



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

**Recuperación de compuestos fenólicos mediante
membranas de Nanofiltración. Efecto de la
conductividad y la materia orgánica**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Presentado por:

Karem Yael Cazares Carrión

Dirigido por:

Dra. Silvia Álvarez Blanco

Dra. M. Amparo Bes Piá

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por apoyarme siempre en cada momento de mi vida y en especial en éste, puesto que ellos fueron el pilar fundamental para poder realizar el sueño de continuar mis estudios de especialización fuera de mi país, Ecuador.

A la Universidad Politécnica de Valencia por permitirme estar en sus aulas y de esta manera aprovechar de todos los conocimientos impartidos en cada una de las asignaturas del máster.

A mis profesoras Amparo Bes y Silvia Álvarez por su constante ayuda y guía en la elaboración del presente trabajo.

A Carlos Carbonell, Eva Ferrer, Ma. José Luján y José Luis Soler por su inmensa colaboración y ayuda en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo.

A ti Fausto por tu infinito amor y apoyo durante esta etapa importante de mi vida.

A todos ustedes...

¡GRACIAS POR TODO!

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	i
CONTENIDO.....	ii
RESUMEN.....	iv
1. JUSTIFICACIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. INTRODUCCIÓN.....	5
3.1 La aceituna.....	5
3.2 Proceso de elaboración de aceituna de mesa.....	6
3.3 Características de las aguas residuales generadas en la elaboración de las aceitunas de mesa.....	11
3.4 Interés de los Polifenoles.....	13
3.5 Procesos de Membranas.....	15
3.5.1 Ventajas y desventajas de los procesos de membranas.....	18
3.6 Nanofiltración.....	18
3.6.1 Aplicaciones de la nanofiltración.....	20
3.7 Polarización por concentración y ensuciamiento.....	21
3.7.1 Polarización por concentración.....	21
3.7.2 Ensuciamiento.....	23
3.8 Modelos matemáticos de transporte a través de las membranas de nanofiltración	24
3.8.1 Modelo de Kedem- Spiegler.....	24
3.8.2 Modelo de partición estérica de Donnan.....	26
3.9 Limpieza de membranas.....	27
3.9.1 Métodos químicos de limpieza.....	28
3.9.2 Métodos físicos de limpieza.....	30
4. ANTECEDENTES.....	32
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
5.1 Planta piloto de nanofiltración.....	37
5.1.1 Descripción de la planta piloto de nanofiltración.....	37
5.1.2 Puesta a punto de la planta piloto de nanofiltración.....	40
5.2 Preparación de las disoluciones modelo.....	40

5.3. Membranas de nanofiltración.....	42
5.4 Procedimientos analíticos.....	43
5.5. Ensayos de nanofiltración	46
5.5.1 Acondicionamiento y caracterización de las membranas de NF.....	46
5.5.2 Ensayos con disoluciones modelo: diseño de experimentos para las membranas de nanofiltración	49
5.5.3 Limpieza de las membranas	51
5.5.4 Ajuste del modelo de Kedem-Spiegler a los resultados experimentales.....	53
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES	55
6.1 Ensayos de compactación de las membranas	55
6.2 Ensayos de permeabilidad al agua osmotizada	57
6.3 Caracterización de las disoluciones.....	58
6.4 Ensayos con disoluciones modelo.....	59
6.4.1 Densidad de flujo de permeado para las diferentes disoluciones modelo.....	59
6.4.1.1 Membrana NF 270	59
6.4.1.2 Membrana NF 245	64
6.4.1.3 Membrana NF 90	67
6.4.1.4 Comparación entre membranas	69
6.4.2 Rechazos a los diferentes compuestos	73
6.4.2.1 Rechazo a los polifenoles	74
6.4.2.2 Rechazo a la sal	80
6.4.2.3 Rechazo a la DQO.....	82
6.4.3 Limpieza de membranas.....	85
6.5 Modelización del rechazo al tirosol	88
6.6 Selección de la membrana y de las condiciones de operación.....	100
7. CONCLUSIONES.....	103
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

RESUMEN

El objetivo principal del trabajo es la recuperación de compuestos fenólicos a partir de disoluciones modelo que simulan el efluente del proceso de elaboración de aceitunas de mesa mediante separación con membranas de nanofiltración. Dichos compuestos tienen un gran valor añadido e importancia en sectores industriales tales como el farmacéutico, cosmético, alimentario, etc. En el trabajo se ha analizado la influencia de la conductividad, contenido de materia orgánica y tipo de membrana sobre la recuperación de estos compuestos y sobre la densidad de flujo de permeado. Además, se desarrollaron técnicas de limpieza y se utilizaron modelos matemáticos de nanofiltración para predecir estos rechazos. Para ello se emplearon diferentes tipos de disoluciones modelo de menor a mayor complejidad (disolución modelo Tipo I: solución acuosa de tirosol, disolución modelo Tipo II: solución acuosa de tirosol y cloruro sódico, disolución modelo Tipo III: solución acuosa de tirosol, cloruro sódico y materia orgánica) y tres membranas de nanofiltración NF 270, NF 245, NF 90 (Dow Chemical), a distintas condiciones de operación (5 bar, 10 bar, 15 bar de presión) y (0.5 m/s, 1.0 m/s y 1.5 m/s de velocidad tangencial).

La membrana NF 90 se descartó porque con ella no se obtuvo permeado para las disoluciones Tipo II y III, debido a la elevada presión osmótica. Para las otras dos membranas se obtuvo una excelente recuperación de compuestos fenólicos en la corriente del permeado, mientras que el rechazo a la materia orgánica, que interesa separar de los compuestos fenólicos, fue elevado. No obstante, el rechazo a la sal también fue reducido, lo que implica que será necesaria una etapa de separación posterior para separar la sal de los compuestos fenólicos. La presencia de sal y materia orgánica en las disoluciones modelo hace que el rechazo a los compuestos fenólicos disminuya, situación que se observó para las dos membranas ensayadas y para todas las condiciones de operación. También se observó que el rechazo a los compuestos fenólicos aumenta con la presión y la velocidad tangencial para las membranas y condiciones de operación ensayadas. Así mismo a mayor complejidad de la disolución modelo, la densidad de flujo de permeado disminuye. De acuerdo a los resultados obtenidos, la membrana con mejores prestaciones para recuperar compuestos fenólicos es la NF 270 a 15 bar de presión y 1.5 m/s de velocidad tangencial ya que obtuvo un

alto rechazo al cloruro sódico (19.63%) y a la DQO (56.85%) y un bajo rechazo a los compuestos fenólicos (4.63%).

