficie de la membrana y causar ensuciamiento reversible.

En cuanto a las diferencias entre las tres disoluciones modelo, tal como se ha comentado en la Sección VIII.1.1 (Densidad de flujo de permeado), Renylat 45 fue la disolución que causó mayor ensuciamiento, lo que se comprueba en la Figura VIII.6 en la que se observan mayores valores de R_{rev} y R_{irrev} para todas las membranas. La disolución que menor ensuciamiento causó fue el BSA, tal como cabía esperar por los resultados expuestos previamente.

VIII.1.4. Coeficientes de rechazo

La Figura VIII.7 muestra la evolución del porcentaje de rechazo de proteínas con el tiempo de ensuciamiento para las dos membranas probadas y para las disoluciones modelo de BSA y Renylat 45. Como se puede observar, el porcentaje de rechazo de proteínas se incrementó a medida que aumentaba el tiempo de filtrado debido al ensuciamiento progresivo de las membranas. Para ambas membranas y disoluciones modelo probadas, el rechazo alcanzó valores cercanos al 100% en torno al minuto 80 de operación. Además, para ambas disoluciones, la membrana UH030 siempre obtuvo coeficientes de rechazo más bajos que la membrana UP005, hecho atribuido al menor tamaño de poro que presenta dicha membrana con respecto a la membrana UH030 [14]. Si se comparan ambas disoluciones modelo, la disolución Renylat 45 obtiene valores más altos de rechazo de proteínas que la disolución de BSA. Esto es debido a que la disolución de BSA presenta un tamaño de partícula bastante menor que la disolución de Renylat 45 (tal y como se detalla en el Capítulo VII en la sección VII.2.2. Tamaño de partícula y potencial Z).

Respecto a la disolución de BSA/CaCl₂, Marshall et al. y Teng et al. [15,16] han demostrado que el aumento en la concentración de sales en una disolución aumenta los porcentajes de rechazo. Puesto que los rechazos para la disolución de BSA son muy altos y cercanos al 100%, no se han mostrado los porcentajes de rechazo de la disolución de BSA/CaCl₂.

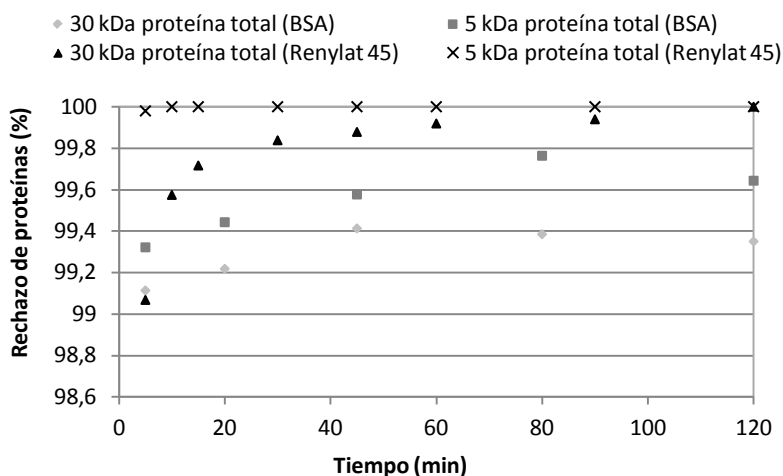


Figura VIII.7: Evolución del rechazo de proteínas con el tiempo de filtrado para las membranas UH030 y UP005: $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 2 bar, 25°C , 1% en BSA o 2,22% en Renylat 45.

VIII.1.5. Ángulo de contacto de las membranas tras ser ensuciadas y limpiadas

La Tabla VIII.4 muestra el valor del ángulo de contacto de las membranas UH030 y UP005 tanto tras un ensayo de ensuciamiento con BSA como tras la limpieza con NaOH y P3 Ultrasil 115. Se puede observar que el ángulo de contacto alcanzó su valor más alto para ambas membranas cuando se encontraban sucias. Esto se justifica debido a la deposición del BSA sobre las membranas, lo cual implica una disminución en la hidrofiliicidad de las mismas. Aunque el BSA es una proteína hidrofílica, la membrana pierde hidrofiliicidad después del ensuciamiento tal y como han demostrado autores como Razali et al. [17].

Sin embargo, las membranas limpias presentan menor ángulo de contacto que las membranas sucias. Estos valores son incluso ligeramente menores que las membranas vírgenes. Concretamente, las membranas limpiadas con NaOH muestran menor ángulo de contacto que las limpiadas con P3 Ultrasil 115. Este resultado sugiere que las membranas aumentan sus propiedades hidrofílicas debido a la modificación de la superficie

producida por el NaOH y a los grupos funcionales hidrofílicos como el –OH. Resultados similares obtuvieron autores como [18–22].

Tabla VIII.4: Ángulo de contacto para las membranas UH030 y UP005 tras ensuciamiento con BSA y tras limpieza.

	Ángulo de contacto (°)	
	UH030	UP005
Virgen	65,54	54,27
Tras ensuciamiento	75,37	76,20
Tras limpieza con NaOH	57,17	53,33
Tras limpieza con P3 Ultrasil 115	60,87	73,25

VIII.2. CUANTIFICACIÓN DE PROTEÍNAS SOBRE LA MEMBRANA

Con el fin de saber si valores altos de EHL se corresponden con la eliminación total de las partículas depositadas sobre la superficie de la membrana, se han cuantificado las proteínas que quedan sobre las membranas UH030 y UP005 tras ser ensuciadas con BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y tras ser limpiadas tanto con una disolución de NaOH (45°C y pH 9) como con una disolución de P3 Ultrasil 115 (35°C y 0,7% v/v). La cuantificación se ha llevado a cabo por dos métodos diferentes: FTIR-ATR y extracción sólido-líquido.

Las Figuras VIII.8 y VIII.9 muestran el espectro FTIR-ATR de las membranas tras ser ensuciadas con BSA, de las membranas limpiadas con NaOH y de las membranas limpiadas con P3 Ultrasil 115. También se determinó el espectro de las dos membranas vírgenes como punto inicial de partida. En las Figuras VIII.8 y VIII.9 se ha excluido el espectro de las membranas vírgenes con tal de simplificar y clarificar dichas figuras.

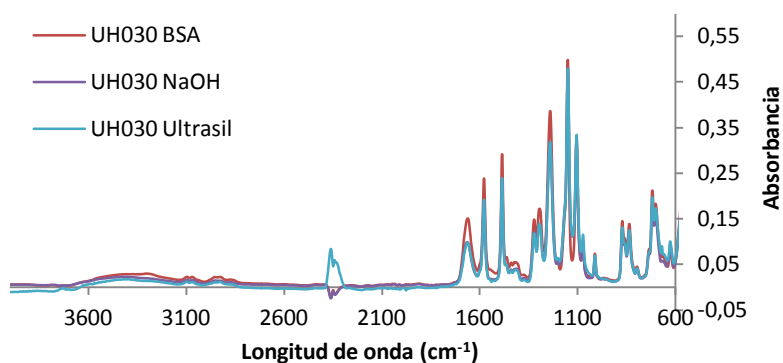


Figura VIII.8: Espectro FTIR-ATR para la membrana UH030 en la región 4000-600 cm^{-1} .

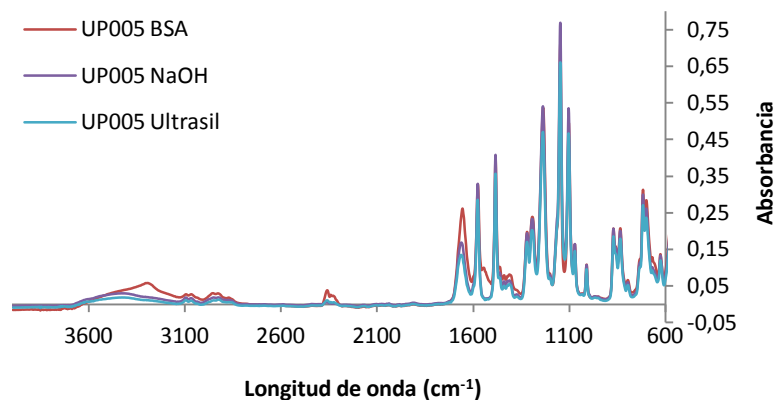


Figura VIII.9: Espectro FTIR-ATR para la membrana UP005 en la región 4000-600 cm^{-1} .

La Tabla VIII.5 muestra las bandas de IR más relevantes para la cuantificación de proteínas. Aunque hay tres bandas que reflejan la estructura secundaria de las proteínas, la banda Amida I normalmente es la más utilizada por ser la más sensible a cambios estructurales [23]. La banda

Amida I está localizada a una longitud de onda alrededor de los 1656 cm⁻¹ y es debida a la vibración del grupo C=O [24]. Por otro lado, a una longitud de onda de 1240 cm⁻¹ se puede observar la banda que representa al material de la membrana, en este caso la banda es debida a la presencia del grupo funcional éter, ya que las membranas son de polietersulfona. Así pues, A₁₆₅₆ representa el área de la banda localizada a 1656 cm⁻¹ y A₁₂₄₀ el área de la banda localizada a 1240 cm⁻¹.

Tabla VIII.5: Bandas IR más relevantes [19,25,26].

Banda IR (cm ⁻¹)	Rango	Grupos funcionales
3307	3190-3550	H-O-H
1655	1600-1700	Amida I: C=O, C-N, N-H
1577	1500-1600	Amida II: C-N, N-H
1487	1475-1600	Anillos benceno (alquilos aromáticos)
	1460-1550	S-C-S-O ₂
1240	1200-1275	R-C-O-C-R
1151	1150-1225	Enlaces O-H y C-O
1035	Sobre 1030	Anillos benceno

A partir de las Ecuaciones VIII.1 y VIII.2 se puede calcular la cantidad de proteínas que queda sobre cada membrana tras la elaboración de la recta de calibrado.

$$A_{1656}/A_{1240} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{proteínas, } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}] + 0,3487 \quad R^2 = 0,970 \quad (\text{VIII.1})$$

$$A_{1656}/A_{1240} = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{proteínas, } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}] + 0,3133 \quad R^2 = 0,974 \quad (\text{VIII.2})$$

La Tabla VIII.6 muestra la cantidad residual de proteínas para cada caso estudiado. Como era de esperar, la mayor cantidad de proteína obtenida para las membranas UH030 y UP005 fue cuando se ensuciaron con el BSA. Si se comparan ambas membranas, UH030 presentó mayor cantidad de proteína tras ser ensuciada con BSA que la membrana UP005.

Este resultado está en concordancia con lo expuesto anteriormente, donde se concluyó que UH030 tiene más tendencia al ensuciamiento. Sin embargo, se obtienen valores más bajos de proteína residual tras la etapa de limpieza, lo que indica una mayor facilidad de limpieza que la membrana UP005.

Tabla VIII.6: Cantidad de proteína residual que queda sobre la membrana.

Membrana	UH030 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)		UP005 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)		
	Método	FTIR	Pierce-BCA	FTIR	Pierce-BCA
BSA		114,77	16,55	77,42	8,54
NaOH		65,77	10,37	69,64	7,51
P3-Ultrasil 115		44,77	8,68	54,64	5,66

Para evaluar la eficacia de cada proceso de limpieza y tal como se comentó en el Capítulo VI en la sección VI.3.4. (Evaluación final de la eficacia de la etapa de limpieza) se calculó la EHL (%) según la Ecuación VIII.3.

$$\text{EHL} = \frac{R_f - R_{m_final}}{R_f - R_{m_inicial}} \quad (\text{VIII.3})$$

Donde, R_f es la resistencia de la membrana tras finalizar la etapa de ensuciamiento, $R_{m_inicial}$ la resistencia inicial de la membrana y R_{m_final} la resistencia final de la membrana. Si se tiene en cuenta el EHL (%) obtenido en cada caso, el valor más alto de EHL se obtuvo cuando se empleó P3 Ultrasil 115 y fue del 100% para ambas membranas. Con NaOH, la EHL fue del 88,05% y 83,10% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con estudios previos como [19,27–29], quienes también demostraron la mayor eficacia de detergentes como el P3 Ultrasil 115 frente al NaOH para la limpieza de membranas empleadas en la industria láctea. P3 Ultrasil 115 actúa

rompiendo los enlaces entre las moléculas de suciedad y la superficie de la membrana, lo que prevé la re-deposición del BSA sobre la membrana. Por el contrario, el NaOH reacciona con el BSA, lo que puede provocar la hidrólisis del BSA. Este hecho puede dificultar la completa eliminación de las proteínas ya que la hidrólisis del BSA puede favorecer la penetración de los aminoácidos en los poros de la membrana y la “hinchazón” de las proteínas en el interior de los poros puede dificultar su eliminación [30].

Es importante destacar que una pequeña cantidad de BSA permanece sobre la membrana tras el proceso de limpieza (tal como se puede observar en la Tabla VIII.6). A pesar de ello, este hecho no impide obtener buenos resultados (superiores al 85%) en términos de EHL como se comentó anteriormente. Sin embargo, puede causar mayor ensuciamiento en los ensayos posteriores debido a posibles interacciones entre el BSA y las moléculas de BSA residual. Es importante añadir que incluso empleando P3 Ultrasil 115 (valores de EHL del 100%) queda proteína residual.

La razón por la cual la cantidad de proteínas residual sobre la membrana no afecta a la densidad de flujo de permeado es probablemente a que la cantidad que queda no es lo suficientemente alta como para bloquear los poros. Este fenómeno también fue observado cuando se emplearon agentes de limpieza ácidos [31]. Autores como Argüello et al. [32] emplearon agentes enzimáticos para la limpieza de membranas previamente ensuciadas con proteínas y observaron que la cantidad de proteínas que quedó sobre la membrana no afectó a la disminución de la densidad de flujo de permeado.

Es importante añadir que la cuantificación de proteínas por el método de Pierce-BCA dio en todos los casos valores más pequeños que el método de FTIR-ATR. Para la cuantificación por el método FTIR-ATR las rectas de calibrado de ambas membranas presentan un R^2 alrededor de 0,97, lo cual indica que la cuantificación no es demasiado precisa (si se entiende por precisión una R^2 de al menos 0,99) debido principalmente a posibles errores experimentales al pesar los recortes de la membrana. No

obstante, ambos métodos mostraron resultados similares en términos de porcentaje de eliminación de BSA (Tabla VIII.7) tras el proceso de limpieza. Así pues, se puede concluir que ambos métodos son válidos para determinar la eficiencia del agente de limpieza. Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Tabla VIII.7, se puede concluir tal como se ha comentado previamente, que el P3 Ultrasil 115 resultó más eficiente que el NaOH. Además, a pesar de que la membrana UH030 sea la que se ensucie más fácilmente, también es con la que se obtienen valores más altos de eliminación de BSA ya que se limpia mejor.

Tabla VIII.7: Eficiencia de eliminación del BSA.

Membrana	Eficiencia de eliminación del BSA (%)			
	UH030		UP005	
Agente de limpieza	FTIR	Pierce-BCA	FTIR	Pierce-BCA
NaOH	42,70	37,34	10,05	12,06
P3-Ultrasil 115	61,00	47,55	29,42	33,72

VIII.3. BIBLIOGRAFÍA

[1] M.O. Nigam, B. Bansal, X.D. Chen, Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes, *Desalination*. 218 (2008) 313–322. 7.

[2] T.J. Tan, D. Wang, C.I. Moraru, A physicochemical investigation of membrane fouling in cold microfiltration of skim milk, *J. Dairy Sci.* 97 (2014) 4759–4771.

[3] K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon, *J. Biosci. Bioeng.* 91 (2001) 233–244.

[4] E. Dickinson, Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 15 (1999) 161–176.

[5] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 121–138.

[6] M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, CRC Press, Londres, 1998.

[7] H.G. Ramachandra Rao, Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk, *Desalination*. 144 (2002) 319–324.

[8] A. Hausmann, P. Sancio, T. Vasiljevic, M. Weeks, K. Schroën, S. Gray, M. Duke, Fouling of dairy components on hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes for membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 442 (2013) 149–159.

[9] M.C. Vincent Vela, S. Álvarez Blanco, J. Lora García, E. Bergantiños Rodríguez, Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 232–241.

[10] V.B. Brião, C.R.G. Tavares, Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration, *Brazilian J. Chem. Eng.* 29 (2012) 393–407.

[11] M.J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, M.C. Vincent Vela, Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions, *Desalination*. 360 (2015) 87–96.

[12] F. Qu, H. Liang, J. Zhou, J. Nan, S. Shao, J. Zhang, G. Li, Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity, *J. Memb. Sci.* 449 (2014) 58–66.

[13] T.H. Bae, T.M. Tak, Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor, *J. Memb. Sci.* 264 (2005) 151–160.

[14] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination*. 131 (2000) 215–224.

[15] A.D. Marshall, P. Munro, G. Trägårdh, Influence of ionic calcium concentration on fouling during the cross-flow microfiltration of β -lactoglobulin solutions, *J. Memb. Sci.* 217 (2003) 131–140.

[16] M.Y. Teng, S.H. Lin, C.Y. Wu, R.S. Juang, Factors affecting selective rejection of proteins within a binary mixture during cross-flow ultrafiltration, *J. Memb. Sci.* 281 (2006) 103–110.

[17] N.F. Razali, A.W. Mohammad, N. Hilal, Effects of polyaniline nanoparticles in polyethersulfone ultrafiltration membranes: Fouling behaviours by different types of foulant, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3134–3140.

[18] I. Levitsky, A. Duek, E. Arkhangelsky, D. Pinchev, T. Kadoshian, H. Shetrit, R. Naim, V. Gitis, Understanding the oxidative cleaning of UF membranes, *J. Memb. Sci.* 377 (2011) 206–213.

[19] I. Levitsky, A. Duek, R. Naim, E. Arkhangelsky, V. Gitis, Cleaning UF membranes with simple and formulated solutions, *Chem. Eng. Sci.* 69 (2012) 679–683.

[20] Q. Li, X. Pan, Z. Qu, X. Zhao, Y. Jin, H. Dai, B. Yang, X. Wang, Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features, *Desalination*. 309 (2013) 38–45.

[21] R. Naim, I. Levitsky, V. Gitis, Surfactant cleaning of UF membranes fouled by proteins, *Sep. Purif. Technol.* 94 (2012) 39–43.

[22] Y. Baek, J. Kang, P. Theato, J. Yoon, Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination*. 303 (2012) 23–28.

[23] S.E. Glassford, B. Byrne, S.G. Kazarian, Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins, *Biochim. Biophys. Acta.* 1834 (2013) 2849–2858.

[24] D. Delaunay, M. Rabiller-Baudry, J.M. Gozávez-Zafrilla, B. Balannec, M. Frappart, L. Paugam, Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1106–1117.

[25] L. Bégoin, M. Rabiller-Baudry, B. Chaufer, M.C. Hautbois, T. Doneva, Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration, *Desalination*. 192 (2006) 25–39.

[26] H. Zhu, M. Nyström, Cleaning results characterized by flux , streaming potential and FTIR measurements, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 138 (1998) 309–321.

[27] M. Rabiller-Baudry, M. Le Maux, B. Chaufer, L. Bégoin, Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR—FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane, *Desalination*. 146 (2002) 123–128.

[28] S. Popović, M.N. Tekić, S. Djurić, Kinetic models for alkali and detergent cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 94 (2009) 307–315.

[29] N. W. Diagne, M. Rabiller-Baudry, L. Paugam, On the actual cleanability of polyethersulfone membrane fouled by proteins at critical or limiting flux, *J. Memb. Sci.* 425-426 (2013) 40–47.

[30] S. Popović, M. Djurić, S. Milanović, M.N. Tekić, N. Lukić, Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 101 (2010) 296–302.

[31] L. Paugam, D. Delaunay, N.W. Diagne, M. Rabiller-Baudry, Cleaning of skim milk PES ultrafiltration membrane: On the real effect of nitric acid step, *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 275–280.

[32] M.A. Argüello, S. Álvarez, F.A. Riera, R. Álvarez, Utilization of enzymatic detergents to clean inorganic membranes fouled by whey proteins, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 147–154.

CAPÍTULO IX

**RESULTADOS. EFICACIA DE LOS PROCESOS DE
LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS.
INFLUENCIA DE LOS ULTRASONIDOS**

IX. RESULTADOS. EFICACIA DE LOS PROCESOS DE LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS. INFLUENCIA DE LOS US.

En el presente Capítulo se va a estudiar la eficacia de la aplicación de US al proceso químico de limpieza así como, la influencia de la temperatura y concentración del agente químico de limpieza sobre la EHL.

IX.1. EFECTO DE LOS US SOBRE LA EHL

La aplicación de US a la etapa de limpieza de las membranas orgánicas se ha llevado a cabo aplicando los US a la disolución química de limpieza o sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US. Se han probado diversas disoluciones modelo para llevar a cabo el ensuciamiento de las membranas: BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) junto con CaCl_2 ($1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y Renylat 45 ($22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La etapa de ensuciamiento se realizó siempre bajo las mismas condiciones experimentales. Como agentes de limpieza se han probado dos disoluciones: una de NaOH y otra de P3 Ultrasil 115. La eficacia del protocolo de limpieza empleado (con y sin aplicación de US) se mide en términos de EHL. En la Tabla IX.1 quedan descritas las condiciones experimentales durante la etapa de ensuciamiento.

Tabla IX.1: Condiciones experimentales durante la etapa de ensuciamiento.

Variable	Valor
Tiempo (horas)	2
Temperatura (°C)	25
ΔP (bar)	2
Velocidad tangencial ($m \cdot s^{-1}$)	2

IX.1.1. Aplicación de US a la disolución química de limpieza.

Seguidamente se detallan los resultados relativos a la aplicación de US en la etapa química de limpieza. Así pues, los US han sido aplicados a la disolución química de limpieza y se ha hecho pasar ésta a través del sistema de membranas.

IX.1.1.1. Ensuciamiento con BSA y limpieza con NaOH

En este caso, se empleó como alimento una disolución sintética de BSA cuya concentración era de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Como agente de limpieza se empleó una disolución de NaOH. La temperatura y concentración de la disolución química de limpieza quedan descritas en la Tabla IX.2.

Tabla IX.2: Condiciones experimentales durante la etapa química con NaOH.

Ensayo	Tª (°C)	pH
1	25	9
2	35	9
3	45	9
4	25	10
5	35	10
6	45	10
7	25	11
8	35	11
9	45	11

Selección de la frecuencia de US

Los US se aplicaron a la disolución química a una potencia de 300W. Respecto al rango de frecuencias probadas, Kobayashi et al. [1] observaron que a bajas frecuencias (alrededor de 28 kHz) se favorece el fenómeno de cavitación en el baño de US. Resultados similares obtuvieron autores como Li et al., Muthukumaran et al. y Lamminem et al [2–4], quienes publicaron que la limpieza con US es óptima a bajas frecuencias. Por esta razón, las frecuencias seleccionadas en el presente estudio fueron de 20, 25, 30 y 38 kHz. Las Figuras IX.1 y IX.2 muestran la EHL (%) para los ensayos 4 y 8 con y sin la aplicación de US llevados a cabo a las 4 frecuencias descritas anteriormente. Conviene añadir que sólo se probaron estos dos ensayos a todas las frecuencias descritas y fueron escogidos aleatoriamente.

El criterio elegido para la selección de la frecuencia óptima fue escoger aquella que obtenía mayores porcentajes de mejora con la aplicación de US. Para la membrana UH030, el mayor porcentaje de mejora se obtuvo para las frecuencias 20 y 25 kHz, con unos porcentajes de mejora con la aplicación de US de 6,32% y 9,03%, respectivamente. Para la membrana UP005, a una frecuencia de 20 kHz se obtuvieron notablemente mayores mejoras con la aplicación de US que para el resto de frecuencias, siendo dicha mejora del 9,88%. En términos generales, cuando la frecuencia empleada fue mayor que 20 kHz no se observaron diferencias significativas en cuanto a la EHL entre los ensayos con y sin US. Así pues, por todos los motivos expuestos anteriormente, la frecuencia óptima es la menor de las probadas, es decir, 20 kHz.

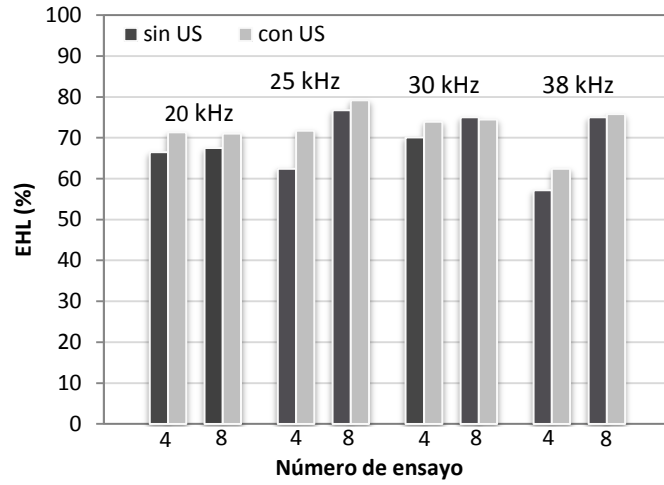


Figura IX.1: EHL a diferentes frecuencias para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.

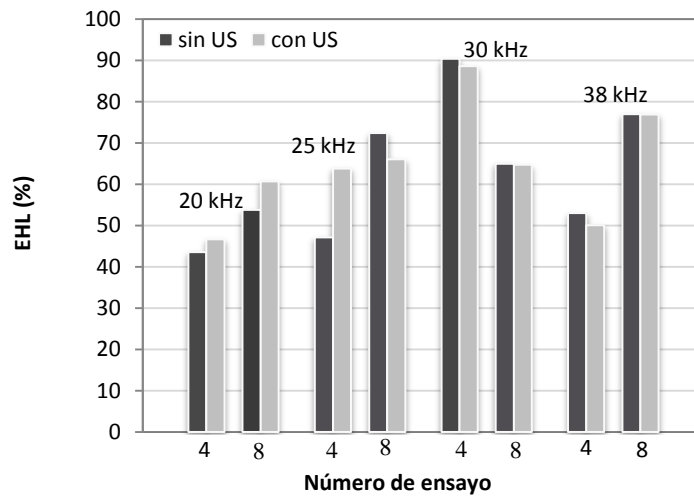


Figura IX.2: EHL a diferentes frecuencias para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.

Estudio de la influencia de los US

Los experimentos con y sin la aplicación de US llevados a cabo para estudiar el efecto de los US sobre la EHL (%) se realizaron bajo las condiciones experimentales de temperatura y concentración del NaOH descritas en la Tabla IX.2. Los US se aplicaron (en los ensayos correspondientes) a la disolución de limpieza química a una potencia de 300 W y una frecuencia de 20 kHz.

Así pues, en las Figuras IX.3 y IX.4 se puede observar que para todas las experiencias empleando US se obtuvieron valores más altos de EHL que sin el empleo de US y bajo las mismas condiciones experimentales de ensuciamiento y limpieza. El porcentaje de mejora medio (para las nueve parejas de ensayos realizados) con el empleo de US es del 23,23% y 16,69% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente.

Hasta el momento, toda la bibliografía encontrada respecto a la limpieza de membranas empleando US es sumergiendo el módulo de membranas en el interior del baño de US. En este sentido, autores como Muthukumaran et al. y Maskooki et al. [3,5–7] estudiaron el efecto de los US aplicado al tratamiento de lácteos con membranas. Dichos autores publicaron que la eficacia de los US está basada en la mayor facilidad de eliminación de la “torta” y disminución del bloqueo de poros debido al colapso y liberación de energía de las microburbujas generadas por los US [8]. Concretamente, Muthukumaran et al. [6] aplicaron US junto con NaOH en la etapa de limpieza de membranas de PS empleadas en el tratamiento de suero lácteo y obtuvieron incrementos en la recuperación de la densidad de flujo de permeado de hasta el 64%. En el caso que se está estudiando en la presente Tesis Doctoral, cuando se aplicaron US junto con NaOH en la etapa de limpieza de las membranas poliméricas, los incrementos en la recuperación de flujo de permeado tras la limpieza con US fueron de 61,19% y 55,90% para la membrana UH030 y UP005, respectivamente.

Además, es importante señalar que la permeabilidad de la membrana no se vio afectada por la aplicación de US. Este hecho también

fue observado por Muthukumaran et al. [6], quienes demostraron que la irradiación de US no tiene influencia sobre la permeabilidad intrínseca de la membrana ni sobre el material de la membrana.

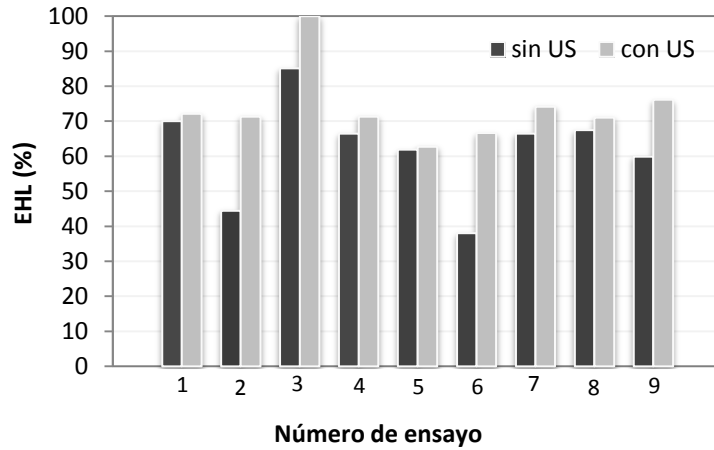


Figura IX.3: EHL con y sin US para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.

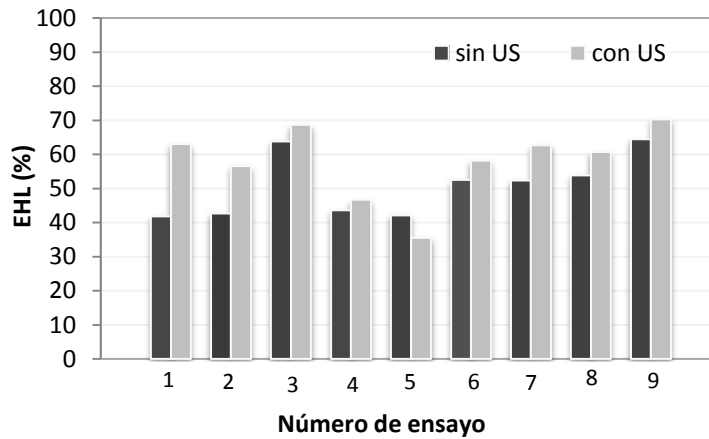


Figura IX.4: EHL con y sin US para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.

IX.1.1.2. Ensuciamiento con BSA y limpieza con P3 Ultrasil 115

La disolución empleada en este caso para el ensuciamiento de las membranas es también BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Las condiciones experimentales durante la etapa de ensuciamiento no varían y son las descritas en la Tabla IX.1. En este caso, como agente químico de limpieza se empleó una disolución de P3 Ultrasil 115, variando la temperatura y concentración según se puede observar en la Tabla IX.3.

Tabla IX.3: Condiciones experimentales durante la etapa química con P3 Ultrasil 115.

Ensayo	Tª (°C)	Concentración (% v/v)	pH
1	25	0,5	12,49
2	35	0,5	12,49
3	45	0,5	12,49
4	25	0,7	12,73
5	35	0,7	12,73
6	45	0,7	12,73
7	25	0,9	12,89
8	35	0,9	12,89
9	45	0,9	12,89

Los ensayos se realizaron con y sin US bajo las mismas condiciones experimentales para poder comparar resultados. Como se puede observar en las Figuras IX.5 y IX.6, para todos los ensayos excepto uno (ensayo 4 de la membrana UP005) siempre aplicando US se obtiene una mayor EHL. Los porcentajes de mejora obtenidos con el empleo de US respecto a los ensayos sin US son de 2,36% y 2,80% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. En este caso la diferencia entre los ensayos con y sin US no es tan notable como el caso de la limpieza con NaOH. Esta menor diferencia es debida a que el P3 Ultrasil 115 alcanza valores muy altos de EHL sin la necesidad de los US, lo que hace que no pueda apreciarse tanto la mejora con la aplicación de US.

En este sentido, Muthukumaran et al. [5] aplicaron con éxito US (sumergiendo el módulo de membranas en el tanque de US) combinado con el empleo de un detergente (Dodecil Sulfato Sódico) a la limpieza de membranas de PS previamente ensuciadas con una disolución de suero lácteo. Los resultados mostraron que la limpieza fue más efectiva para valores de temperatura altos del agente de limpieza, pH alrededor de 12, concentración del tensoactivo cerca de su concentración micelar crítica (8 mM) y bajas presiones de operación. Las mejoras obtenidas con el uso de US en cuanto a la eficacia del proceso de limpieza fue entre el 5-10%.

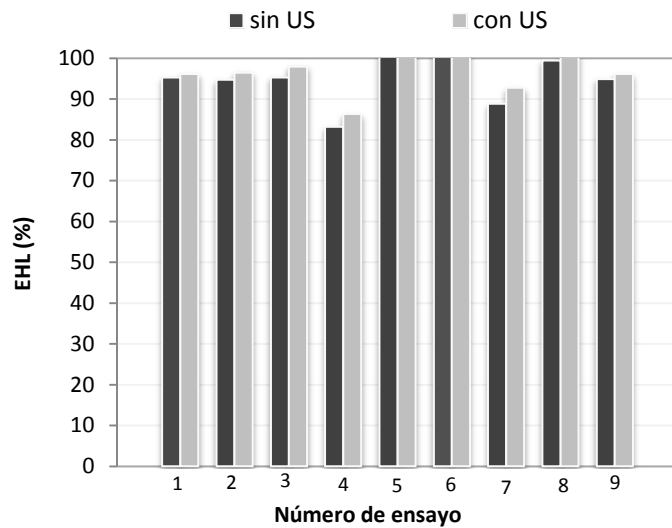


Figura IX.5: EHL con y sin US para la membrana UH030. BSA 1% y P3 Ultrasil 115.

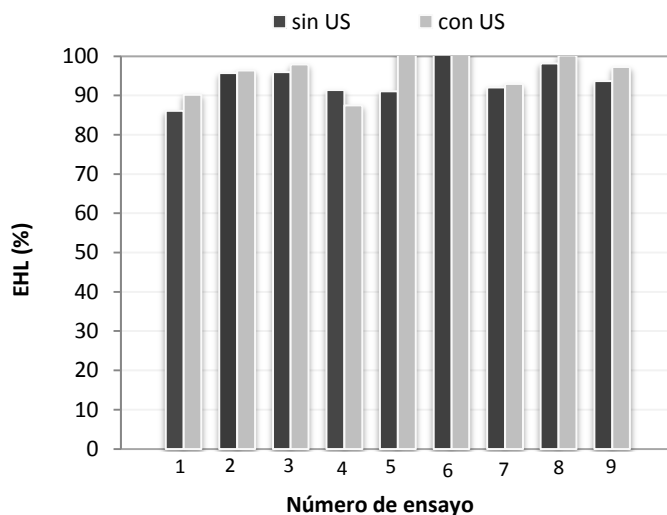


Figura IX.6: EHL con y sin US para la membrana UP005. BSA 1% y P3 Ultrasil 115.

IX.1.1.3. Ensuciamiento con BSA/CaCl₂ y limpieza con P3 Ultrasil 115

La disolución empleada para el ensuciamiento de las membranas en este caso es BSA (10 g·L⁻¹) junto con CaCl₂ (1,7 g·L⁻¹). Como agente químico de limpieza se emplea también P3 Ultrasil 115, variando la temperatura y concentración según se puede observar en la Tabla IX.3.

Las Figuras IX.7 y IX.8 muestran la EHL para las membranas UH030 y UP005. El porcentaje de mejora con el empleo de US es de 2,93% para la membrana UH030 y 2,03% para la membrana UP005. En este caso y al igual que en el caso anterior, las diferencias aplicando US no son tan notables pues sin aplicar US los porcentajes de EHL son casi del 100%. También se demuestra que el P3 Ultrasil 115 es efectivo para la limpieza de membranas de UF previamente ensuciadas con disoluciones con proteínas y sales.

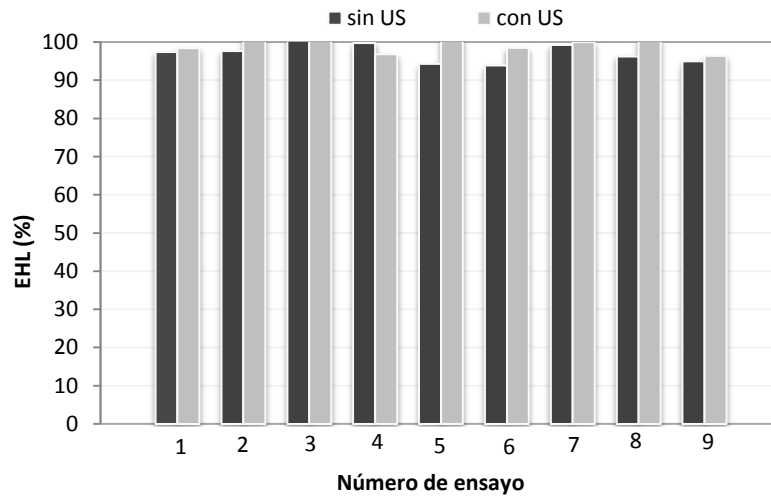


Figura IX.7: EHL con y sin US para la membrana UH030. BSA 1%/CaCl₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.