El protocolo de limpieza utilizando P3 Ultrasil 115 a 38°C y un pH de 12 resultó efectivo para todas las membranas y condiciones de operación. El modelo de Kedem Spiegler fue capaz de predecir los rechazos experimentales a los polifenoles con un error relativo bajo en el caso de la membrana NF 90 y de las disoluciones Tipo I.

PALABRAS CLAVE: NANOFILTRACIÓN/ COMPUESTOS FENÓLICOS/
MODELIZACIÓN/LIMPIEZA.

1. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el volumen físico de los procesos productivos ha crecido de manera acelerada. Debido a ello, también ha crecido la presión sobre los recursos naturales. Como consecuencia directa se generan elevadas cantidades de contaminantes. Los sectores productivos causan una importante contaminación en el agua que se utiliza para cada uno de sus procesos. Como resultado, de cada uno los diferentes procedimientos que se efectúan para obtener un determinado producto final se obtienen vastas cantidades de aguas residuales.

Las aguas residuales industriales son aquellas que provienen de procesos post-industriales, es decir, aquellas que han sido utilizadas en diversos sistemas de producción, fabricación o manejo industrial y para ser desechadas necesitan ser previamente tratadas para que de esta manera puedan ser vertidas en las diferentes redes municipales, depuradoras o sistemas naturales tales como ríos, embalses, etc.

Como un caso particular, las aguas de la industria alimentaria se distinguen generalmente por su alto contenido de minerales, sólidos en suspensión, amoníaco, demanda química de oxígeno (DQO), etc. Aunque estas aguas son muy variables de acuerdo a la actividad que se lleva a cabo. Un ejemplo más concreto de esto son los efluentes originados en el sector agroindustrial de la oliva.

La producción de oliva, aceite de oliva y aceituna de mesa es un importante medio de subsistencia sobre todo en la costa del Mediterráneo, pero los efluentes que se generan en el procesado de la aceituna son especialmente contaminantes, porque poseen una gran carga orgánica que incluye fenoles, ácidos grasos y gran contenido de sólidos en suspensión.

El volumen de agua residual generado en el procesado de la aceituna, en general, está en el orden de 0.5 L/kg de aceituna producida. Estos efluentes actualmente son un problema para el medio ambiente especialmente para países como España, Italia y Grecia (países con la mayor producción de oliva), ya que estos residuos son de carácter fitotóxico. Actualmente se utilizan métodos tradicionales de tratamiento, como la acumulación-evaporación en balsas (comúnmente utilizado), pero el rendimiento de eliminación del contaminante es muy pobre. Continuamente se están investigando

métodos para el tratamiento de estas aguas, pero no se han obtenido buenos resultados o su rentabilidad económica es muy baja.

Los procesos de tratamiento mediante la utilización de membranas se han convertido en un tema de investigación en boga debido a su adecuada aplicabilidad en el tratamiento de aguas residuales y a sus bajos costes de instalación y funcionamiento.

Desde el punto de vista agroindustrial, estos residuos también presentan interés, puesto que, realizándoles un tratamiento secundario adecuado, se obtienen fertilizantes y acondicionadores de los suelos o pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de compost.

Las aguas residuales generadas en las almazaras y en los procesos de elaboración de aceitunas de mesa tienen un elevado contenido de polifenoles en su composición, por lo que su recuperación tiene un importante valor añadido.

Los polifenoles (especialmente el tirosol e el hydroxitirosol) tienen propiedades antioxidantes, es decir, inhiben el daño oxidativo eliminando radicales libres. Por esta razón son utilizados como suplementos nutricionales, conservantes para alimentos y en la elaboración de productos cosméticos. Además, se caracterizan por sus propiedades antiinflamatorias y antimicrobianas, por lo que son también ampliamente utilizados en la industria farmacéutica y cosmética.

Sin embargo, los polifenoles presentes en las aguas residuales de la oliva también son responsables de la fitotoxicidad de estas aguas. Se consideran sustancias fitotóxicas todas las sustancias dañinas para el desarrollo y crecimiento de las plantas. Por lo tanto, este carácter dual antioxidante-contaminante de los polifenoles hace que los tratamientos de este tipo de aguas residuales estén encaminados a su recuperación o eliminación.

Actualmente estos compuestos se sintetizan por métodos químicos, lo que justifica su elevado precio en el mercado.

Una posible solución tanto para la recuperación como para la eliminación de los polifenoles de las aguas residuales es la utilización de sistemas de membranas.

En este presente trabajo se pretende estudiar la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales provenientes de la elaboración de la aceituna

de mesa mediante nanofiltración. Para ello, se utilizarán como alimentación diferentes disoluciones modelo que tratarán de simular dichas aguas residuales. Se probarán diferentes condiciones de operación y se ensayarán diferentes tipos de membrana. De este modo se analizará la influencia de las condiciones de operación de la nanofiltración en el rendimiento de la misma, así como su influencia en el ensuciamiento de la membrana.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro del campo de la industria alimentaria, principalmente en el de la producción de aceitunas de mesa. De manera más específica, el objeto de estudio de este trabajo es la salmuera residual obtenida en el proceso de elaboración de aceituna verde de mesa.

El objetivo general del presente Trabajo de Fin de Máster es recuperar compuestos fenólicos a partir de disoluciones modelo que simulen dicha corriente residual, mediante el uso de sistemas de separación por membranas y específicamente utilizando la nanofiltración. Dichos compuestos tienen un gran valor añadido e importancia en sectores industriales tales como el farmacéutico, cosmético, alimentario, etc.

Además, de manera simultánea, se plantearán los siguientes objetivos específicos, los cuales están íntimamente relacionados con el objetivo general:

- Estudiar la influencia de la conductividad, contenido en materia orgánica, condiciones de operación y tipo de membrana sobre la recuperación de dichos compuestos y sobre la densidad de flujo de permeado.
- Utilizar modelos matemáticos de nanofiltración para predecir el rechazo a los compuestos fenólicos.
- Desarrollar técnicas de limpieza de las membranas.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 La aceituna

La aceituna, fruto procedente del olivo, *Olea europaea*, es uno de los principales sectores de la economía española.

El olivo o aceituna es originario de la región geográfica que desde el sur del Cáucaso hasta las Altiplanicies de Irán, Palestina y la zona costera de Siria; se extendió por Chipre hasta Anatolia y, a través de Creta hasta Egipto, llegando a poblar todos los países ribereños del Mediterráneo. Con el descubrimiento de América pasó y se extendió por el Nuevo Mundo y, en la actualidad, se cultiva en Sudáfrica, China, Japón y Australia.