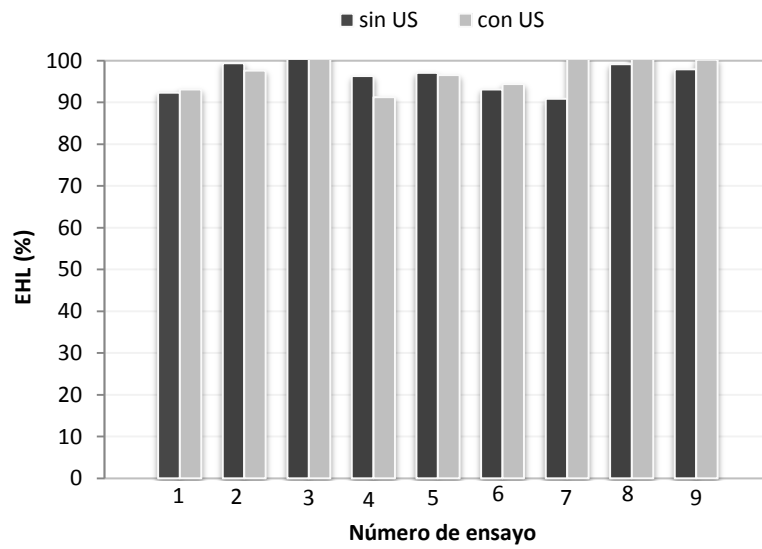


Figura IX.8: EHL con y sin US para la membrana UP005. BSA 1%/CaCl₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.

IX.1.1.4. Ensuciamiento con Renylat 45 y limpieza con P3 Ultrasil 115

La disolución empleada para el ensuciamiento de las membranas en este caso es Renylat 45 a una concentración de $22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Como agente químico de limpieza se emplea también P3 Ultrasil 115 a las mismas condiciones de temperatura y concentración descritas en la Tabla IX.3. Los resultados de EHL para ambas membranas se muestran en las Figuras IX.9 y IX.10.

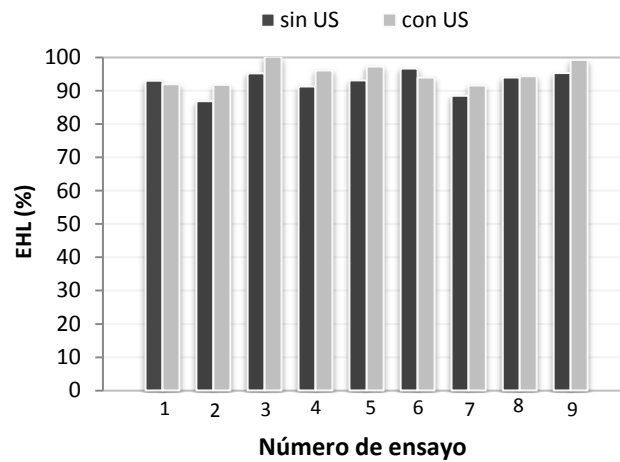


Figura IX.9: EHL con y sin US para la membrana UH030. Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.

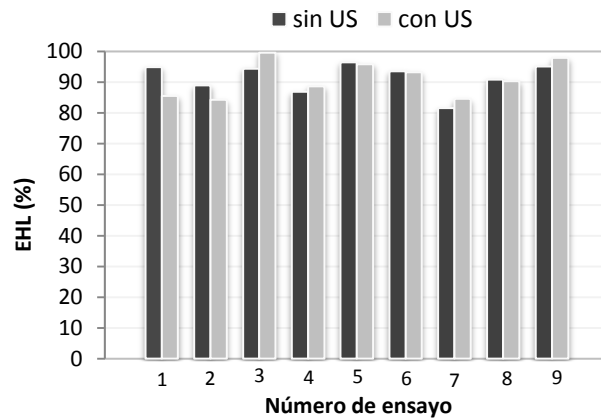


Figura IX.10: EHL con y sin US para la membrana UP005. Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.

En este caso la aplicación de US también resultó efectiva, siendo los porcentajes de mejora de 3,17% y 1,57% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Varios autores han aplicado US satisfactoriamente en la etapa de limpieza de membranas empleadas en la industria láctea. Por ejemplo, Maskooki et al. [7] aplicaron US para la limpieza de membranas de PVDF utilizadas en la industria láctea. Los resultados demostraron que la aplicación de US junto con ácido etildiaminotetraacético (EDTA) a bajas concentraciones (1-3 mM) resultó eficaz para la limpieza de las membranas, obteniendo porcentajes de mejora en la etapa de limpieza alrededor del 8%.

IX.1.1.5. Ensuciamiento con Renylat 45/CaCl₂ y limpieza con NaOH

En este caso las disoluciones empleadas para llevar a cabo el ensuciamiento de las membranas quedan descritas en la Tabla IX.4. Como agente de limpieza se empleó en todos los casos una disolución de NaOH a una temperatura de 25°C y un pH de 11.

Tabla IX.4: Disoluciones de Renylat 45/CaCl₂.

Ensayo	Componentes de la disolución	Concentración (g·L ⁻¹)
1	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0
2	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0,438
3	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	0,876
4	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	1,314
5	Renylat 45	22,22
	CaCl ₂	1,752

Las Figuras IX.11 y IX.12 muestran la EHL (%) de las membranas UH030 y UP005 para los cinco ensayos llevados a cabo. El porcentaje de mejora medio para los cinco ensayos empleando US es de 5,47% y 17,23% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente.

Por otro lado, se observa que el aumento en la cantidad de Ca^{+2} no afecta a la limpieza de la membrana UH030 pero sí a la limpieza de la membrana UP005, ya que en ésta última a medida que aumenta la concentración en Ca^{+2} se obtienen menores porcentajes de EHL. Además, las diferencias con y sin US son más notables en la membrana con menor tamaño de poro, es decir, la membrana UP005, ya que es la membrana que menos permeabilidad recupera con la limpieza química. Este diferente comportamiento entre ambas membranas también se ha observado con el resto de disoluciones alimento.

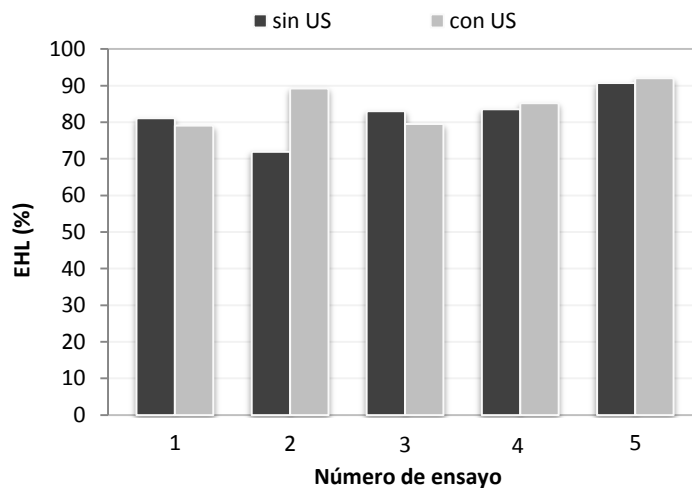


Figura IX.11: EHL con y sin US para la membrana UH030. Renylat 45/ CaCl_2 y NaOH.

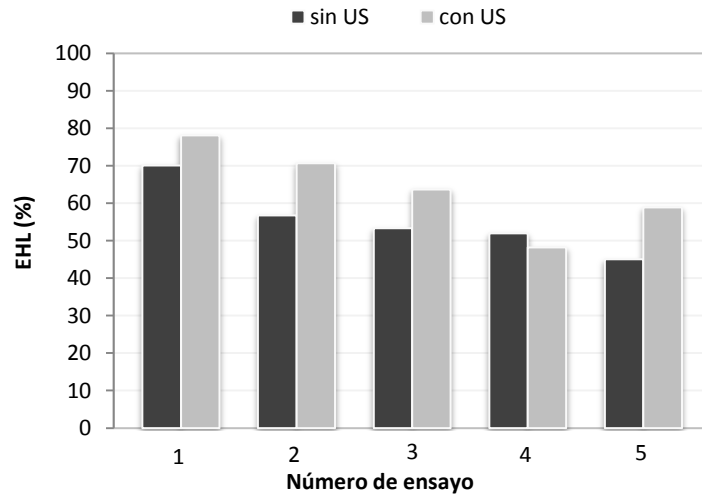


Figura IX.12: EHL con y sin US para la membrana UP005. Renylat 45/CaCl₂ y NaOH.

IX.1.2. Aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US

En este caso, la diferencia respecto a los casos probados con anterioridad radica en la aplicación de los US, ya que éstos no son aplicados a la disolución química de limpieza. Los US se generan en el tanque de US (manteniendo éste lleno de agua osmotizada) y el módulo de membranas se sumerge en el interior de dicho tanque. Las disoluciones empleadas para ensuciar la membrana y las condiciones de temperatura y concentración del agente químico quedan resumidas en la Tabla IX.5.

Tabla IX.5: Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas.

Ensayo	Disolución	Agente químico	
		Temperatura (°C)	Concentración
1	Renylat 45 (2,22%)	35	P3 Ultrasil 115 0,5% v/v
2	BSA (1%)	35	P3 Ultrasil 115 0,5% v/v
3	BSA (1%)	35	NaOH pH 11
4	BSA 1%/CaCl ₂ 0,17%	35	P3 Ultrasil 115 0,5% v/v

Las Figuras IX.13 y IX.14 muestran la EHL para las membranas UH030 y UP005 comparando la aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas en el tanque de US y aplicando éstos a la disolución química de limpieza. En el caso de sumergir el módulo de membranas en el tanque de US, se probaron dos distancias diferentes a las que colocar el módulo de membranas, una de ellas, directamente sobre la base del baño (0 cm) y la otra a 3 cm de la base.

Tal y como se puede observar en las Figuras IX.13 y IX.14, exceptuando el ensayo 2 para la membrana UP005 (confirmando que ésta tiene más dificultades para eliminar el ensuciamiento), en los ensayos 1, 2 y 4, los US fueron efectivos independientemente del tipo de aplicación de éstos. Además, para la membrana UH030, se obtuvieron valores de EHL superiores al 90%. Este hecho indica que los US son más efectivos para la membrana UH030 que no para la membrana UP005. El principal motivo se le atribuye al mayor ensuciamiento reversible que presenta la membrana UH030 con respecto a la membrana UP005. Resultados similares obtuvieron Kan et al. [9] quienes aplicaron US en la etapa de limpieza de membranas de PTFE ensuciadas previamente con materia orgánica natural (NOM). Estos autores concluyeron que los US fueron más efectivos para eliminar el ensuciamiento debido a la formación de torta que por bloqueo de poro. En este sentido, Cai et al. [10] concluyeron que la aplicación de US puede acelerar el bloqueo de los poros por parte de las moléculas de suciedad conduciendo si cabe a un mayor ensuciamiento irreversible.

Para el ensayo en el cual se empleó NaOH como agente de limpieza (ensayo 3), la EHL fue bastante baja (en algunos casos inferior al 60%). Este hecho corrobora que el NaOH es menos efectivo que el P3 Ultrasil 115 para la limpieza de membranas de UF empleada en la industria láctea. No obstante, Muthukumaran et al. y Alventosa et al. [6,11] han demostrado que la combinación en la etapa de limpieza de agentes químicos junto con la aplicación de US es efectiva y que ambos mecanismos actúan sinérgicamente. Por un lado, los agentes químicos debilitan los enlaces entre las moléculas de suciedad que forman el ensuciamiento y la membrana. Por otro lado, los US favorecen el transporte de dichas moléculas hasta el seno de la disolución de limpieza debido a la turbulencia creada.

Respecto al tipo de aplicación de US, para los ensayos 1, 2 y 4, no se observaron diferencias significativas exceptuando el ensayo 1, para el cual parece que la aplicación de US sumergiendo el módulo es más efectiva que aplicando US a la disolución de limpieza. EL ensayo 1 se llevó a cabo empleando como disolución alimento Renylat 45. Como se ha comentado previamente, los agentes inorgánicos (como los cationes de calcio) influyen en el ensuciamiento de las membranas. La aplicación de US a la disolución de limpieza resulta menos efectiva que sumergiendo el módulo para la eliminación de materia inorgánica depositada sobre la membrana ya que las microburbujas generadas eliminan más fácilmente las moléculas orgánicas que las inorgánicas como los cationes calcio. En este sentido, Chen et al. [12] aplicaron US durante el filtrado de NOM y partículas de sílice y concluyeron que la presencia de calcio aumenta el ensuciamiento y reduce el efecto de los US debido a la mayor facilidad para la formación de enlaces que actúan como “puentes” entre las moléculas de suciedad y la membrana. No obstante, Chen et al. [13] observaron que los US son más efectivos cuanto menor sea la distancia entre los transductores y el módulo de membranas. Dichos autores publicaron que las características del módulo de membranas también tienen influencia, siendo en dicho estudio cilíndrico y de polimetacrilato.

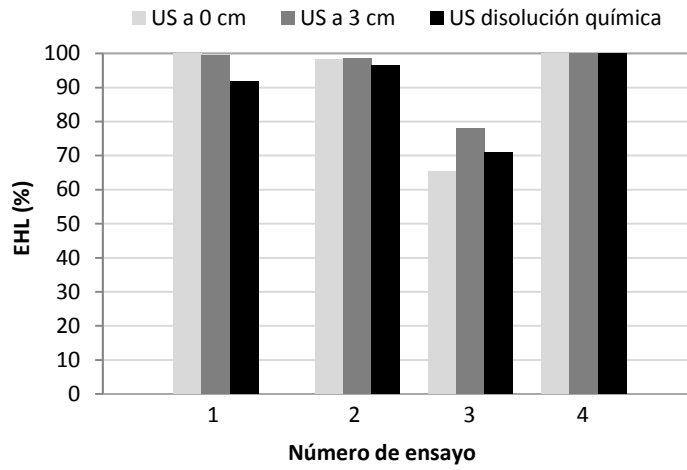


Figura IX.13: EHL para la membrana UH030. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.

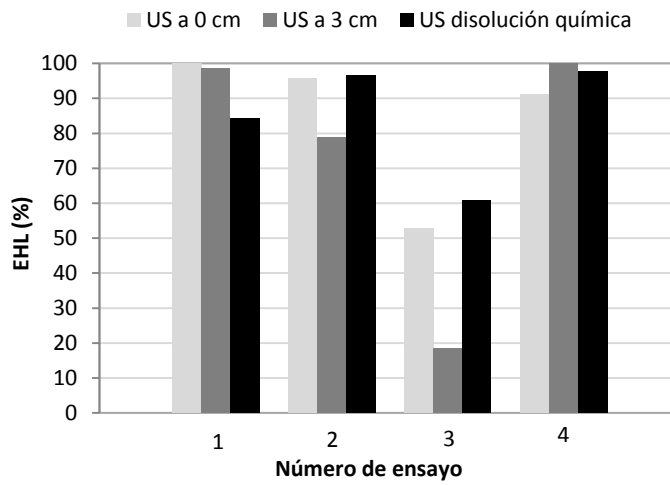


Figura IX.14: EHL para la membrana UP005. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.

IX.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE DE LIMPIEZA SOBRE LA EHL

En este apartado se va a estudiar el efecto de la temperatura y concentración del agente químico de limpieza (sin la aplicación de US) sobre la EHL. La concentración y temperatura óptimas son aquellas con las que se obtienen los máximos valores de EHL (%) a las mismas condiciones experimentales (velocidad tangencial, presión transmembranal, tiempo de limpieza y resistencia inicial de la membrana).

IX.2.1. Empleo de NaOH

Seguidamente se va a estudiar el efecto de la concentración y temperatura de la disolución de limpieza (NaOH) sobre la EHL cuando se ensució con BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Para ello se ha llevado a cabo un diseño de experimentos mediante el software Statgraphics Centurion XVI y se han analizado los resultados. Las condiciones de temperatura y concentración probadas para el NaOH son las comentadas anteriormente y resumidas en la Tabla IX.2.

En las Figuras IX.15 y IX.16 se muestra el diagrama de Pareto para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Dicho diagrama identifica aquellos factores con el mayor efecto acumulativo sobre el proceso y a su vez, discrimina los factores menos significativos. La longitud de cada barra es proporcional a la frecuencia o impacto de cada factor estudiado (el factor A representa a la temperatura y el factor B representa a la concentración o pH), teniendo una barra para cada factor. La línea vertical que aparece en el diagrama de Pareto delimita aquellos factores que son estadísticamente significativos; las barras que superen esta línea indican que dicho factor es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95% [14]. Así pues, se puede concluir que ni el pH ni la temperatura de la disolución de limpieza fueron efectos estadísticamente significativos

sobre la EHL en el rango de concentraciones y temperaturas estudiadas. No obstante, Al-Amoudi et al. y Sohrabi et al. [15,16] observaron que la temperatura y concentración tienen influencia sobre la EHL. Estas discrepancias pueden deberse a que en este caso, el rango de concentraciones estudiadas es muy bajo y el rango de temperaturas probadas tampoco es demasiado elevado. Sin embargo, se escogieron estas condiciones experimentales para obtener valores de EHL (%) que permitieran comparar los resultados obtenidos en la etapa de limpieza con y sin US.

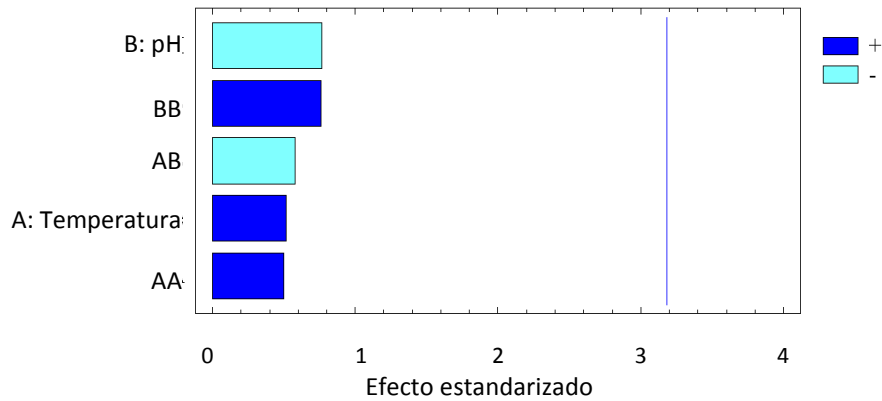


Figura IX.15: Diagrama de Pareto para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.