El olivo llega a desarrollarse y a conseguir una completa maduración de sus frutos hasta los 600-700 metros sobre el nivel del mar, aunque en algunas regiones de España y Marruecos también se cultiva más allá de los 1000 m de altura.

El patrimonio oleícola existente se estima en aproximadamente 960 millones de olivos, de los que unos 945 millones, el 98% del total, se sitúa en los países de la Cuenca del Mediterráneo, ocupando una superficie de 9.4 millones de hectáreas.

En términos generales, se trata de una industria eminentemente mediterránea: España e Italia producen la mitad de los aproximadamente 2 millones de toneladas de producción mundial, y el conjunto de la Unión Europea produce las tres cuartas partes; en España, el primer productor, se localiza algo más del 30% de la producción mundial y una cuarta parte de la superficie olivarera, la cual está dedicada, aproximadamente en un 90%, a la producción de aceite de oliva, siendo el 10% restante para la aceituna de mesa. [1]

La aceituna forma parte de la dieta mediterránea debido a sus múltiples beneficios en la salud humana.

- Son una fuente de hierro y sodio muy saludable.
- Previenen enfermedades cardíacas gracias a las grasas insaturadas que contienen y a que ayudan a regular los niveles de colesterol.
- Fuente de vitaminas A y C que ayudan a mejorar las defensas.
- Contienen aceites esenciales omega-3 y omega-6 que ayudan al organismo.

- La piel de la aceituna ayuda a curar quemaduras, aplicándola a modo de crema sobre las mismas.
- Las aceitunas tienen un alto contenido en fibra que ayuda a regular el sistema intestinal.

Existen múltiples variedades de este fruto, variable en sus características organolépticas y su forma de tratamiento.

3.2 Proceso de elaboración de aceituna de mesa

En el proceso de elaboración de la aceituna de mesa hay dos etapas principales concatenadas. Una primera que se podría denominar agraria, donde la aceituna es recolectada y transportada a la industria, generando distintos residuos o subproductos. Y una segunda etapa, que se puede denominar industrial, donde tiene lugar el proceso de elaboración, entamado, y su posterior envasado, con o sin un pretratamiento previo (deshuesado y/o relleno).

La etapa agraria, que tiene que ver con la parte física del proceso, es muy importante, puesto que ella depende la posterior calidad del producto final.

La recolección de la aceituna de mesa tiene lugar en los meses de septiembre y octubre, cuando el fruto alcanza su tamaño correcto y antes de que empiece a cambiar de color.

Una parte muy importante de la producción se recoge por el método tradicional, a mano y de una en una, para evitar daños a los frutos, pero cada vez se utiliza más la recolección mecanizada.

Las aceitunas se clasifican en función de su calidad y se limpian con agua para eliminar las hojas y otras impurezas que pueda presentar el fruto. En esta operación de limpieza se genera una parte de la gran cantidad de residuos del proceso, los cuales se describen con detalle en el apartado 3.3.

- **Proceso de elaboración de aceitunas verdes aderezadas en salmuera, “aceitunas verdes” o de “estilo español o sevillano”**

Una vez que llega la aceituna a la industria (entamadora), se somete a un primer tratamiento para eliminar el sabor amargo mediante un tratamiento con una disolución que se denomina lejía (hidróxido sódico 2.0-5.0% p/v) entre 6-10 horas.

Tras este tratamiento las aceitunas se someten a un lavado con agua varias veces, por periodos variables de tiempo, para eliminar el exceso de lejía. Posteriormente, son inmersas en salmuera (10.0-11.0% p/v), donde sufren una fermentación láctica durante un periodo de 100-200 días (según el tipo, variedad y futura presentación de la aceituna).

Tras ese periodo de tiempo, se produce el lavado y reciclado parcial del medio de fermentación y posteriormente las aceitunas son clasificadas por tamaño, eliminando los frutos defectuosos, quedando listas para ser envasadas.

Dependiendo del tipo de preparación, antes del envasado, las aceitunas pueden ser sometidas a deshuesado y relleno. Normalmente el envasado final se realiza en una disolución de salmuera fresca, si bien también es posible la reutilización de la salmuera de fermentación regenerada. En la Figura 1 se aprecia en el diagrama de flujo del proceso de elaboración de la aceituna verde al estilo sevillano.

- **Proceso de elaboración de aceitunas negras naturales en salmuera**

Una vez recolectadas las aceitunas y transportadas a la entamadora, éstas son lavadas y posteriormente colocadas en salmuera (8-10% p/v) para su fermentación y eliminación del amargor. Como la aceituna no ha sido tratada con lejía, el proceso de fermentación suele ser lento, alcanzándose el equilibrio en unos 8-12 meses.

En la actualidad, para evitar los posibles problemas que suponen para el producto el desarrollo del proceso de fermentación en condiciones anaeróbicas (alambrado) y un posterior procedimiento de ennegrecimiento (oxidación) adicional, se establecen condiciones aerobias durante la fermentación. Para ello se introduce aire en los fermentadores permitiendo evitar o reducir los efectos negativos y se acorta el período de fermentación (2-3 meses). En la Figura 2 se muestra un esquema de la elaboración de la aceituna negra en salmuera.

- **Proceso de elaboración de aceitunas negras por oxidación en salmuera**

Una vez recolectadas las aceitunas y transportadas a la entamadora, éstas son lavadas y posteriormente colocadas en una disolución con ácido acético (1.5-3.0%) y salmuera para su fermentación.

Tras la fermentación, tiene lugar el ennegrecimiento por oxidación de las aceitunas, el cual se lleva a cabo en unos recipientes horizontales cilíndricos en los cuales se introduce aire presurizado por la parte inferior, con objeto de que el proceso de oxidación sea uniforme.

En el interior de este recipiente se realizan una serie de tratamientos consecutivos con disoluciones diluidas de lejía. Junto a éstos, durante los intervalos entre tratamientos, los frutos se mantienen inmersos en agua por la que se burbujea aire. En el transcurso de estas operaciones, las aceitunas se oscurecen progresivamente debido a la oxidación de compuestos fenólicos.

El número de tratamientos con lejía oscila entre 2 y 5 (puede realizarse un único tratamiento con NaOH al 1-4% p/v, dependiendo de distintos factores). Después del último tratamiento con lejía, las aceitunas son lavadas varias veces con agua para retirar el exceso de hidróxido sódico y reducir el pH de la pulpa hasta valores próximos a las 8 unidades. Es posible disminuir el número de lavados agregando HCl de grado alimentario o inyectando CO₂ en los recipientes. [2]

En la Figura 3 se muestra un esquema con las diferentes fases que intervienen en la elaboración de las aceitunas negras.

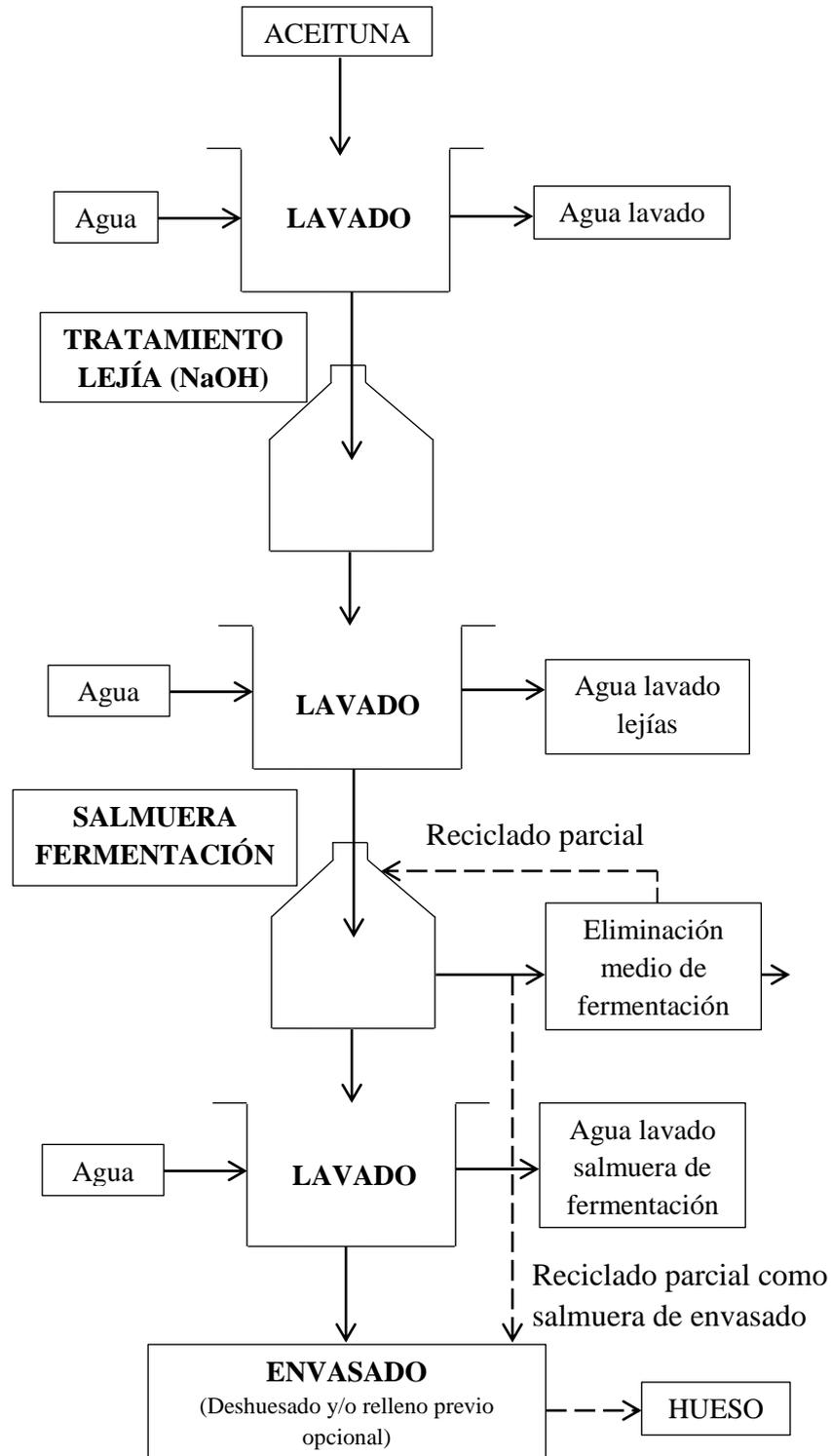


Figura 1. Diagrama de flujo de la elaboración de aceitunas verdes [2]

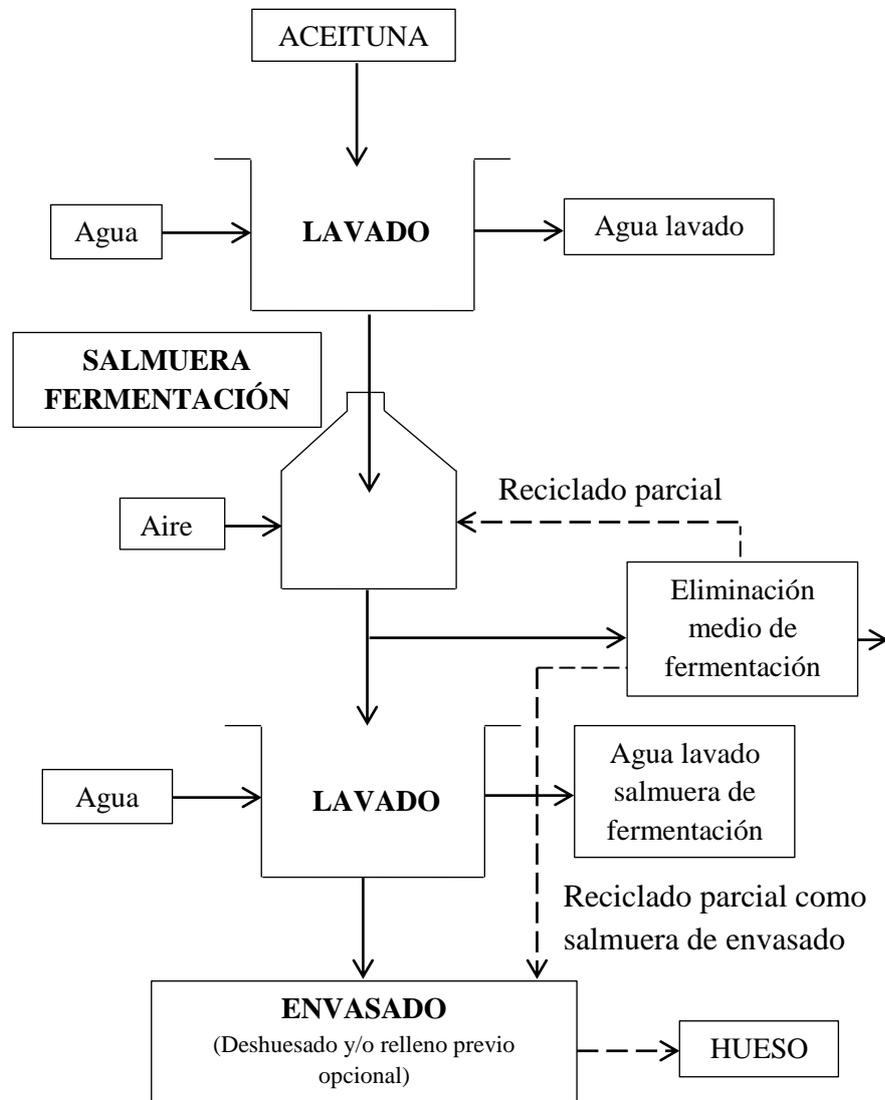


Figura 2. Diagrama de flujo de la elaboración de aceitunas negras naturales [2]