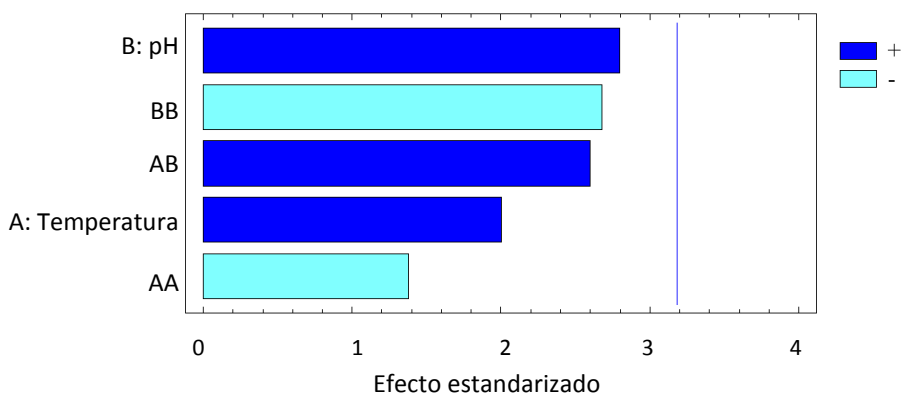


Figura IX.16: Diagrama de Pareto para la membrana UP005: BSA 1% y NaOH.

Las Figuras IX.17 y IX.18 representan la superficie respuesta para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. De acuerdo con lo expuesto en el párrafo anterior, no se ha observado ninguna relación entre la concentración y la temperatura del agente de limpieza en los rangos estudiados. No obstante, es importante destacar que la EHL (%) más alta de acuerdo con el gráfico de superficie de respuesta se consiguió para una temperatura y concentración del agente de limpieza de 25°C y pH 11 (75% de EHL) y 45°C y pH 11 (63,5% de EHL) para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. En este sentido, para ambas membranas, la máxima EHL (%) se consiguió para el valor de pH más alto de los probados. Este hecho puede estar atribuido al efecto de la repulsión electrostática entre las moléculas depositadas de BSA y el NaOH, implicando el hinchamiento de la capa activa de las membranas de PES. Tal y como han demostrado otros autores [15–18], este efecto es más acusado cuanto más elevado es el pH.

Así pues, se puede concluir que se podrían obtener mejores resultados en términos de EHL para valores más altos de concentración de NaOH ya que el rango de concentraciones estudiadas no es suficientemente alto para obtener valores de EHL mayores al 95% [19]. Dichos autores, concluyeron que la EHL es mayor cuanto mayor es la concentración del agente de limpieza ya que altas concentraciones facilitan la difusión de los productos químicos sobre la membrana y los poros. Además, las altas concentraciones aumentan las velocidades de las reacciones químicas entre la disolución química y las moléculas de suciedad. No obstante, no se han probado valores más altos de concentración del agente de limpieza para prevenir el daño a las membranas debido a posibles degradaciones químicas y para comparar estos resultados con los obtenidos con el empleo de US.

Es importante añadir que el comportamiento de ambas membranas fue diferente respecto a la temperatura. El valor más alto de EHL (%) según el gráfico superficie respuesta fue alcanzado a una temperatura de 25°C para la membrana UH030 y a una temperatura de 45°C para la membrana UP005.

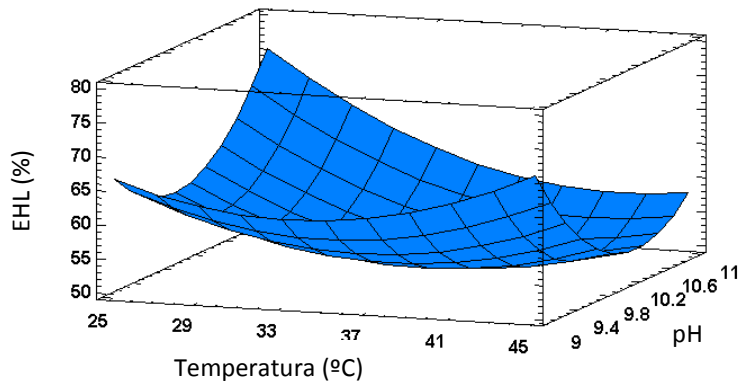


Figura IX.17: Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1% y NaOH.

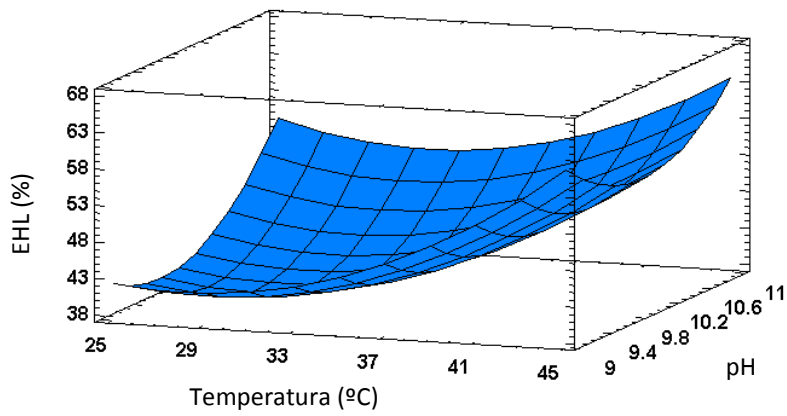


Figura IX.18: Superficie respuesta para la membrana UP005. BSA 1% p/p y NaOH

IX.2.2. Empleo de P3 Ultrasil 115

En esta sección se estudia el efecto de la temperatura y concentración de la disolución de limpieza sobre la EHL para todos los casos en los que se empleó P3 Ultrasil 115. Como ya se ha comentado previamente, como disoluciones alimento se probaron: BSA, BSA/CaCl₂ y Renylat 45.

En este sentido, la concentración y temperatura del agente de limpieza se varió desde 0,5 hasta 0,9% v/v y desde 25 hasta 45°C, respectivamente. Nueve ensayos se llevaron a cabo tal como se detalla en la Tabla IX.3. De igual forma que en el caso anterior, la temperatura y concentración óptimas se consideran aquellas que producen la máxima EHL (%) bajo las mismas condiciones experimentales.

Teniendo en cuenta los valores de EHL mostrados en las Figuras IX.5, IX.6, IX.7, IX.8, IX.9 y IX.10, cuando se empleó la disolución de BSA, la máxima EHL fue del 100% para ambas membranas y se consiguió a una concentración del P3 Ultrasil 115 de 0,7% para ambas membranas y temperaturas de 35 y 45°C para la membrana UH030 y temperatura de 45°C para la membrana UP005. Cuando se empleó BSA/CaCl₂ como disolución alimento, la máxima EHL obtenida fue también del 100% para ambas membranas y se consiguió a una temperatura de 45°C y concentración del 0,5% para ambas membranas. Finalmente, cuando se empleó el Renylat 45 la máxima EHL fue del 96% para ambas membranas y se consiguió a una temperatura de 45°C y una concentración de 0,7% y a una temperatura de 35°C y concentración de 0,7% para las membranas UH030 y UP005, respectivamente.

Para profundizar en el análisis de la influencia de la temperatura y concentración del agente de limpieza sobre la EHL, se ha llevado a cabo un análisis estadístico con el software Statgraphics Centurion XVI. En este caso, se ha realizado un análisis de múltiple variable y se han calculado los p-valores entre la EHL, la temperatura y la concentración. El p-valor indica si una variable es estadísticamente significativa sobre otra. En este sentido, si

el p-valor es inferior a 0,05 significa que una variable es estadísticamente significativa sobre otra con un nivel de confianza del 95%.

Según se puede observar en las Tablas IX.6 y IX.7, no hubo relaciones estadísticamente significativas (p-valores mayores de 0,05) entre la EHL y la temperatura y concentración del agente de limpieza exceptuando para la membrana UP005 cuando se empleó BSA como disolución alimento. En este caso, la temperatura resultó ser estadísticamente significativa ya que el p-valor era inferior a 0,05, presentando un valor de 0,0437. En este sentido, la temperatura del agente de limpieza tuvo un mayor efecto que la concentración del agente de limpieza ya que los p-valores en todos los casos eran menores que los obtenidos para la concentración del agente de limpieza. Esto puede ser debido al hecho de que en el rango de concentraciones empleados se consiguieron valores de EHL (%) alrededor del 95% en todos los casos. Así pues, no se encontró ninguna influencia de la concentración del P3 Ultrasil 115 sobre la EHL en el rango de concentraciones estudiado.

Tabla IX.6: p-valores para la membrana UH030.

UH030			
	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
EHL vs Temperatura	0,0893	0,2118	0,085
EHL vs Concentración	0,7988	0,4523	0,8253

Tabla IX.7: p-valores para la membrana UP005.

UP005			
	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
EHL vs Temperatura	0,0437	0,1728	0,0811
EHL vs Concentración	0,5372	0,5924	0,4483

Muthukumaran et al., Kuzmenko et al. y Kazemimoghadamet et al. [5,19,20] publicaron que las condiciones del agente de limpieza afectan a la EHL. En este sentido y como se mencionó anteriormente, altas concentraciones del agente de limpieza contribuyen significativamente a la mejor difusión de los agentes químicos hasta la superficie de la membrana y en el interior de los poros. Respecto al efecto de la temperatura, el coeficiente de difusividad aumenta a medida que aumenta la temperatura. Así pues, la transferencia de las moléculas de suciedad desde la membrana hasta la solución de limpieza queda favorecida a temperaturas altas. Además, la estabilidad estructural de la capa de ensuciamiento y su posible hinchamiento están influenciadas también por las altas temperaturas, implicando una mejor eliminación de las moléculas de ensuciamiento que puedan quedar depositadas en la superficie de la membrana o en el interior de los poros [21]. No obstante, en este caso no se han obtenido mayores diferencias en los valores de EHL para las condiciones experimentales probadas ya que los resultados de EHL fueron muy altos en la mayoría de los casos.

Además, también a partir del software Statgraphics Centurion XVI se ha llevado a cabo un análisis de regresión múltiple. Se ha calculado la ecuación cuadrática múltiple que relaciona la EHL con los factores estudiados (temperatura y concentración). Dicha ecuación en todos los casos presentaba mayores valores del coeficiente de determinación (R^2) que las ecuaciones de regresión lineal, de modo que se considera que la ecuación cuadrática múltiple es la más adecuada para predecir la superficie respuesta por ser el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales.

La Tabla IX.8 muestra la ecuación cuadrática múltiple y el coeficiente de regresión (R^2) para cada disolución y para cada membrana probada. El valor del R^2 nos indica el grado de precisión con el que se va a predecir la respuesta, que en este caso es el EHL. Es decir, indica cómo de bien se ajusta el modelo que representa la ecuación cuadrática múltiple a los datos experimentales. Se puede observar, que en algunos casos el R^2 no es demasiado elevado ya que está en torno al 60% o incluso inferior. De este modo, se considera que los gráficos de superficie de respuesta son una

herramienta adecuada para predecir los resultados de EHL en función de la temperatura y concentración del agente de limpieza, especialmente para aquellos casos en los que la R^2 era más elevada.

Las Figuras IX.19 y IX.20 representan la superficie de respuesta cuando se empleó BSA para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Para la membrana UH030, el gráfico superficie de respuesta predice que los valores más altos de EHL se obtienen con temperaturas cercanas a los 40°C (independientemente de la concentración empleada). Para la membrana UP005, el gráfico superficie de respuesta predice que los valores máximos de EHL se obtienen a una temperatura de 45°C y una concentración de 0,7% v/v.

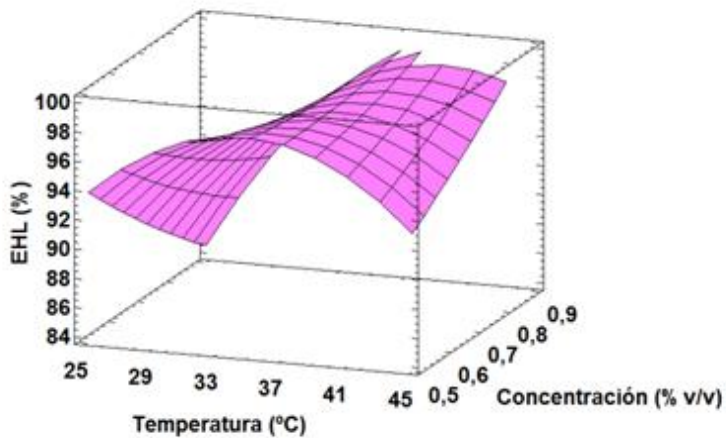


Figura IX.19: Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.

Tabla IX.8: Ecuaciones cuadráticas múltiples para cada disolución y membrana.

Disolución	Membrana	Ecuación cuadrática múltiple	R ² (%)
BSA	UH030	$EHL = 78,7487 + 2,49438 \cdot T - 87,6312 \cdot C - 0,0512333 \cdot T^2 + 8,79167 \cdot C^2 + 2,10375 \cdot T \cdot C$	86,00
	UP005	$EHL = 25,7497 + 2,329 \cdot T + 60,6667 \cdot C - 0,0181833 \cdot T^2 - 13,9583 \cdot C^2 + 1,03 \cdot T \cdot C$	68,95
BSA/CaCl ₂	UH030	$EHL = 118,576 - 0,563458 \cdot T - 28,9729 \cdot C + 0,01485 \cdot T^2 + 39,5 \cdot C^2 - 0,86125 \cdot T \cdot C$	78,37
	UP005	$EHL = 63,2148 + 2,65279 \cdot T - 40,4438 \cdot C + 28,375 \cdot C^2 - 0,03445 \cdot T^2 - 0,06875 \cdot T \cdot C$	56,51
Renylat 45	UH030	$EHL = 102,451 - 1,583 \cdot T + 0,020233 \cdot T^2 + 35,95 \cdot C - 38,5417 \cdot C^2 + 0,58 \cdot C \cdot T$	64,01
	UP005	$EHL = 102,248 - 0,204792 \cdot T - 23,7729 \cdot C - 0,0099833 \cdot T^2 - 33,3333 \cdot C^2 + 1,75875 \cdot T \cdot C$	73,50

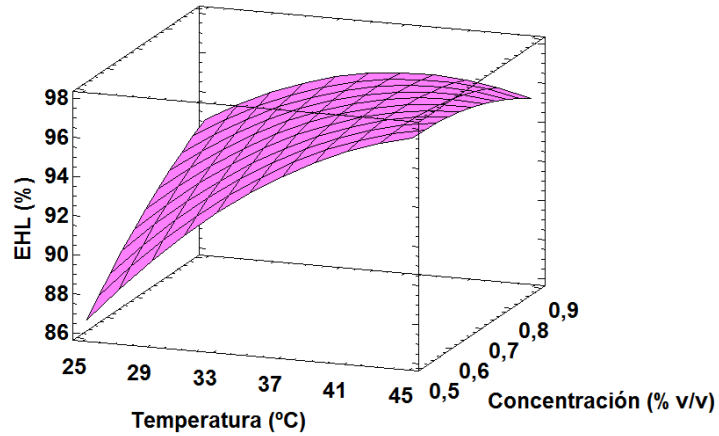


Figura IX.20: Superficie respuesta para la membrana UP005: BSA 1% y P3 Ultrasil 115.

Las Figuras IX.21 y IX.22 representan la superficie de respuesta cuando se empleó BSA/CaCl₂ y para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Según dichas figuras, las condiciones óptimas de temperatura y concentración son 25°C y 0,9% v/v y 40°C y 0,5% v/v para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. Finalmente, las Figuras IX.23 y IX.24 representan el gráfico superficie de respuesta para el caso de Renylat 45 para las membranas UH030 y UP005, respectivamente. En este caso, las condiciones óptimas de temperatura y concentración son 45°C y 0,9% v/v para ambas membranas.

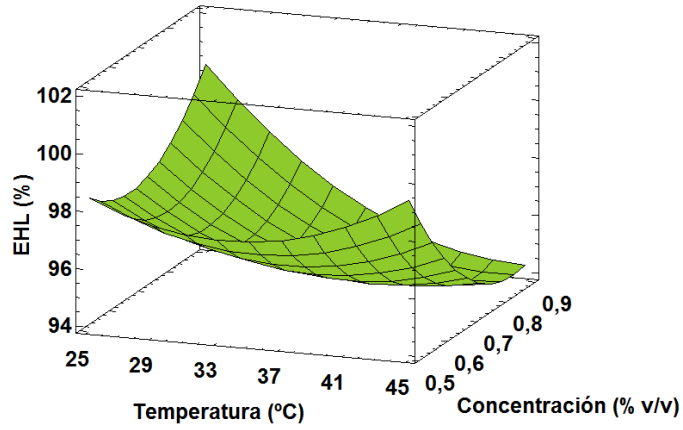


Figura IX.21: Superficie respuesta para la membrana UH030: BSA 1% /CaCl₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.

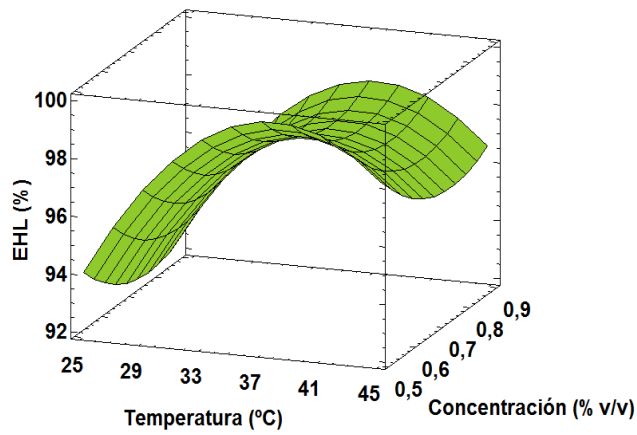


Figura IX.22: Superficie respuesta para la membrana UP005: BSA 1% /CaCl₂ 0,17% y P3 Ultrasil 115.

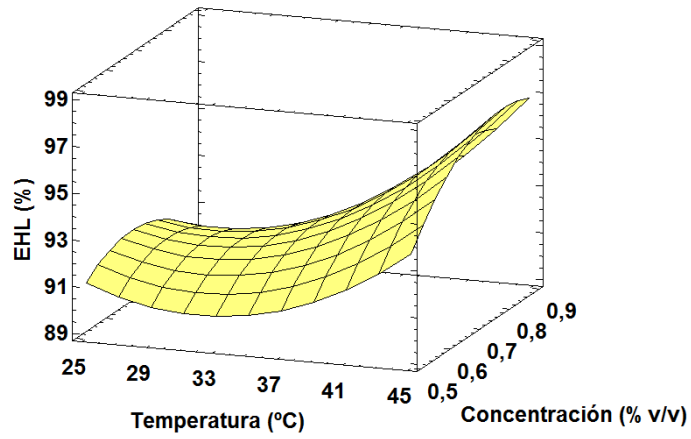


Figura IX.23: Superficie respuesta para la membrana UH030: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.