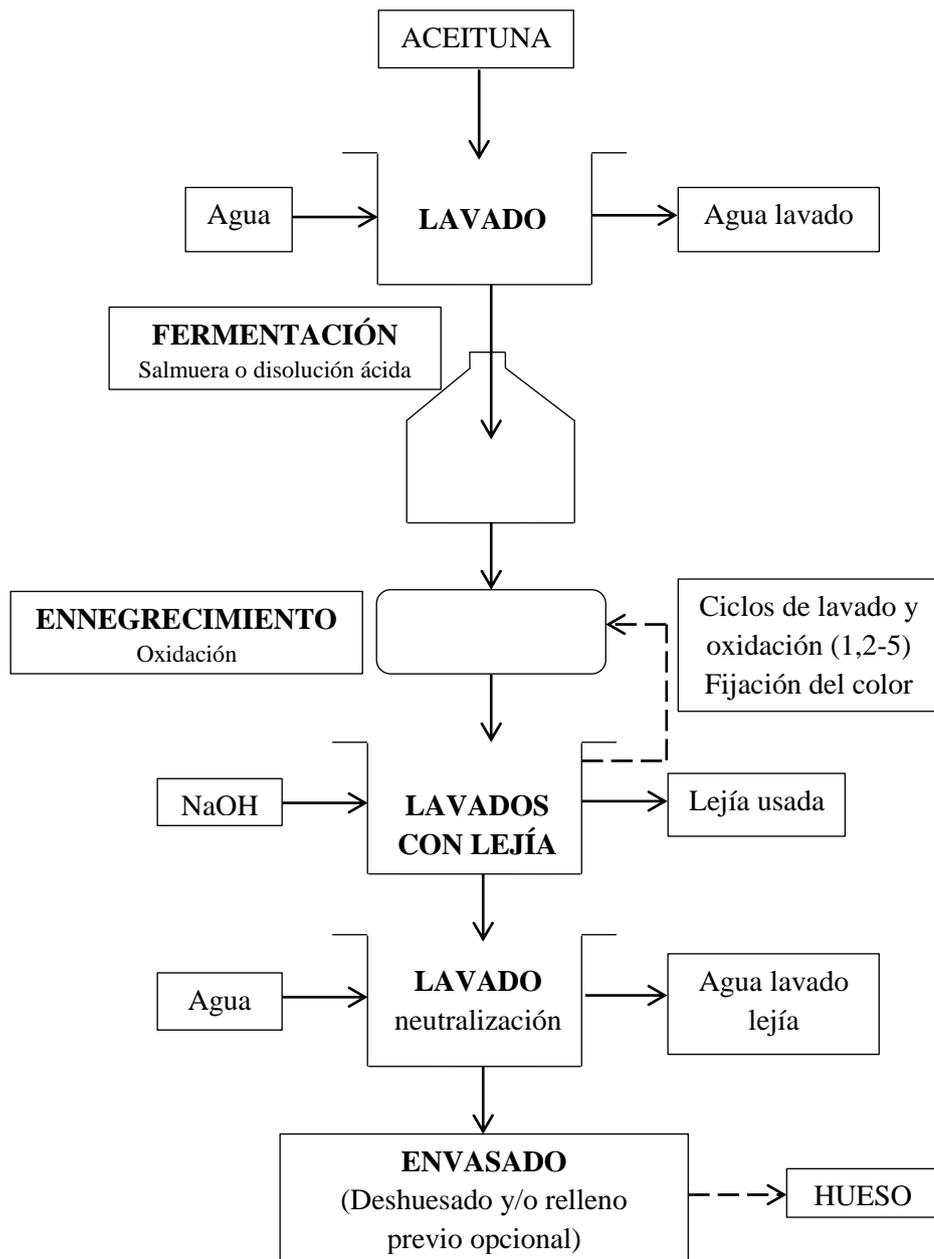


Figura 3. Diagrama de flujo de la elaboración de aceitunas negras por el proceso de oxidación [2]

3.3 Características de las aguas residuales generadas en la elaboración de las aceitunas de mesa

En todas las etapas de transformación de las aceitunas de mesa se consumen grandes cantidades de agua para labores de la limpieza, deshuesado y fermentación de las mismas, lo que implica una elevada generación de las aguas residuales. En general, para procesar 1 kg de aceitunas de mesa, hace falta una media de 1,2 litros de agua potable.

En la Tabla 1 se presentan los principales efluentes, residuos y subproductos generados en las distintas operaciones empleadas en las diferentes etapas del procesado de la aceituna de mesa.

Tabla 1. Características de los efluentes, residuos sólidos orgánicos y principales subproductos que se generan en cada una de las operaciones de los principales procesos de elaboración de la aceituna de mesa [2]

Residuos y subproductos	Operación	Observaciones
Entamadora (operaciones comunes)		
Hojín	Sistema de alimentación de la aceituna a la entamadora	Hojas acompañantes de la aceituna del proceso de recolección. Las aceitunas son transportadas por una cinta y un sistema de aspiración elimina las hojas, partículas de madera y otros sólidos.
Agua de lavado	Lavado y escogido de la aceituna	Agua procedente del proceso de eliminación de impurezas de la aceituna.
Elaboración		
Lejías	Tratamiento con lejía	Composición de las lejías: pH: 12.9, Carbono total: 8.1-8.8 g/L, DQO: 22-25 g/L, DBO ₅ : 2.5-3.3 g/L. Composición de la mezcla de lejías y sus correspondientes aguas de lavado (aceitunas verdes): pH: 9-13, NaOH: 1.1-1.5 g/L, Polifenoles: 4,1-6,3 g/L, DQO: 23-28 g/L, DBO ₅ : 15-25 g/L.
Salmuera	Puesta en salmuera/fermentación	Composición de la salmuera (aceitunas verdes): pH: 3.6-4.3, NaCl: 60-90 g/L, Acidez libre: 5-15 g ác. láctico/L, Polifenoles 0.18-0.30 g/L, DQO: 16-26 g/L, DBO ₅ : 14-18 g/L, SS: 0.2-2 g/L. Composición de la mezcla de salmuera y sus correspondientes aguas de lavado (aceitunas verdes y negras): pH: 4, NaCl: 6-10 g/L, Acidez libre: 6-15 g ác. láctico/l, Polifenoles: 5-7 g/L, DQO: 10-20 g/L, DBO ₅ : 9-15 g/L
Post- procesado y Envasado (Envasadoras)		
Hueso	Deshuesado	Separación del hueso mediante deshuesadora. Triturado posterior opcional con extracción del aceite lampante. El hueso puede ser procesado para generar el subproducto orgánico del procesado de la aceituna de mesa o enviado a una almazara para su procesado y extracción de aceite.

Por su volumen y elevada carga contaminante destacan las denominadas genéricamente, lejías y salmueras.

3.4 Interés de los Polifenoles

Son sustancias complejas que derivan del fenol. Ésta es una sustancia que lleva un grupo –OH unido a un anillo aromático de 6 carbonos. Los polifenoles están formados normalmente por condensación de varios de esos anillos fenólicos y pueden llevar incorporados en alguno de sus carbonos otras sustancias. Se producen en el metabolismo secundario de las plantas ya que se encuentran en sus tejidos. También se encuentran como metabolitos enlazados en la síntesis de proteínas, ácidos nucleicos y carbohidratos.

Los fenoles desempeñan importantes funciones fisiológicas en los diferentes vegetales. Estos compuestos se oxidan con facilidad, por lo que previenen la oxidación de otras sustancias. En las plantas los polifenoles activan el crecimiento de las mismas, son responsables de la expansión de las hojas, absorción de nutrientes, acumulación de material seco en las raíces de las plantas. Los fenoles en las plantas captan la mayor cantidad de radiaciones UV impidiendo los efectos nocivos en los diferentes tejidos y protegen de microorganismos debido a su carácter antimicrobiano.

Se han descrito más de 8.000 polifenoles distintos de origen vegetal pero los más frecuentes son: los flavonoides, los ácidos y alcoholes fenólicos, estilbenos, lignanos y tirosoles.

La aceituna tiene un extenso número de compuestos fenólicos. Generalmente destacan distintos componentes de la familia secoiridoide, como es la oleuropeína, (unión del ácido elenólico, hidroxitirosol, glucosa), ácido benzoico (3,4-dihidroxifenilacético y 4-hidroxibenzoico), catecol, metilcatecol, fenilalcoholes (tirosol, hidroxitirosol), flavonoides (apigenina-7-glucósido, luteolina-7-glucósido) y, compuestos fenólicos derivados del ácido cinnámico (ácidoferúlico, cafeico y p-cumárico). Además existen pigmentos antocianos (cianidina-3-glucósido, cianidina-3-rutinósido). Estos son responsables de la coloración violácea en las aceitunas maduras.

El compuesto fenólico más abundante en el fruto de la aceituna es el hidroxitirosol (3,4-dihidroxifenil etanol), que en algunos casos llega a constituir más del 14% en peso.

Durante la maduración del fruto y la maduración de la aceituna de mesa el componente oleuropeína se hidroliza dando como resultado la oleuropeínaaglicona,

ácido elenoico e hidroxitirosol. Por ello, la aceituna es una fuente principal de hidroxitirosol. [3]

En la Figura 4 se muestran los principales polifenoles presentes en la aceituna.

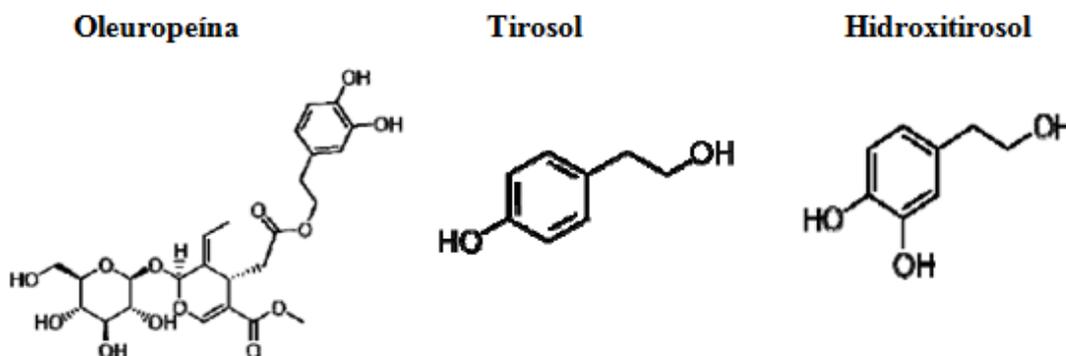


Figura 4. Principales polifenoles presentes en la aceituna

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

En el caso de la oliva, concretamente las aguas residuales de todos los procesos de producción que involucran la utilización de esta fruta tienen elevada presencia de compuestos fenólicos.

El aceite de oliva contiene en su composición promedio tan solo un 2% de los compuestos fenólicos que contiene la aceituna, por lo que el 98% restante de dichos compuestos permanece en los residuos o subproductos.

La cantidad de polifenoles puede variar significativamente entre las distintas clases de oliva. Las olivas verdes de cosecha temprana contendrán mayor cantidad de polifenoles.

La presencia de los polifenoles en las aguas residuales tiene un efecto negativo sobre la aplicabilidad de los tratamientos convencionales sobre dichas aguas, pero esto contrasta con la enorme utilidad comercial, ya que son ampliamente utilizados por las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Los polifenoles son compuestos bioactivos con capacidad antioxidante que han despertado un gran interés desde el punto de vista nutricional. Estos compuestos fenólicos tienen altas propiedades antioxidantes, actuando como captadores de electrones, de hidrógeno o de radicales libres y son fuertes quelantes de metales, lo que evidencia su potencial beneficioso para la salud humana. Previenen, de este modo, la oxidación de los ácidos nucleicos, proteínas y lípidos, procesos que pueden iniciar enfermedades degenerativas como el cáncer, enfermedades del corazón, trastornos dérmicos y el envejecimiento.

Estos compuestos se sintetizan habitualmente por métodos químicos, lo que implica un elevado precio desde el punto de vista comercial. Por ello se ve en las aguas residuales de la oliva una fuente potencial para la recuperación de polifenoles mediante técnicas y condiciones propicias para tener un buen beneficio económico.