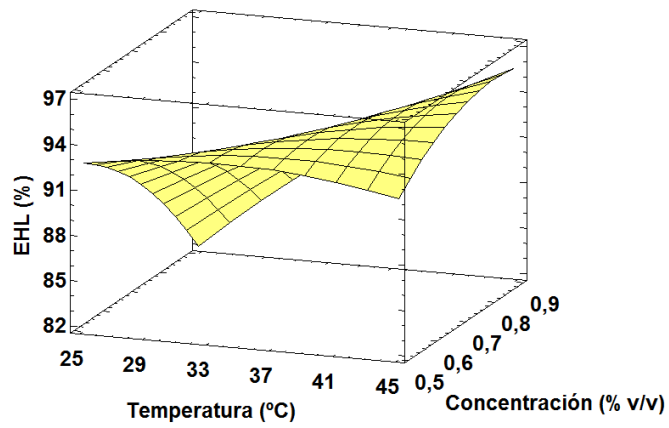


Figura IX.24: Superficie respuesta para la membrana UP005: Renylat 45 2,22% y P3 Ultrasil 115.

IX.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Hosaka, N. Fujii, Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments, *Ultrasonics*. 41 (2003) 185–190.
- [2] X. Li, J. Yu, A.G.A. Nnanna, Fouling mitigation for hollow-fiber UF membrane by sonication, *Desalination*. 281 (2011) 23–29.
- [3] S. Muthukumar, S.E. Kentish, G.W. Stevens, M. Ashokkumar, R. Mawson, The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions, *J. Food Eng.* 81 (2007) 364–373.
- [4] M.O. Lamminem, H.W. Walker, L.K. Weavers, Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes, *J. Memb. Sci.* 237 (2004) 213–223.
- [5] S. Muthukumar, S. Kentish, S. Lalchandani, M. Ashokkumar, R. Mawson, G.W. Stevens, F. Grieser, The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 29–35.
- [6] S. Muthukumar, K. Yang, A. Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, F. Grieser, The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.
- [7] A. Maskooki, T. Kobayashi, S.A. Mortazavi, A. Maskooki, Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and cleaning of microfiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 67–73.
- [8] H. Duriyabunleng, J. Petmune, C. Muangnapoh, Effect of ultrasonic waves on microfiltration in plate and frame module, *J. Chem. Eng. Japan*. 34 (2001) 985–989.
- [9] C.C. Kan, D.A.D. Genuino, K.K.P. Rivera, M.D.G. de Luna, Ultrasonic cleaning of polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane fouled by natural organic matter (NOM), *J. Memb. Sci.* (2015).

[10] M. Cai, S. Wang, Y. Zheng, H. Liang, Effects of ultrasound on ultrafiltration of Radix astragalus extract and cleaning of fouled membrane, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 351–356.

[11] E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, Study and optimization of the ultrasound-enhanced cleaning of an ultrafiltration ceramic membrane through a combined experimental-statistical approach, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1222–1234.

[12] D. Chen, L. Weavers, H. Walker, J. Lenhart, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles, *J. Memb. Sci.* 276 (2006) 135–144.

[13] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: Effect of particle characteristics, *Water Res.* 40 (2006) 840–850.

[14] K. Elsayed, C. Lacor, Modeling and Pareto optimization of gas cyclone separator performance using RBF type artificial neural networks and genetic algorithms, *Powder Technol.* 217 (2012) 84–99.

[15] A. Al-Amoudi, R.W. Lovitt, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *J. Memb. Sci.* 303 (2007) 4–28.

[16] M.R. Sohrabi, S.S. Madaeni, M. Khosravi, A. M. Ghaedi, Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions, *Desalination.* 267 (2011) 93–100.

[17] L. Paugam, D. Delaunay, M. Rabiller-Baudry, Cleaning efficiency and impact on production fluxes of oxidising disinfectants on a pes ultrafiltration membrane fouled with proteins, *Food Bioprod. Process.* 88 (2010) 425–429.

[18] Q. She, C.Y. Tang, Y.N. Wang, Z. Zhang, The role of hydrodynamic conditions and solution chemistry on protein fouling during ultrafiltration, *Desalination.* 249 (2009) 1079–1087.

[19] D. Kuzmenko, E. Arkhangelsky, S. Belfer, V. Freger, V. Gitis, Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA, *Desalination.* 179 (2005) 323–333.

[20] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry, *Desalination*. 204 (2007) 213–218.

[21] S. Lee, M. Elimelech, Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes, *Water Res.* 41 (2007) 1134–1142.

CAPÍTULO X

RESULTADOS. ENSAYOS CON MEMBRANAS INORGÁNICAS

X. RESULTADOS. ENSAYOS CON MEMBRANAS INORGÁNICAS

En este Capítulo se estudia tanto el ensuciamiento de las membranas inorgánicas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa como la eficacia de la aplicación de US en el proceso químico de limpieza de dichas membranas. Además, se realiza una comparativa entre el ensuciamiento y la limpieza de las membranas orgánicas y las inorgánicas.

X.1. ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

Para estudiar el ensuciamiento de las membranas inorgánicas se ha calculado la densidad de flujo de permeado y las resistencias a la filtración de las membranas (resistencia intrínseca de la membrana, resistencia reversible y resistencia irreversible).

Al igual que para las membranas orgánicas, se han probado tres disoluciones modelo para estudiar el ensuciamiento; BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) junto con CaCl_2 ($1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y Renylat 45 ($22,22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La etapa de ensuciamiento se llevó a cabo siempre en las mismas condiciones experimentales: a 25°C , a 2 bar de presión, durante 2 horas y a una velocidad tangencial de $2,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

X.1.1. Densidad de flujo de permeado

Las Figuras X.1, X.2 y X.3 muestran la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de filtrado para las dos membranas probadas y para cada disolución alimento. Como cabía esperar, debido a su

mayor tamaño de poro, la membrana de 50 kDa presenta valores más altos de densidad de flujo de permeado que la membrana de 15 kDa.

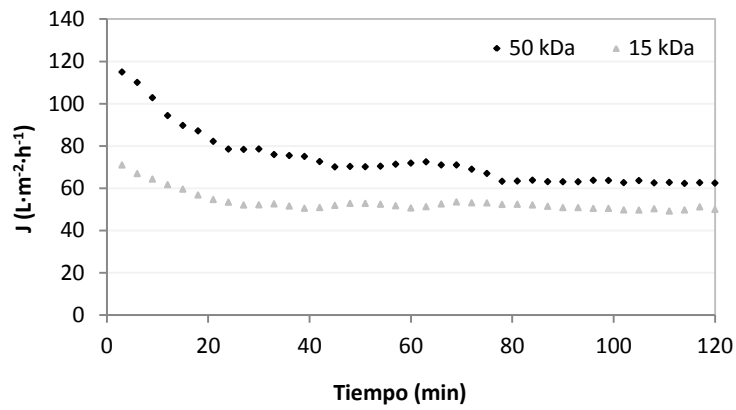


Figura X.1: Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s⁻¹.

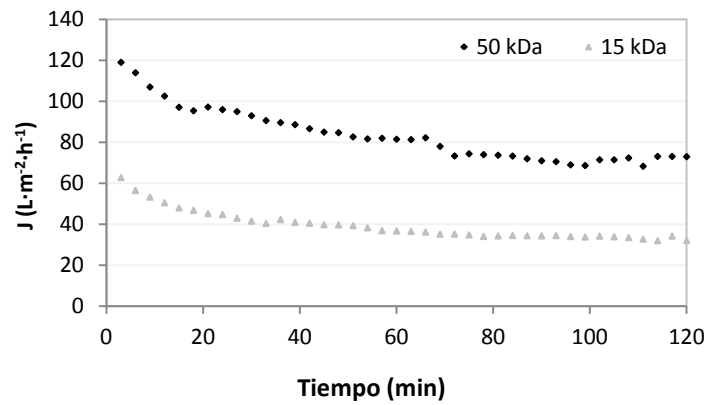


Figura X.2: Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de Permeado de BSA/CaCl₂ con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s⁻¹.

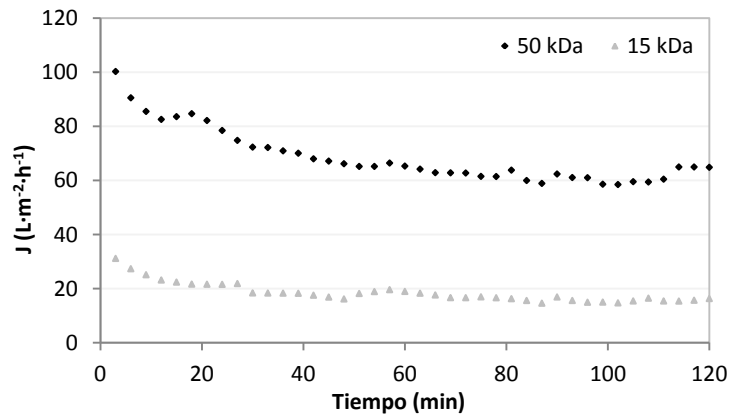


Figura X.3: Membranas inorgánicas. Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: 2 bar, 25°C y 2,4 m·s⁻¹.

Se observa que la membrana de 50 kDa presenta una caída más acusada de la densidad de flujo de permeado en los primeros minutos de operación, tendencia que se observa para las tres disoluciones. Uno de los principales motivos de este fenómeno está relacionado con el tamaño de poro, ya que 50 kDa está mucho más cercano al tamaño del BSA (66 kDa). Otros autores obtuvieron resultados similares. Por ejemplo, Qu et al. [1] ensuciaron tres membranas de PES de 10, 30 y 100 kDa con materia orgánica extracelular (EOM, *Extracellular Organic Matter*). La distribución del peso molecular fue dividida en dos fracciones, mayor y menor de 100 kDa. Los resultados demostraron que las membranas de 10 y 30 kDa se ensuciaron más debido a la mayor similitud del tamaño de poro de estas membranas con la fracción de menor tamaño.

Además, según publicaron Corbatón et al. [2], la membrana Inside Céram 50 kDa presenta mayor valor de rugosidad que la membrana Inside Céram 15 kDa, con valores de 27,133 nm y 17,9 nm, respectivamente. Este hecho justifica que la membrana Inside Céram 50 kDa sea más susceptible al ensuciamiento que la membrana Inside Céram 15 kDa. Investigadores como Schäfer et al. [3] también

relacionaron la mayor tendencia al ensuciamiento de una membrana con valores más altos de rugosidad.

Respecto al valor de la carga de dichas membranas a pH alrededor de 7,5 (valor del pH al que se llevó a cabo el ensuciamiento), según publicaron Alventosa et al. [4] (quienes trabajaron con membranas de la misma casa comercial, mismo material pero diferente tamaño de poro), ambas membranas presentaban una carga notablemente negativa. Como se ha comentado en el Capítulo VII, todas las disoluciones a valores de pH cercanos a 7,5 presentaban una carga negativa. Así pues, en este caso tampoco la carga resultó ser una variable que influye en el ensuciamiento de las membranas, ya que las fuerzas electrostáticas entre las moléculas que producen el ensuciamiento y la superficie de la membrana serán de repulsión.

La Tabla X.1 muestra para ambas membranas la disminución porcentual de la densidad de flujo de permeado estacionaria en la etapa de ensuciamiento con respecto al valor de la densidad de flujo de permeado inicial al paso de agua osmotizada. Dichos valores refuerzan lo expuesto anteriormente, es decir, la membrana de 50 kDa se ensucia más que la de 15 kDa debido a que presenta unos valores más altos. Sin embargo, es importante destacar que para la membrana de 50 kDa la caída es prácticamente la misma para todas las disoluciones modelo. Por el contrario, para la membrana de 15 kDa, la caída aumenta progresivamente para la disolución de BSA, BSA/CaCl₂ y Renylat 45, respectivamente. Puesto que la diferencia más notable entre ambas membranas radica en el tamaño de poro, el principal motivo de estos resultados (tal como se detalla en el párrafo posterior) puede deberse a dicha circunstancia.

Según Barukčić et al. [5] un factor crítico en el grado y tipo de ensuciamiento de las membranas es la relación entre el tamaño de poro de una membrana y el tamaño de partícula de los componentes que forman la disolución de ensuciamiento. De acuerdo con los resultados expuestos el Capítulo VII en la sección VII.2.2 (Tamaño de partícula y potencial Z), la

disolución de BSA es la que presenta menor tamaño de partícula, seguida del BSA/CaCl₂ y finalmente, el Renylat 45. Esto indica que a medida que aumenta el tamaño de partícula aumenta también el ensuciamiento de la membrana de 15 kDa porque al tener un menor tamaño de poro éstos pueden taponar más fácilmente la membrana ante la presencia de partículas grandes. Por el contrario, debido al severo ensuciamiento de la membrana Inside Céram 50 kDa para todas las disoluciones probadas, no se aprecian diferencias tan significativas como para la membrana de menor corte molecular.

Tabla X.1: Membranas inorgánicas. Disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al agua osmotizada.

Membrana	BSA	BSA/CaCl ₂	Renylat 45
50 kDa (%)	79,84	78,53	79,14
15 kDa (%)	63,20	73,20	78,57

X.1.2 Cálculo de resistencias

La Figura X.4 representa los valores medios de la resistencia inicial de la membrana (R_m), la resistencia reversible (R_{rev}) y la resistencia irreversible (R_{irrev}) para cada una de las dos membranas inorgánicas probadas y para las tres disoluciones modelo. Al igual que las membranas orgánicas, una misma membrana puede presentar valores de permeabilidad ligeramente diferentes ya que los cortes no son exactamente idénticos, lo que justifica que los valores de R_m puedan variar.

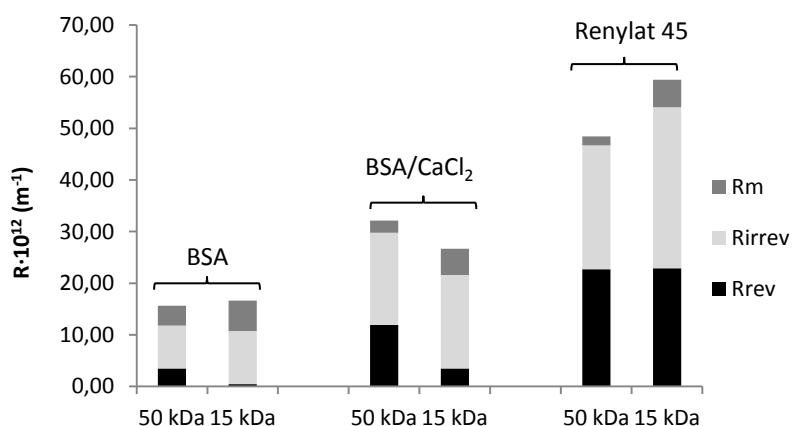


Figura X.4: Resistencias de las membranas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa.

Tal como se puede observar en la Figura X.4 y en la Tabla X.2, ambas membranas presentan mayor ensuciamiento irreversible que reversible, siendo la proporción de ensuciamiento irreversible ligeramente superior (en la mayoría de casos) para la membrana de Inside Céram 15 kDa. De la misma forma que sucedió para las membranas orgánicas, en el caso de las membranas inorgánicas, también la membrana que tiene un menor tamaño de poro (Inside Céram 15 kDa) es la que tiene mayor ensuciamiento irreversible. El hecho de que predomine el ensuciamiento irreversible justifica la importancia de una limpieza eficaz, ya que como se ha comentado es en esta etapa donde se elimina el ensuciamiento irreversible.

No obstante, es importante señalar que para el caso de la disolución de Renylat 45 (a diferencia de las disoluciones de BSA y BSA/CaCl₂) el porcentaje de ensuciamiento reversible/irreversible para ambas membranas es cercano al 50%. El motivo puede deberse al mayor tamaño de partícula que ésta presenta así como a la mayor heterogeneidad en su composición. Tal y como comentan Zhang et al. [6], la presencia del calcio y el fósforo en el suero lácteo favorece la formación de moléculas de caseína (de tamaño mucho mayor a los poros de cualquier membrana de UF). Dichas moléculas, como no atraviesan los poros de la membrana se van

acumulando en la superficie de la misma y a su vez taponando los poros de la membrana y favoreciendo la formación de la torta. Por otro lado, las proteínas presentes en el suero lácteo, de tamaño molecular similar a los poros de las membranas de UF, pueden penetrar más fácilmente en los poros y causar el bloqueo de los mismos. Esta disparidad de fenómenos debido a la heterogeneidad de composición del Renylat 45 puede ser el motivo del ajustado reparto de resistencias reversible e irreversible.

Tabla X.2: Membranas inorgánicas. Porcentaje de resistencias reversible e irreversible.

	BSA		BSA/CaCl ₂		Renylat 45	
	50 kDa	15 kDa	50 kDa	15 kDa	50 kDa	15 kDa
% R _{rev}	29,73	4,27	39,95	16,28	48,60	42,33
% R _{irrev}	70,27	95,73	60,05	83,72	51,40	57,67

En cuanto a las diferencias entre las tres disoluciones modelo, tal como se ha comentado en la sección anterior (X.1.1. Densidad de flujo de permeado), Renylat 45 y BSA fueron las disoluciones que causaron mayor y menor ensuciamiento, respectivamente. Este hecho se comprueba en la Figura X.4, donde se observa que Renylat 45 presenta los valores más altos de R_{rev} y R_{irrev} para las dos membranas. Por el contrario, la disolución de BSA presenta los valores más bajos de R_{rev} y R_{irrev} también para ambas membranas.

X.2. EFECTO DE LOS US SOBRE LA EHL

A continuación se muestran los resultados relativos a la aplicación de US en la etapa química de limpieza de las membranas inorgánicas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa.

X.2.1. Aplicación de US a la disolución química

La Tabla X.3 muestra las condiciones experimentales empleadas cuando se aplicaron los US a la disolución química para el caso de las membranas inorgánicas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa.

Tabla X.3: Membranas inorgánicas. Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US a la disolución química.

Ensayo	Disolución alimento	Agente químico	
		Temperatura (°C)	Concentración
1	Renylat 45 (2,22%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v
2	BSA (1%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v
3	BSA (1%)	45	NaOH pH 11
4	BSA (1%)/CaCl ₂ (0,17%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v

Las Figuras X.5 y X.6 muestran la EHL para cada caso y cada membrana probada. En la mayoría de los casos, se puede observar que el empleo de US fue efectivo ya que se consiguieron (bajo las mismas condiciones experimentales) mayores valores de EHL con US que sin la aplicación de éstos. En términos generales, la permeabilidad inicial de la membrana fue recuperada. El porcentaje de mejora con la aplicación de US fue de 3,40% y 6,11% para las membranas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa, respectivamente. Se puede concluir que el empleo de US es especialmente recomendable si la EHL sin US no supera el 90%.

Además, se observa que los peores resultados se obtienen para ambas membranas con el ensayo 3, es decir, cuando se emplea como agente de limpieza NaOH. Este resultado está en concordancia con los resultados expuestos previamente para las membranas orgánicas, particularmente en el Capítulo VIII en la sección VIII.2 (Cuantificación de proteínas sobre la membrana), donde se comentó que el P3 Ultrasil 115 fue

más efectivo que el NaOH para la limpieza de membranas de UF empleadas en el procesamiento de productos lácteos.

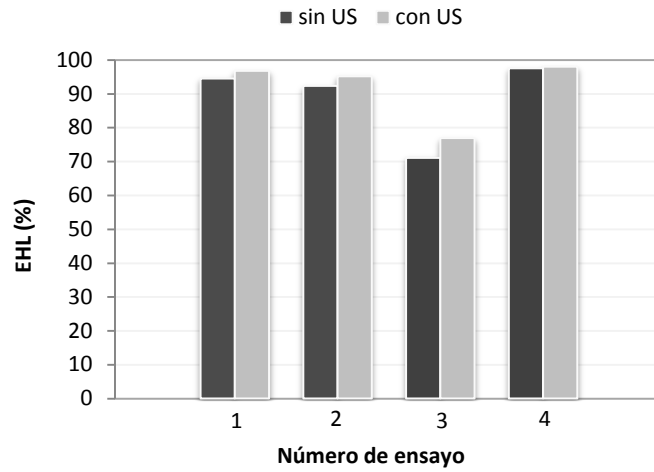


Figura X.5: EHL para la membrana Inside Céram 50 kDa. Aplicación US a la disolución química.

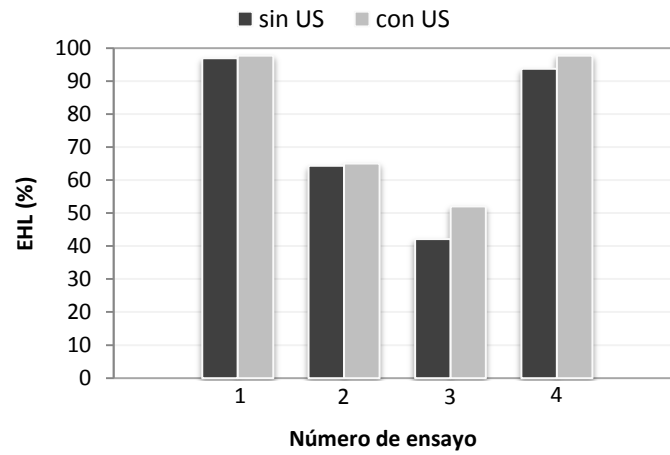


Figura X.6: EHL para la membrana Inside Céram 15 kDa. Aplicación US a la disolución química.

X.2.2. Aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US

La Tabla X.4 muestra las condiciones experimentales para el caso de las membranas cerámicas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa cuando se aplicaron los US sumergiendo el módulo de membranas en el interior del baño de US. Como se puede observar, las condiciones experimentales durante la etapa química fueron diferentes para las dos membranas probadas en el caso del ensayo 4. El motivo fue que para la membrana Inside Céram 50 kDa se estaban alcanzando valores de EHL muy altos (superando en la mayoría de casos el 90% de EHL y siendo éstos más altos que los obtenidos para la membrana Inside Céram 15 kDa), como el ensayo 4 era el último que se realizó, se decidió aplicar unas condiciones de temperatura y concentración del P3 Ultrasil 115 menos agresivas para poder observar si se obtenían diferencias significativas en cuanto a la EHL obtenida.

Tabla X.4: Membranas inorgánicas. Condiciones experimentales para el caso de aplicación de US sumergiendo el módulo de membranas.

Ensayo	Disolución alimento	Agente químico	
		Temperatura (°C)	Concentración
1	Renylat 45 (2,22%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v
2	BSA (1%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v
3	BSA (1%)	45	NaOH pH 11
4-50 kDa	BSA (1%)/CaCl ₂ (0,17%)	35	P3 Ultrasil 115 0,5% v/v
4-15 kDa	BSA (1%)/CaCl ₂ (0,17%)	45	P3 Ultrasil 115 0,9% v/v

Las Figuras X.7 y X.8 presentan los valores de EHL obtenidos en cada caso para las membranas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa. Cuando se aplicaron los US manteniendo el módulo de membranas en el fondo del baño de US (0 cm) se obtuvieron resultados de EHL ligeramente

superiores que cuando el módulo de membranas se situó a una distancia de 3 cm sobre el fondo del baño de US, especialmente para la membrana Inside Céram 50 kDa. No obstante, debido a los altos valores de EHL alcanzados para dicha membrana, no se pueden apreciar diferencias significativas en cuanto a la forma de aplicación de los US.

De cualquier modo, según publicaron Kyllönen et al. [7], cuando el módulo de membranas se sumerge en el interior del baño de US existen pérdidas considerables de energía debido a la resistencia que el propio módulo de las membranas ofrece. Por ello y teniendo en cuenta los resultados comentados, en general, es más aconsejable la aplicación de US directamente sobre la disolución de limpieza sin sumergir el módulo, especialmente para aplicaciones a nivel industrial.

Es importante añadir que la membrana con mayor ensuciamiento irreversible (Inside Céram 15 kDa) obtiene menores valores de EHL (%). Este hecho es especialmente notable para los ensayos 3 y 4 donde la EHL es menor del 80%. Además, en la membrana Inside Céram 15 kDa, la presencia de calcio en las disoluciones de ensuciamiento hace que se obtengan ligeramente mejores valores de EHL (%) sumergiendo el módulo de membranas en el interior del tanque de US.

Autores como Chen et al. [8] demostraron que la aplicación de US durante la filtración de una disolución modelo de partículas de sílice reduce el ensuciamiento causado por dichas partículas en membranas cerámicas de UF. Además, demostraron que la distancia óptima entre el módulo de membranas y los transductores era de 1,7 cm (la distancia más cercana a los transductores de las probadas).

Si se comparan los dos agentes químicos empleados (P3 Ultrasil 115 y NaOH), los resultados más bajos de EHL se obtienen en el ensayo 3, que es el que emplea NaOH. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Popović et al. [9], quienes estudiaron la limpieza mediante ultrasonidos de membranas cerámicas empleadas en el tratamiento de

disoluciones proteicas. Dicho grupo de investigadores concluyeron que la aplicación de US era más efectiva en combinación con detergentes que con productos alcalinos como el NaOH, siendo el valor de eficiencia de la limpieza en el primer caso del 96,3% y en el segundo caso del 78,0%.

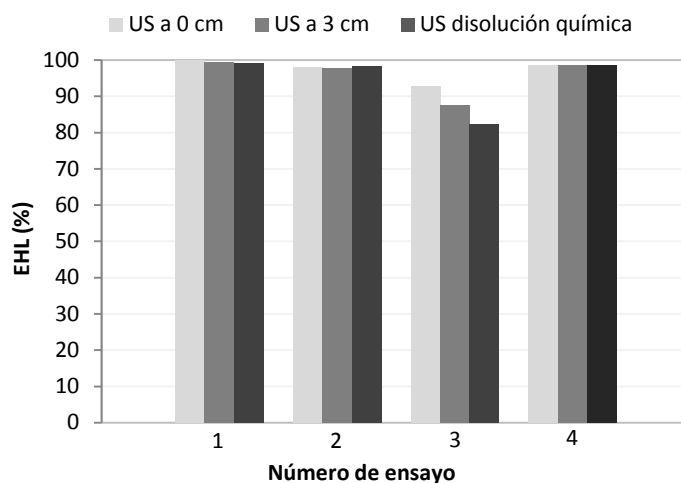


Figura X.7: EHL para la membrana Inside Céram 50 kDa. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.

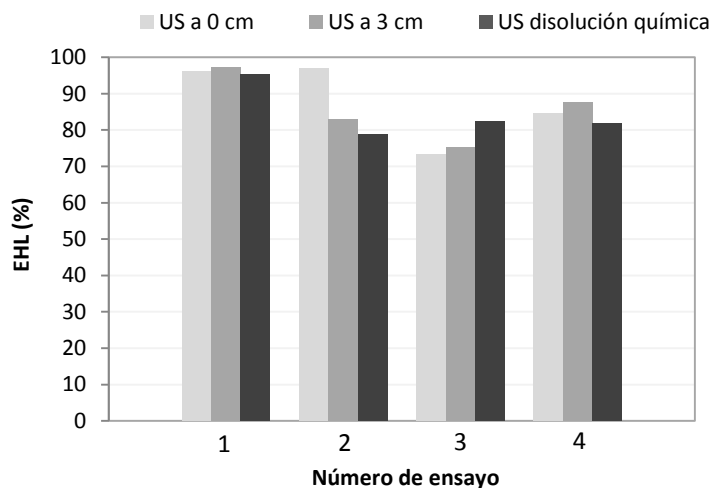


Figura X.8: EHL para la membrana Inside Céram 15 kDa. Comparativa diferentes tipos de aplicación de US.

X.3. COMPARACIÓN ENTRE LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

Seguidamente se realiza una comparativa entre las membranas orgánicas y las inorgánicas en cuanto al ensuciamiento de dichas membranas y a la eficacia de los procesos de limpieza aplicados a las mismas.

X.3.1. Ensuciamiento de las cuatro membranas

Las Figuras X.9, X.10 y X.11 muestran la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de filtrado para las cuatro membranas probadas y para cada disolución alimento.

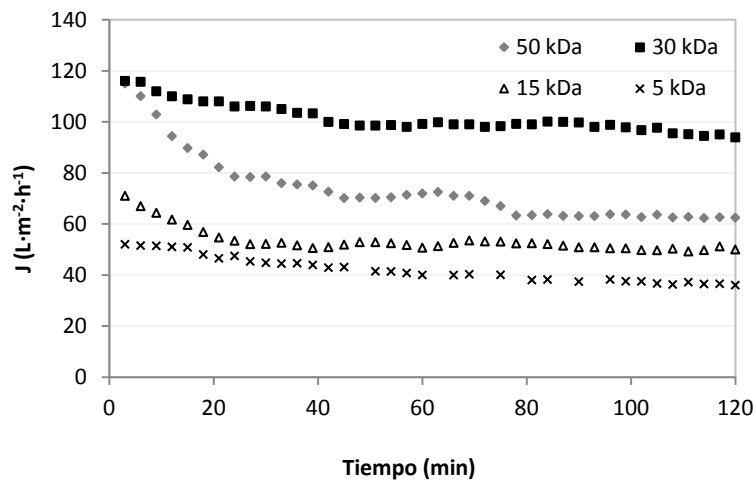


Figura X.9: Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA con el tiempo: 2 bar y 25°C.

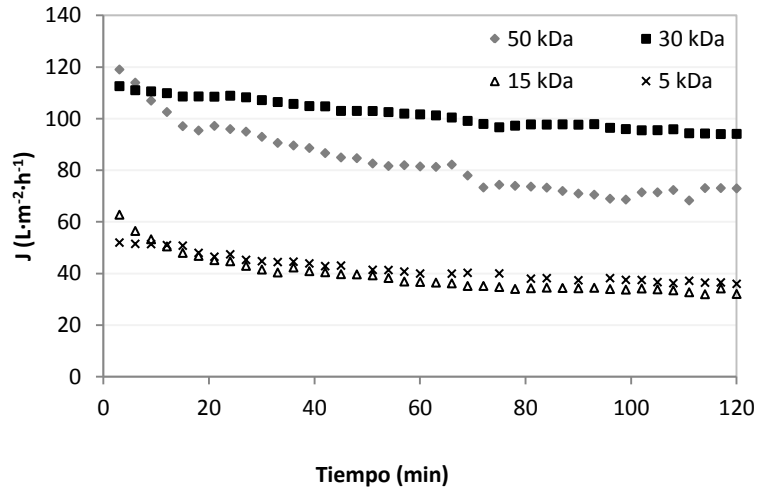


Figura X.10: Evolución de la densidad de flujo de permeado de BSA/CaCl₂ con el tiempo: a 2 bar y 25°C.

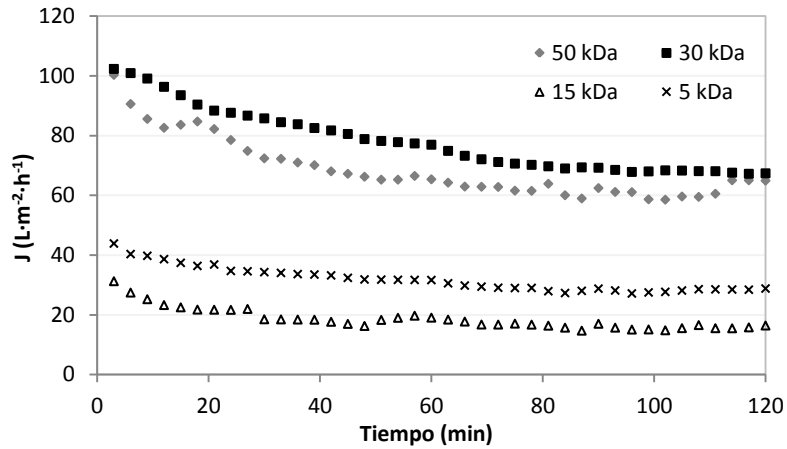


Figura X.11: Evolución de la densidad de flujo de permeado de Renylat 45 con el tiempo: a 2 bar y 25°C.

Es importante señalar que aunque la membrana de 50 kDa es la que debería ofrecer mayor densidad de flujo de permeado ya que es la que tiene mayor tamaño de poro, el hecho de que a su vez sea la que más se

ensucie provoca que rápidamente la densidad de flujo de permeado decaiga y presente una curva de ensuciamiento más baja que la membrana de 30 kDa. Así pues, como se ha comentado previamente, debido a que su tamaño de poro es más cercano al tamaño de partícula de las disoluciones modelo y a las propiedades del material, como la mayor rugosidad, la membrana Inside Céram 50 kDa es la que más tendencia al ensuciamiento presenta. Por otro lado, tal como se ha comentado previamente, las membranas que menos se ensucian son la Inside Céram 15 kDa y la membrana UP005.

La Figura X.12 muestra un resumen del porcentaje de resistencias reversible e irreversible que presentan las cuatro membranas ensayadas para el caso de la disolución de ensuciamiento de BSA ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Se ha escogido esta disolución para hacer la comparativa por ser la más representativa de las tres ensayadas y teniendo en cuenta que los resultados de las tres disoluciones son similares. Se puede observar que para todas las membranas (excepto para la membrana UH030) predomina el ensuciamiento irreversible sobre el reversible, especialmente para las membranas de menor tamaño de poro (UP005 e Inside Céram 15 kDa).

Comparando globalmente ambos tipos de membrana, tanto el ensuciamiento reversible como el irreversible de las membranas inorgánicas son superiores al de las membranas orgánicas. Este hecho se puede atribuir principalmente a que las membranas inorgánicas presentan una mayor rugosidad que las membranas orgánicas. Como se ha mencionado en la sección anterior (X.1.1. Densidad de flujo de permeado), las membranas Inside Céram 50 kDa e Inside Céram 15 kDa presentan un valor de rugosidad medio de 27,13 nm y 17,90 nm, respectivamente. Dichos valores son superiores a los mostrados en el Capítulo VII (Resultados. Caracterización de las membranas y las disoluciones modelo) para las membranas orgánicas.

Sin embargo, Hofs et al. [10] realizaron una comparativa sobre las diferencias en el ensuciamiento de membranas de UF orgánicas e

inorgánicas tras ser ensuciadas con agua sintética fluvial. Los resultados demostraron que el tipo de ensuciamiento (reversible/irreversible) depende del tipo de membrana. Dichos autores publicaron que el ensuciamiento tanto reversible como irreversible suele ser mayor para las membranas orgánicas que para las inorgánicas. Además, concluyeron que la geometría también afecta al ensuciamiento, siendo éste más acusado para aquellas membranas que presentan una baja relación entre el volumen y el área. Normalmente, dicha relación entre el volumen y el área es más baja para las membranas orgánicas que para las inorgánicas.

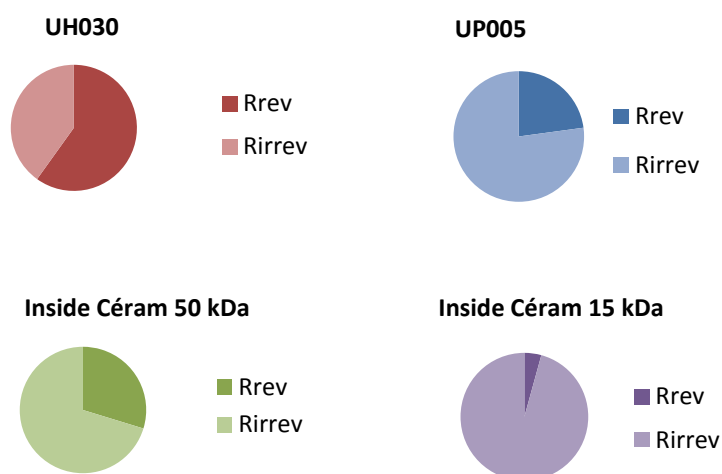


Figura X.12: Porcentaje de resistencias reversible e irreversible para las cuatro membranas y caso del BSA (1%).

X.3.2. Eficacia de los procesos de limpieza de las cuatro membranas

Las Figuras X.13, X.14, X.15 y X.16 resumen los valores de EHL (%) medios con la aplicación de US para las cuatro membranas y para cada una de las cuatro combinaciones de disolución de ensuciamiento y agente de

limpieza probados: BSA/NaOH, BSA/P3 Ultrasil 115, BSA/CaCl₂/ P3 Ultrasil 115 y Renylat 45/ P3 Ultrasil 115.

Se puede observar que las membranas que mayores valores de EHL (valores medios empleando US) presentan son la Inside Céram 50 kDa y la UH030, de lo que se deduce que son las que más fácilmente se limpian. Por el contrario, las membranas UP005 e Inside Céram 15 kDa (que a su vez son las que mayor porcentaje de resistencia irreversible presentan) son con las que obtienen valores más bajos de EHL en la mayoría de los casos. Estos resultados corroboran que las membranas con ensuciamiento irreversible son las que se limpian con mayor dificultad. Según Lim et al. [11], los US son especialmente efectivos para la limpieza de membranas con ensuciamiento superficial. Dichos investigadores publican que los US pueden provocar la ruptura de moléculas de suciedad que quedan sobre la membrana y, con ello, facilitar la incursión de éstas en el interior de los poros y aumentar si cabe el ensuciamiento irreversible.