3.5 Procesos de Membranas

En los últimos años, las técnicas convencionales o clásicas de resolver problemas de separación, tales como destilación, cristalización, extracción con disolventes, se están viendo desplazadas en diferentes aplicaciones por procesos basados en el empleo de membranas como elemento separador. La separación por estos métodos abarca desde partículas sólidas, inmiscibles que se hallan en fases líquidas o gaseosas, hasta la separación de solutos disueltos en fase líquida, pasando por la separación de mezclas de gases, tratándose en muchos casos de procesos de separación más rápidos, eficaces y económicos que los convencionales. Es importante resaltar que en cualquiera de estos procesos, el papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo otros en la mezcla. De esta forma, bien el permeado o bien la fase retenida se enriquece en uno o más componentes.

Las membranas semipermeables o selectivas son aquellas membranas que permiten el paso a su través de las moléculas de un disolvente (en general) pero retienen, impidiéndoles tal paso, las moléculas del soluto disueltas en dicho disolvente. En algunos casos las membranas permiten el paso de ciertos solutos a su través, mientras que impiden el paso de otros, por lo también es posible realizar operaciones de fraccionamiento de diferentes compuestos.

Se trata de láminas muy delgadas, de material orgánico o mineral, y con determinados diámetros de poro, que permiten el paso de pequeñas moléculas y átomos pero no el de las moléculas a partir de cierto tamaño o, en su caso, la separación también se puede realizar no sólo por las dimensiones físicas, sino también por las interacciones por afinidad o repulsión entre las moléculas del soluto y la estructura de la membrana. [4]

En la Figura 5 se observan los diferentes componentes que intervienen en la separación por membranas.

Los procesos de separación por membranas son más rápidos, eficientes y económicos que las técnicas convencionales. Ofrecen importantes ventajas dentro de la industria farmacéutica o alimentaria debido a que las membranas pueden operar a rangos moderados de temperatura, por lo que las disoluciones no son alteradas químicamente.

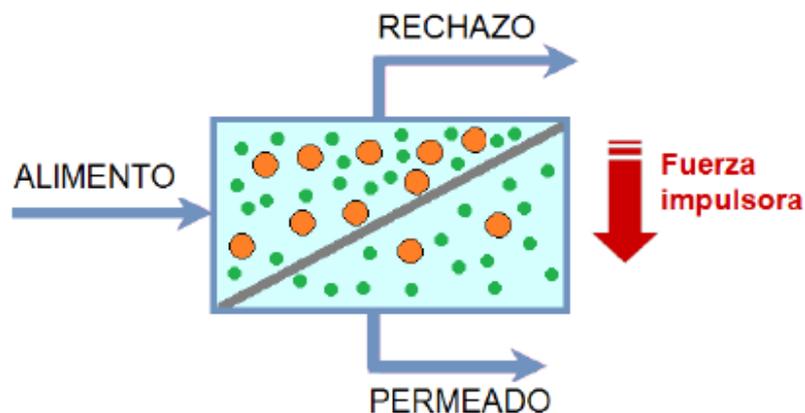


Figura 5. Componentes que intervienen en el proceso de membranas

El transporte a través de una cada uno de estos procesos de membrana se debe a la acción de una fuerza impulsora que actúa sobre el lado del alimento, cuya magnitud generalmente es proporcional a la velocidad de permeación. Los procesos de membrana más utilizados son aquellos en los que la fuerza impulsora es un gradiente de presión a través de la membrana. Estos procesos se clasifican en: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis inversa (OI). Cada proceso de membranas tiene su tamaño de poro específico, lo que afecta a las sustancias a separar.

En la Figura 6 se visualizan las diferentes sustancias que separan los diferentes procesos de membranas para los que la fuerza impulsora es un gradiente de presión.

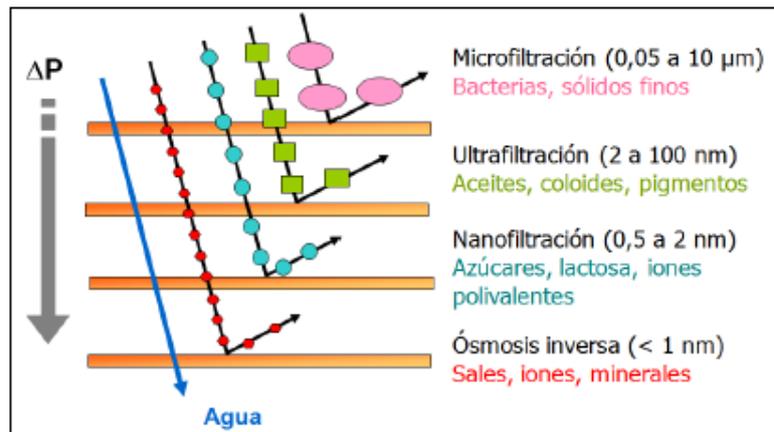


Figura 6. Tipos de procesos de membranas para los que la fuerza impulsora es un gradiente de presión

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

La ultrafiltración (UF) permite separar macromoléculas y utiliza el peso molecular como índice de rechazo. El intervalo de separación oscila entre 1000 a 150000 Dalton o entre 2 a 100 nm. Utiliza como principio fundamental de separación el mecanismo de exclusión por tamaño mediante membranas porosas, tanto orgánicas como inorgánicas. Las aplicaciones de la UF se centran en la concentración y purificación de corrientes asociadas a diversas industrias (lácteas, alimentos, textiles, metalúrgica, automóviles) y en el tratamiento de aguas residuales y efluentes industriales.

La nanofiltración (NF) es la operación intermedia entre la ultrafiltración y la osmosis inversa. Esta operación es objeto de estudio en el presente trabajo, por lo que más adelante se ampliará más esta técnica.

La osmosis inversa (OI) prácticamente sólo permite el paso del agua a través de la membrana y la separación se debe a un mecanismo de disolución-difusión a través de la membrana. De esta manera, sólo las sustancias que se pueden disolver y difundir a través de la membrana pasan. Retiene casi todos los solutos menos algunos compuestos

orgánicos pequeños, como por ejemplo los aldehídos. Retiene también los iones monovalentes.

3.5.1 Ventajas y desventajas de los procesos de membranas

A continuación se indican las principales ventajas y desventajas de los procesos de membranas:

- **Ventajas**

- Bajo coste energético, no implican cambio de fase.
- Operación a temperatura moderada, lo que permite separar compuestos termolábiles.
- Posibilidad de operar en continuo.
- Fácilmente automatizables y adaptables a distintas aplicaciones, al existir membranas con propiedades muy diferentes.
- Instalaciones compactas, y equipos relativamente pequeños.
- Fácilmente escalables, equipos modulares.
- Facilidad de montaje, desmontaje y operación.
- Posibilidad de combinación con otros procesos de tratamiento.