Además, es importante destacar, que con el empleo del agente de limpieza P3 Ultrasil 115 se obtuvieron para las cuatro membranas y en la mayoría de los casos valores de EHL superiores al 90% e incluso 95%. Este dato corrobora la efectividad de dicho detergente para la limpieza de las membranas de UF estudiadas, tal y como se pueda apreciar en las Figuras X.14 y X.15 y X.16.

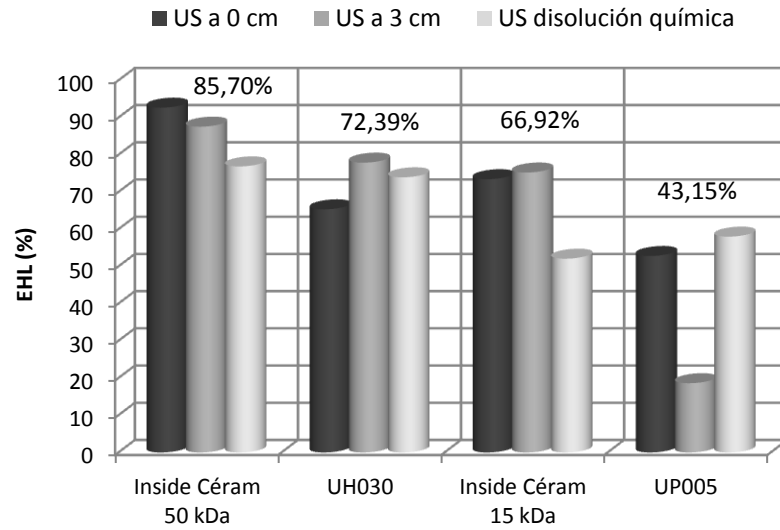


Figura X.13: Comparativa EHL para la disolución alimento BSA 1% y agente de limpieza NaOH.

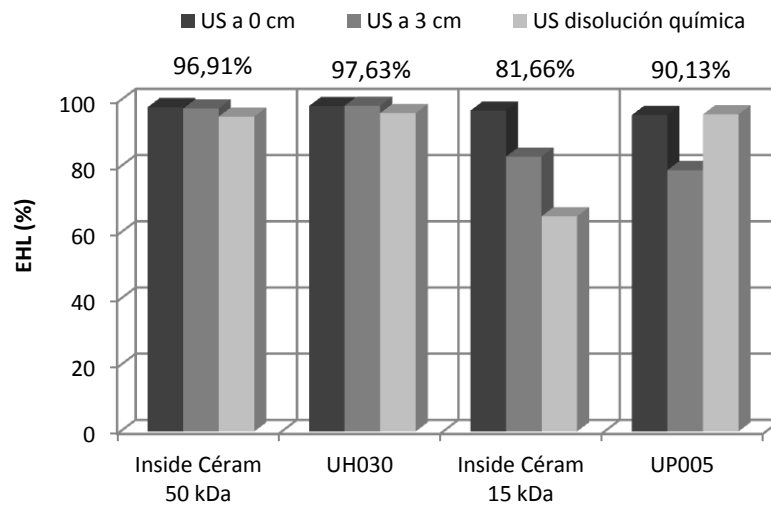


Figura X.14: Comparativa EHL para la disolución alimento BSA 1% y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.

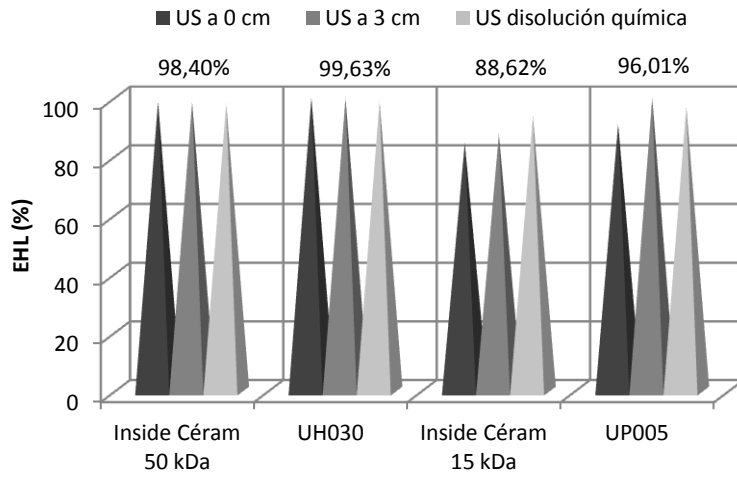


Figura X.15: Comparativa EHL para la disolución alimento BSA/CaCl₂ y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.

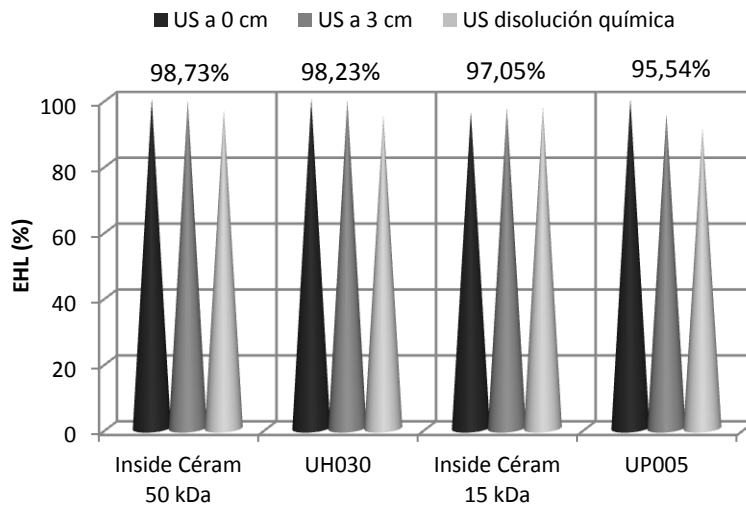


Figura X.16: Comparativa EHL para la disolución alimento Renylat 45 y agente de limpieza P3 Ultrasil 115.

En este sentido, Lee et al. [12] estudiaron el ensuciamiento y la posterior limpieza química de membranas orgánicas e inorgánicas previamente ensuciadas con materia orgánica natural. Los resultados en cuanto a eficiencias de limpieza fueron de 70% y 25% para las membranas inorgánicas y orgánicas, respectivamente. Desde este punto de vista se concluye que las membranas de material cerámico adquieren ventaja sobre las poliméricas para el tratamiento de aguas superficiales. Además, confirmaron que la presencia de cationes de calcio en la disolución alimento afecta en menor medida al ensuciamiento de las membranas inorgánicas que a las orgánicas.

Finalmente, la Tabla X.5 presenta los valores medios de los porcentajes de mejora con el empleo de US para las cuatro membranas probadas comparando las tres formas distintas de aplicar US que se han estudiado. Para las membranas orgánicas (UH030 y UP005) siempre aplicando los US a la disolución de limpieza se obtuvieron mejores resultados. Sin embargo, para las membranas inorgánicas no se observaron diferencias tan significativas. Los mejores resultados se obtuvieron sumergiendo el módulo de membranas en el tanque de US directamente sobre la superficie del tanque (0 cm) y al aplicar US a la disolución de limpieza (membranas Inside Céram 15 kDa e Inside Céram 50 kDa, respectivamente). Estos resultados demuestran que la limpieza con US fue efectiva en todo los casos, especialmente para las membranas UH030, Inside Céram 15 kDa y UP005. Sin embargo, la membrana Inside Céram 50 kDa presentó los valores más bajos de entre todas las membranas estudiadas, probablemente porque esta membrana, como ya se ha comentado previamente fue la que más se ensució.

Tabla X.5: Porcentajes medios de mejora empleando US.

	Inside Céram 50 kDa	UH030	Inside Céram 15 kDa	UP005
US a 0 cm (%)	3,36	2,80	6,71	3,88
US a 3 cm (%)	1,64	6,07	3,52	4,11
US disolución química (%)	3,40	7,92	6,15	5,77

X.4. BIBLIOGRAFÍA

[1] F. Qu, H. Liang, J. Zhou, J. Nan, S. Shao, J. Zhang, G. Li, Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity, *J. Memb. Sci.* 449 (2014) 58–66.

[2] M.J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, M.C. Vincent-Vela, Cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA by means of saline solutions, *Sep. Purif. Technol.* 125 (2014) 1–10.

[3] A. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination.* 131 (2000) 215–224.

[4] E. Alventosa-de Lara, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt, *Sep. Purif. Technol.* 129 (2014) 96–105.

[5] I. Barukčić, R. Božanić, U. Kulozik, Effect of pore size and process temperature on flux, microbial reduction and fouling mechanisms during sweet whey cross-flow microfiltration by ceramic membranes, *Int. Dairy J.* 39 (2014) 8–15.

[6] W. Zhang, L. Ding, Investigation of membrane fouling mechanisms using blocking models in the case of shear-enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 160–169.

[7] H.M. Kyllönen, P. Pirkonen, M. Nyström, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, *Desalination.* 181 (2005) 319–335.

[8] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: effect of ultrasonic factors., *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 379–387.

[9] S. Popović, M. Djurić, S. Milanović, M.N. Tekić, N. Lukić, Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins, *J. Food Eng.* 101 (2010) 296–302.

[10] B. Hofs, J. Ogier, D. Vries, E.F. Beerendonk, E.R. Cornelissen, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 365–374.

[11] A.L. Lim, R. Bai, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *J. Memb. Sci.* 216 (2003) 279–290.

[12] S. Lee, J. Kim, Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes, *Water Research.* 48 (2014) 43–51.

CAPÍTULO XI

ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA ETAPA DE LIMPIEZA

XI. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LA ETAPA DE LIMPIEZA

XI.1. ESTIMACIÓN DE COSTES

En esta sección se realiza una estimación económica de los costes asociados a la etapa de limpieza (con y sin aplicación de US) de membranas que han sido empleadas en el procesado de productos lácteos, en general y, en particular, en la separación y aislamiento de proteínas presentes en el suero lácteo.

Como se ha comentado en capítulos previos, las proteínas procedentes del suero lácteo tienen unas excelentes propiedades funcionales y nutritivas, lo cual las hace estar altamente demandadas en la industria alimentaria y farmacéutica. Como en cualquier otro proceso industrial, es de vital importancia obtener un producto que sea de calidad y a la vez económicamente viable. El éxito de la producción a nivel industrial no solo depende de las condiciones del mercado y del diseño del proceso, sino también de una adecuada información e investigación. Las proteínas obtenidas por UF pueden reincorporarse al proceso de la quesería para la fabricación de productos enriquecidos. La corriente rica en lactosa, todavía de baja calidad por su elevado contenido en sales minerales, se somete al proceso de NF.

Cabe recordar que el suero lácteo procedente de la elaboración del queso debe ser procesado lo más rápido posible para evitar su descomposición por crecimiento de bacterias. Si su rápido tratamiento no es posible, debe almacenarse en cámaras de refrigeración a 4°C y si es

posible, añadir reactivos para su conservación. A pesar de ello, si va a estar refrigerado más de 15 horas, debe procederse a su pasteurización.

Para lograr que la etapa de limpieza de las membranas de UF sea adecuada, generalmente se requieren tres factores: flujo turbulento, óptima concentración de productos químicos y elevadas temperaturas. La mayoría de las membranas o de los equipos y materiales de la instalación tienen limitaciones en cuanto a temperatura, normalmente, no es habitual sobrepasar los 50°C. También existen limitaciones en cuanto al pH, dado que el material de la membrana casi siempre se moldea con un soporte de poliéster (membranas orgánicas), no se recomienda la limpieza química a altas concentraciones. Finalmente, la integridad de la estructura de las membranas también queda limitada en cuanto a la velocidad y a la turbulencia que pueden aceptar [1].

En general, los sistemas de separación de membrana tienen una inversión inicial más baja, pero costes de operación mayores por el alto coste de la limpieza. Se deben establecer procedimientos para la etapa de la limpieza y se deben seguir éstos de manera estricta, dando muy poco margen a desviaciones. Los costes de la etapa de limpieza generalmente engloban entre el 15-20% del total de los costes de operación de un proceso de membranas [2]. La frecuencia de la limpieza depende de varios factores como son el tipo de alimento a tratar, las características y el grado de ensuciamiento de la membrana, así como las recomendaciones del fabricante de la membrana.

Para la realización de la estimación económica se ha estudiado el caso de la separación u obtención de proteínas a partir del suero lácteo generado en la fabricación del queso. La Figura XI.1 muestra un esquema del proceso de obtención de proteínas a partir de la producción del suero lácteo. Producir una cantidad anual de queso en torno a 19.500 Tn está considerado como una producción media-alta [3]. Así pues, suponiendo que una planta opera 5 días a la semana (222 días al año), diariamente una

mediana-gran empresa produce aproximadamente unos 8.800 kg de queso al día.

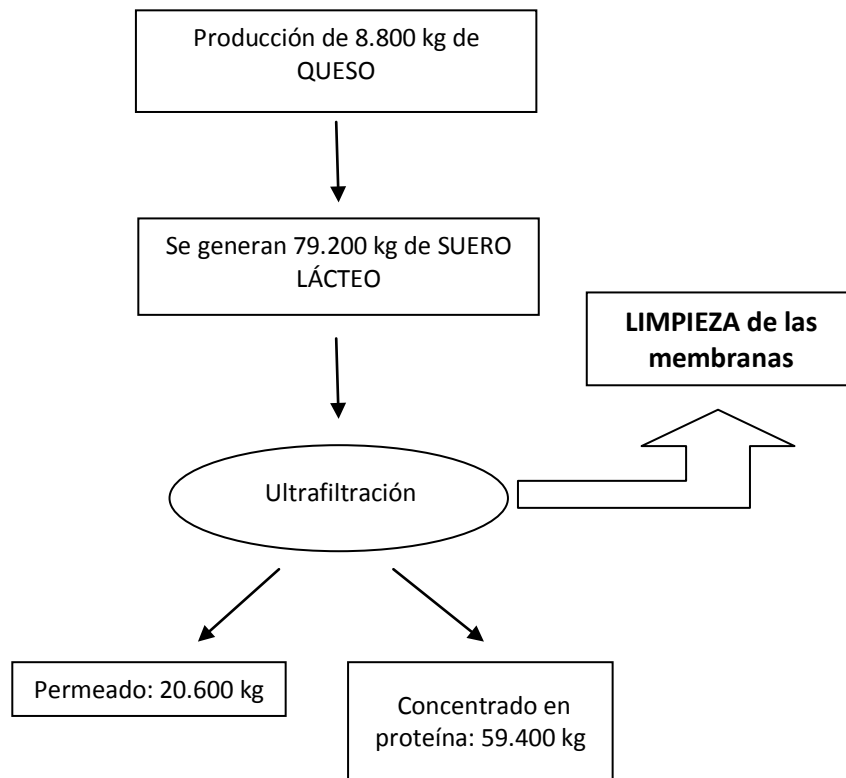


Figura XI.1: Obtención de proteínas a partir del suero lácteo.

Tal como se comentó en el Capítulo VI en la sección VI.2.1 (Membranas utilizadas) se ha elegido una membrana adecuada para tratar efluentes procedentes de la industria láctea, especialmente para el concentrado de proteínas a partir del suero lácteo. La membrana es de UF y las características de la misma quedan descritas en la Tabla XI.1.

Tabla XI.1: Características de la membrana seleccionada.

Membrana	UP005
Casa comercial	Mycrodin Nadir
Material	PES
Tipo	plana
Corte molecular (kDa)	5
Densidad de flujo al agua a 25°C (L·m ⁻² ·h ⁻¹)*	> 71
Tª máxima de operación (°C)	95
Rango de pH	0-14
Área efectiva (cm ²)	100

*Dato obtenido experimentalmente

El fabricante recomienda realizar al menos una limpieza diaria teniendo en cuenta las características de la membrana y el tipo de corriente tratada. Así pues, suponiendo un funcionamiento de la planta de UF de 8 horas, se va a realizar una estimación de los costes de limpieza para un día de operación.

Según Gutierrez [4] el porcentaje de conversión de la corriente de permeado es del 75% del total del caudal de alimentación. Obteniendo un concentrado en proteína de entre el 30 y 40%. Sin embargo, Bylund [5] publicó que el porcentaje de la corriente de permeado equivale al 83% del total de la corriente de alimentación obteniendo un concentrado en proteína del 35%. En este caso, se va a tomar como referencia [4] por ser la más actual de las fuentes consultadas. Así pues, como se van a tratar unos 80.000 L de suero al día, es decir, unos 10 m³ de suero·h⁻¹, se va a obtener una cantidad de permeado aproximada de 7,5 m³·h⁻¹.

Según Van der Bruggen et al. [6], los costes estimados debido al consumo de productos químicos oscila entre 0,02 €·m⁻³ de filtrado y 0,025 €·m⁻³. Así pues, asumiendo que el NaOH es un producto muy económico, que el P3 Ultrasil 115 es un detergente de precio más elevado que el NaOH y teniendo en cuenta que para conseguir los mismos resultados en cuanto a

eficiencia de la limpieza el P3 Ultrasil 115 requiere menos cantidades y tiempo, los costes diarios estimados serían:

$$\text{Costes (NaOH)} = 0,02 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 7,5 \text{ m}^3_{\text{permeado}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 8 \text{ h} = 1,2 \text{ €}$$

$$\text{Costes (P3 Ultrasil 115)} = 0,025 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 7,5 \text{ m}^3_{\text{permeado}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 8 \text{ h} = 1,5 \text{ €}$$

Además, suponiendo que se instala un equipo de US de la casa comercial Hielscher modelo UIP4000, de potencia 4.000 W y frecuencia 20 kHz, el consumo de energía por cada hora de operación sería de 4 kW·h. El tiempo de limpieza suele ser alrededor de los 30 minutos, dependiendo del grado de ensuciamiento y del tamaño de la planta [1,7]. Así pues, suponiendo un tiempo de limpieza química es de 30 minutos y sabiendo que el coste en España de la energía es de alrededor de $0,14 \text{ €} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$, los costes asociados al consumo de energía durante 30 minutos debido al equipo de US son de 0,28 €.

Respecto al consumo de energía asociado al bombeo de las disoluciones de limpieza, según Ali et al. [8] el consumo de energía eléctrica de una planta de membranas es aproximadamente de 0,04 kW·h por cada m^3 de alimentación bombeada al sistema de membranas y por cada bar de presión aplicada. La estimación de costes asociado al bombeo no se ha tenido en cuenta ya que es el mismo con y sin la aplicación de US, por tanto no influye en la comparativa de costes.

Así pues, los costes de operación estrictamente debidos al consumo de energía requerida por el equipo de US durante 30 minutos y al consumo de reactivos químicos quedan resumidos en la Tabla XI.2.

Tabla XI.2: Estimación costes de operación de la etapa química.

Tipo de limpieza	Costes (€) diarios	Costes (€) suponiendo 222 días al año de operación
NaOH	1,2	266,40
NaOH con US	1,48	328,56
P3 Ultrasil 115	1,5	333,00
P3 Ultrasil 115 con US	1,78	395,16

Aunque también deberían tenerse en cuenta los costes de inversión del equipo de US, según Muthukumaran et al. [9] los principales costes que implica emplear US son debidos al consumo de energía. Además, también debería considerarse el beneficio añadido por la obtención y venta de proteínas. En la Tabla XI.2 se puede observar que el empleo de US no resulta mucho más caro que la limpieza química convencional. Si además se tiene en cuenta que los costes de energía son para 30 minutos de operación y que empleando US se podrían conseguir los mismos rendimientos con sólo 10 minutos de operación [10], se podría asumir que el empleo de US podría ser una opción viable y efectiva también desde el punto de vista económico.

XI.2. BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.M. D'Souza, A.J. Mawson, Membrane cleaning in the dairy industry: a review, *Food Sci. Nutr.* 45 (2005) 125–134.
- [2] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guiziou, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, Chemical cleaning / disinfection and ageing of organic UF membranes: A review, 56 (2014) 325–365.
- [3] Alimarket <<http://www.alimarket.es/>> [Consulta: 10 enero 2015].
- [4] H. Gutierrez, Obtención de derivados lácteos por ultrafiltración, *Alimentaria*, (2013) 51–54.
- [5] G. Bylund, Manual de industrias lácteas, Suecia , 1996.
- [6] B. Van der Bruggen, K. Everaert, D. Wilms, C. Vandecasteele, Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation, *J. Memb. Sci.* 193 (2001) 239–248.
- [7] A. Guadix, E. Sørensen, L.G. Papageorgiou, E.M. Guadix, Optimal design and operation of continuous ultrafiltration plants, *J. Memb. Sci.* 235 (2004) 131–138.
- [8] N. Ali, A.W. Mohammad, A. L. Ahmad, Use of nanofiltration predictive model for membrane selection and system cost assessment, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 29–37.
- [9] S. Muthukumaran, K. Yang, A. Seuren, S. Kentish, M. Ashokkumar, G.W. Stevens, F. Grieser, The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 99–107.
- [10] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *J. Water Process Eng.* 1 (2014) 121–138.

CAPÍTULO XII

CONCLUSIONES

XII. CONCLUSIONES

Seguidamente se resumen las principales conclusiones obtenidas a partir del presente trabajo de investigación, divididas en tres secciones: caracterización de las membranas y las disoluciones modelo, ensuciamiento de las membranas y limpieza de las membranas.

CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS Y LAS DISOLUCIONES MODELO

- Las membranas de ultrafiltración UP005, UH030, Inside Céram 15 kDa e Inside Céram 50 kDa mostraron valores de densidad de flujo de permeado y de resistencia intrínseca de la membrana típicos en membranas de UF. Además, resultaron adecuadas para la separación de proteínas. Las membranas presentaron valores de rechazo superiores al 98,4%.
- El análisis superficial de las membranas orgánicas UH030 y UP005 demuestra que la membrana UH030 tiene más tendencia al ensuciamiento que la membrana UP005, consecuencia atribuida a su mayor ángulo de contacto y a su mayor rugosidad. Además, las membranas inorgánicas son más rugosas que las membranas orgánicas. En cuanto a la carga superficial, las cuatro membranas tienen una carga superficial negativa en el rango de pHs estudiados.
- La disolución modelo de mayor tamaño de partícula fue el Renylat 45, seguido del BSA/CaCl₂ y finalmente, el BSA. En cuanto a la carga de las disoluciones a pH 7, las tres estaban cargadas negativamente.

ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

- La membrana que presentó una mayor tendencia al ensuciamiento fue la Inside Céram 50 kDa, seguida de la membrana UH030. Finalmente, las membranas UP005 e Inside Céram 15 kDa se mostraron menos susceptibles al ensuciamiento. Hecho atribuido principalmente a que el tamaño de las proteínas es más parecido al tamaño de poro de las membranas Inside Céram 50 kDa y UH030 que a las membranas Inside Céram 15 kDa y UP005.
- Para todas las membranas predomina el ensuciamiento irreversible sobre el reversible, excepto para la membrana UH030. Dicha membrana presenta porcentajes de resistencia reversible que oscilan entre el 60% y 86%. Mientras que las membranas de menor tamaño de poro (UP005 e Inside Céram 15 kDa) presentan mayor proporción de ensuciamiento irreversible sobre el reversible. UP005 presenta porcentajes de resistencia irreversible entre el 77% y 78% e Inside Céram 15 kDa entre el 58% y 96%.
- El ajuste de los resultados al modelo de Hermia para flujo tangencial demuestra que en la membrana UH030 predomina el ensuciamiento por formación de torta (con un coeficiente de regresión R^2 de 0,985) y en la membrana UP005 es predominante el ensuciamiento debido al bloqueo de poros intermedio (con un coeficiente de regresión R^2 de 0,966).
- Las diferentes medidas del ángulo de contacto realizadas a las membranas orgánicas demuestran que la hidrofiliidad de las mismas disminuye tras la etapa de ensuciamiento debido a la deposición de las moléculas de suciedad sobre la membrana. Además, tras la etapa de limpieza, especialmente cuando se empleó NaOH, la hidrofiliidad de la membrana es menor que para la membrana nueva. Esto sugiere que los agentes de limpieza pueden aumentar las propiedades

hidrofílicas de las membranas debido a que los grupos funcionales de los productos de limpieza modifican la superficie.

- Los análisis mediante FTIR-ATR y el método de extracción de Pierce-BCA demostraron que a pesar de obtener valores de EHL del 100% (para algunos casos donde se empleó P3 Ultrasil 115), no se consiguió una eliminación total de las moléculas de BSA.
- La cuantificación de proteínas mediante FTIR-ATR y el método de Pierce-BCA tras el proceso de limpieza química con NaOH y P3 Ultrasil 155 demostró la validez de dichas metodologías de análisis para evaluar la cantidad de proteínas que permanecen en la membrana.

LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

Por un lado, se ha evaluado la limpieza química convencional. Por otro lado, el efecto de la aplicación de US en combinación con agentes químicos. Así pues, seguidamente se comentan las principales conclusiones inherentes a ambos tipos de limpieza.

Limpieza química:

- La temperatura y concentración del NaOH no resultaron ser estadísticamente significativas sobre la EHL de las membranas orgánicas en el rango de valores estudiados. No obstante, los valores más altos de EHL para la membrana UH030 se obtuvieron a una temperatura de 45°C y pH 9 (EHL del 85,13%) y para la membrana UP005 a una temperatura de 45°C y pH 11 (EHL del 63,8%).

- Para el caso del P3 Ultrasil 115, la temperatura y concentración tampoco resultaron estadísticamente significativas sobre la EHL de las membranas orgánicas en el rango de valores estudiados excepto para la membrana UP005 cuando se probó la disolución de BSA. En este caso, la temperatura resultó ser estadísticamente significativa, obteniéndose mayores valores de EHL cuanto mayor era la temperatura probada.
- El P3 Ultrasil 115 resultó ser más efectivo que el NaOH para la limpieza de membranas de UF empleadas con disoluciones modelo de proteínas. Los valores de EHL (%) obtenidos con el empleo del P3 Ultrasil 115 superaban el 95% (en la mayoría de los casos), para todas las membranas y disoluciones modelo probadas.
- El aumento en la cantidad de calcio en la disolución alimento dificulta el proceso de limpieza (tanto química como con US) de la membrana UP005. Sin embargo, no afecta a los resultados de EHL de la membrana UH030.

Efecto de los US:

- La aplicación de US fue más efectiva cuanto menor era la frecuencia aplicada, siendo la frecuencia óptima de 20 kHz. Se obtuvieron porcentajes medios de mejora de US a dicha frecuencia entre el 1,64% y 7,92% para las cuatro membranas probadas.
- La aplicación de US fue efectiva para las cuatro membranas probadas, obteniendo porcentajes de mejora máximos con el empleo de US de 3,40%, 7,92%, 6,71% y 5,77% para las membranas Inside Céram 50 kDa, UH030, Inside Céram 15 kDa y UP005, respectivamente.
- Referente al tipo de aplicación de los US (sobre la disolución de limpieza o sumergiendo el módulo de membranas en el baño de US),

los US resultaron efectivos independientemente del tipo de aplicación de los mismos. En el caso de las membranas orgánicas se obtuvieron mayores valores de EHL cuando los US se aplicaron a la disolución de limpieza. Sin embargo, para las membranas inorgánicas, no se obtuvieron diferencias significativas.

- En general, con el empleo de US se consiguen mejores valores de EHL para todas las membranas y casos estudiados. A pesar de ello, el empleo de US es especialmente recomendable en los casos en los que la EHL no supera el 90%.

Finalmente, y como conclusión general, los US resultan efectivos para la limpieza de membranas de UF empleadas en el procesado de productos lácteos. No obstante, aplicando una limpieza química convencional con P3 Ultrasil 115 se consiguieron valores de EHL adecuados, en torno al 95%. Se ha de valorar si los US pueden abaratar costes en la etapa de limpieza (menor uso de reactivos) o si su aplicación se ha de realizar para casos en los que el EHL sea menor.

ANEXO I

CONTRIBUCIONES

CONTRIBUCIONES

Publicaciones en revistas de investigación internacionales:

- **Ultrasonic cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA solution.** M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY* 120 (2013) 275-281.

Índice de impacto 3,091, Q1 (Journal Citation Reports).

- **Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR–ATR as a tool.** M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco. *JOURNAL OF FOOD ENGINEERING* 163 (2015) 1-8.

Índice de impacto 2,771, Q1 (Journal Citation Reports).

- **Study of membrane cleaning with and without ultrasound application after fouling with three dairy model solutions.** M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY* (Artículo en revisión).

Índice de impacto 3,091, Q1 (Journal Citation Reports).

Participaciones en congresos nacionales e internacionales:

- Network of Young Membrains 14 (NYM14) 2012, Londres (Reino Unido), Ultrasonic cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA solution (comunicación oral y póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- Euromembrane 2012, Londres (Reino Unido), Influence of the operating conditions on the chemical cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA solution (comunicación póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- 9 th EMS Summer School, 2013, Essen (Alemania), Ultrasonic cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA and calcium solution (comunicación póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- Workshop Membrane Processes for Industrial Control with Water and Products Recovery, 2013, Lisboa (Portugal), Influence of the operating conditions and cleaning agents on the chemical cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA solution, (comunicación póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- 6th Membrane Conference of Visegrad Countries (PERMEA 2013), Varsovia (Polonia), Cleaning of ultrafiltration membranes fouled by proteins using ultrasounds, (comunicación oral y póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- 2014 Conference and Exhibition Desalination for the Environment. Clean Water and Energy, Limassol (Chipre), Study of BSA fouling by FTIR-ATR and flux recovery as a tool to evaluate cleaning efficiency, M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.

- IX Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM 2014), Santander (España), Cleaning of UF membranes fouled with whey proteins with tensioactive and US, (comunicación póster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.
- Euromembrane 2015, Aachen (Alemania), Effect of ultrasounds on cleaning efficiency of ceramic membranes fouled by proteins, (comunicación poster), M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco.



Ultrasonic cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA solution



M.J. Luján-Facundo*, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Urbe, S. Álvarez-Blanco

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, Valencia 46022, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 August 2013

Received in revised form 4 October 2013

Accepted 8 October 2013

Available online 18 October 2013

Keywords:

BSA

Membrane cleaning

Ultrafiltration

Ultrasonounds

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the effect of ultrasounds (US) on the flux recovery of ultrafiltration (UF) membranes fouled with bovine serum albumin (BSA) solution. Chemical cleaning was carried out with NaOH solution. The effect of ultrasonic frequency in the cleaning step was evaluated. Tests were performed in a laboratory plant equipped with a flat sheet module for two membranes. The membranes used were UH030 and UP005. Results showed that the lowest US frequency was the most effective one, producing an enhancement of 9–12% in the flux recovery of the membranes. On the other hand, neither pH nor temperature proved to be significant factors on the flux recovery. The use of US technique is an effective and promising approach to clean UF membranes after being fouled with BSA solution and may have a relevant influence on the overall process efficiency.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ultrafiltration (UF) is a membrane separation process widely used in food industry for purifying and concentrating macromolecular (10^3 – 10^6 Da) solutions, especially protein solutions. The main advantage of this process is low-energy requirement.

One of the critical issues in the performance of such UF processes is permeate flux decline. This phenomenon occurs due to organic and inorganic compounds in feed solutions [1], which are deposited on the membrane surface or inside the pores causing cake and gel layer, adsorption and pore clogging [2–4]. Concentration polarization refers to the accumulation of rejected solutes adjacent to the upstream surface of the membrane, what is predominantly a function of membrane hydrodynamics. Fouling is due to reversible and irreversible deposition of material on the membrane surface or within its pores [1,5,6]. These phenomena are responsible for the decrease of permeate fluxes and for changing the process selectivity [7].

In food industries, membrane fouling is mainly due to protein adsorption onto the membrane surface and to internal pore blockage [4,8]. Specifically, in dairy industry the main components involved in membrane fouling are proteins and ions, mainly calcium and phosphorous [9,10]. Membrane cleaning has to be carried out in order to restore the initial membrane permeability, so that the process could be economically feasible. In addition, membranes fouled with whey or milk proteins are cleaned also to satisfy hygienics standards which requires substantial consumption

of chemicals [11]. It is important to note that an improvement of the cleaning procedure may have a significant influence on the overall process efficiency.

There are a number of different chemical and physical cleaning methods currently used for membrane cleaning. Chemical processes are the most often used. However, they consume large quantities of chemicals which can themselves damage the membrane material at the expense of reducing the life span of the membrane [12].

In recent years, application of ultrasounds (US) has been tentatively introduced both in membrane filtration processes [3,4] as in the cleaning membrane procedures [12–14], ultrasonic cleaning is an alternate tool specifically for cleaning membranes fouled in dairy industries. Studies showed that US could significantly enhance permeate flux [1] and this enhancement was mainly caused by cavitation phenomenon. Cavitation is the formation and then immediate implosion of cavities in a liquid that are the consequence of forces acting upon the liquid. When ultrasound is transmitted through a liquid medium, such as a cleaning solution, alternate compression and expansion cycles of the medium occurs. The compression cycle can cause bubbles to collapse, with a release of energy, which causes cleaning of the membrane surface. The interaction between foulant and membrane is broken because of the collapse of the bubbles; thereby the foulant is removed from the membrane surface [4,14]. Thus, as demonstrated by other authors, membrane cleaning is improved by means of ultrasounds [12,13] enhancing the solutes removal from membrane surface [15].

The main objective of this study was to investigate the effect of US on the cleaning of organic ultrafiltration membranes fouled by a

* Corresponding author. Tel.: +34 963876386.

E-mail address: malufa@etsii.upv.es (M.J. Luján-Facundo).



Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR–ATR as a tool



M.J. Luján-Facundo*, J.A. Mendoza-Roca, B. Cuartas-Uribe, S. Álvarez-Blanco

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, Valencia 46022, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 November 2014
Received in revised form 15 April 2015
Accepted 17 April 2015
Available online 23 April 2015

Keywords:

Ultrafiltration
Bovine serum albumin
FTIR–ATR
Fouling
Membrane cleaning

ABSTRACT

The goal of this paper was to study the cleaning of two polyethersulfone (PES) membranes of different molecular weight and fouled with BSA solution. Ultrafiltration (UF) membranes were tested in a flat sheet module. Fouling experiments were carried out at a transmembrane pressure of 2 bar and cross flow velocity of 2 m/s during 2 h. Cleaning experiments were performed at 1 bar and 2.2 m/s. To compare the efficiency of different cleaning solutions (NaOH and P3-Ultrasil 115), quantification of residual proteins on the membrane was carried out by FTIR–ATR. To have a better understanding of the cleaning process, characteristics of the feed solution and of the membranes were considered and contact angle of the membranes before and after the cleaning was measured. Membrane resistances were also calculated at the different stages. Results from resistances showed that reversible fouling prevail over irreversible fouling for both membranes. P3-Ultrasil 115 was a better cleaning agent than NaOH solution since cleaning efficiencies (CE) of 100% for both membranes were achieved for P3-Ultrasil 115 solution. Residual proteins on the membrane after the cleaning were measured both by FTIR–ATR and Pierce-BCA method. Results showed that 100% of permeability recovery did not imply the complete BSA removal from the membrane. However, these measurements corroborated that P3-Ultrasil 115 had removed a higher amount of proteins than NaOH solution.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Membrane processes are considered as excellent technologies for many industrial applications (Delaunay et al., 2008). Particularly, in the dairy industry, ultrafiltration (UF) is widely used in the processing of whey and milk products for the standardization of the protein content (Diagne et al., 2013; Muthukumaran et al., 2004; Karasu et al., 2009).

UF membranes are an excellent alternative that reduce the separation cost and at the same time increase the product yield (Levitsky et al., 2012). UF process offers many advantages such as low-energy requirement and high permeate flux at low transmembrane pressure. It has entailed that UF processes are often used in the dairy industry. However, the bottleneck of UF processes is the membrane fouling during the production step (Diagne et al., 2013) and the sub-consequent permeate flux decline. Thus, an effective cleaning procedure will be necessary.

Membrane fouling is due to the deposition on the membrane surface and inside the pores of the organic and inorganic compounds in feed solutions (Muthukumaran et al., 2005b). These

compounds cause cake and gel layer, adsorption and pore clogging (Argüello et al., 2003; Juang and Lin, 2004; Muthukumaran et al., 2005a; Kyllönen et al., 2006). Membrane fouling, both reversible (removed in the water rinsing step) and irreversible (removed in the chemical cleaning) (Cheryan, 1998; Muthukumaran et al., 2005b) had to be frequently eliminated in order to restore the membrane initial permeability.

In dairy industries, membrane fouling is mainly produced because of proteins and ions by adsorption or deposition (Zhu and Nyström, 1998) onto the membrane surface and to internal pore blockage (Argüello et al., 2003; Muthukumaran et al., 2005a). The main protein that milk contains is casein. These compounds form micelles in milk which consist of sub-micelles linked together by means of calcium and phosphorous bridges (Hausmann et al., 2013). Thus, these ions play a critical role in membrane fouling (Gésan et al., 1995).

Bovine serum albumin (BSA) has been used as model protein to describe the behavior of UF and MF membranes related to membrane fouling by proteins due to its low cost and high availability (Kelly and Zydny, 1995). However, BSA fouling modeling is complex since BSA molecules form aggregates and particle size distribution will be of paramount importance to describe fouling mechanisms (Palacio et al., 2003). This explains that contributions

* Corresponding author. Tel.: +34 963876386.

E-mail address: malufa@etsii.upv.es (M.J. Luján-Facundo).