- **Desventajas**

- Elevado coste de las membranas.
- Baja selectividad para algunas aplicaciones concretas.
- Ensuciamiento de las membranas, que reduce la permeabilidad e incluso la vida útil de las mismas.
- Algunas membranas son sensibles al ataque químico causado por ácidos, bases, oxidantes y disolventes orgánicos.
- Algunas membranas poseen baja resistencia mecánica a las abrasiones, vibraciones, altas temperaturas y/o presiones. [5]

3.6 Nanofiltración

Las membranas de nanofiltración han recorrido un largo camino desde que fueron reconocidas sus propiedades por primera vez en la década de los años 80. Sus características son intermedias entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. Las membranas de NF poseen tamaño de poros típicamente de 1 nm, que corresponde al

umbral de corte molecular (MWCO) de 300-500 Da. La presión de operación oscila entre 5-15 bar.

Una de las características distintivas de las membranas de NF con respecto a las membranas de OI son los bajos rechazos de iones monovalentes, manteniendo un alto rechazo de iones divalentes y flujos más altos en comparación a las membranas de OI. Estas propiedades han permitido que las membranas NF puedan ser utilizadas en diversas aplicaciones en muchas áreas, especialmente para potabilización de agua y tratamiento de aguas residuales, así como en las industrias farmacéutica, biotecnológica y alimentaria.

La NF es un proceso extremadamente complejo y depende de la microhidrodinámica y los fenómenos interfaciales que ocurren en la superficie de la membrana y dentro de los nanoporos de la misma. El rechazo de las membranas de NF puede atribuirse a una combinación del efecto Donnan y los efectos de transporte.

El mecanismo de exclusión de Donnan describe los equilibrios y las posibles interacciones entre la membrana, una especie cargada y la interfase de la membrana cargada. La carga de la membrana se origina a partir de la disociación de grupos ionizables en la superficie de la membrana y desde dentro del poro de la estructura de la membrana. Estos grupos pueden ser ácidos o básicos o una combinación de ambos, dependiendo de los materiales específicos utilizados durante el proceso de fabricación de la membrana. La disociación de estos grupos superficiales está fuertemente influenciada por el pH de la disolución de contacto, presentando en muchos casos la superficie de la membrana una naturaleza anfótera, por lo que dicha membrana puede tener un punto isoeléctrico a un pH específico.

Debido a que la nanofiltración es una operación intermedia entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración, se pueden aplicar los mecanismos de transporte propios de estas separaciones, como es el mecanismo de disolución-difusión aplicable para ósmosis inversa y de exclusión de tamaño en el que se basa la ultrafiltración.

En el caso del mecanismo de disolución-difusión, el transporte a través de membranas no porosas (membranas densas), implica tres pasos:

- Absorción en el lado de la alimentación
- Difusión a través de la membrana

- Desorción en el lado permeado.

En general, en un gradiente continuo de potencial químico, está implícito que la tasa de absorción y desorción en la interfaz de la membrana es mucho más alta que la velocidad de difusión a través de la membrana. Los procesos de absorción y desorción no influyen en la tasa general de transporte de las moléculas a través de la membrana, por lo tanto, en el proceso, la velocidad de permeación está limitada sólo a la difusión de las sustancias a través de la membrana. Las últimas consideraciones ya no son válidas en el transporte que implica reacciones químicas o en la difusión de gases a través de los metales, donde las velocidades de absorción / desorción son lentas. [6]

En cambio, para la ultrafiltración, el mecanismo de transporte más predominante es la exclusión molecular. Ésta se debe a la diferencia de tamaño entre los poros de la membrana y las moléculas a retener, razón por la cual las moléculas de mayor tamaño quedan retenidas en la superficie de la membrana. Este mecanismo también es aplicable a la nanofiltración para solutos no cargados.

El proceso de NF es capaz de generar permeado de alta calidad. La excelente capacidad de eliminación de contaminantes, la disminución de precios de las membranas de NF, el menor consumo de energía y una mayor vida útil de la membrana en comparación con las membranas de OI está haciendo que estas membranas de NF tengan cada vez más aceptación y popularidad en todo el mundo. [7]

3.6.1 Aplicaciones de la nanofiltración

Las aplicaciones más destacadas de la nanofiltración son las siguientes:

- Desalinización de productos lácteos.
- Recuperación de proteínas hidrolizadas.
- Concentración de azúcares.
- Purificación de tinturas y pigmentos solubles.
- Purificación de agua: ablandamiento, decoloración y eliminación de microcontaminantes.
- Eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas.
- Eliminación de metales pesados de las aguas residuales.
- Reciclaje de aguas residuales en lavanderías.
- Eliminación de nitratos.

- Separación de aminoácidos.
- Recuperación de sosa.
- Separación de metales pesados.
- Recuperación de níquel, cromo y aluminio.
- Separación de metales de baños concentrados.

3.7 Polarización por concentración y ensuciamiento

3.7.1 Polarización por concentración

Para el éxito de un proceso de membranas en una aplicación específica a escala industrial, la predicción del rendimiento de la membrana seleccionada es obligatoria para el funcionamiento apropiado de la planta.

En general, una gran dificultad que se presenta en los procesos de membranas viene dada por la polarización de la concentración y el ensuciamiento de la membrana. Estos fenómenos ocurren sobre la membrana durante su tiempo de funcionamiento, lo que altera el flujo continuo de permeado que sale de la membrana.

La polarización por concentración se debe a la creciente concentración de solutos dentro de la capa límite de la membrana. Es el resultado de la mayor concentración de solutos que se observa en la superficie de la membrana en comparación con la disolución de alimentación. Este fenómeno proporciona una resistencia adicional al flujo a través de la membrana y, por lo tanto, aumenta los costes de operación. También afecta negativamente a la calidad de la corriente de permeado al haber mayor concentración de soluto en la superficie de la membrana.

La polarización por concentración puede contribuir a mecanismos de ensuciamiento problemáticos, como la adsorción y la formación de capa de gel, la cual se produce cuando la concentración de solutos sobre la superficie de la membrana es suficientemente elevada.

La Figura 7 muestra una representación esquemática de los fenómenos de concentración por polarización y formación de capa gel. Además de eso, la acumulación de solutos inorgánicos u orgánicos incrementa la presión osmótica de la disolución, lo que conlleva a la reducción de la presión efectiva para el transporte y a la reducción del flujo de permeado. [8]

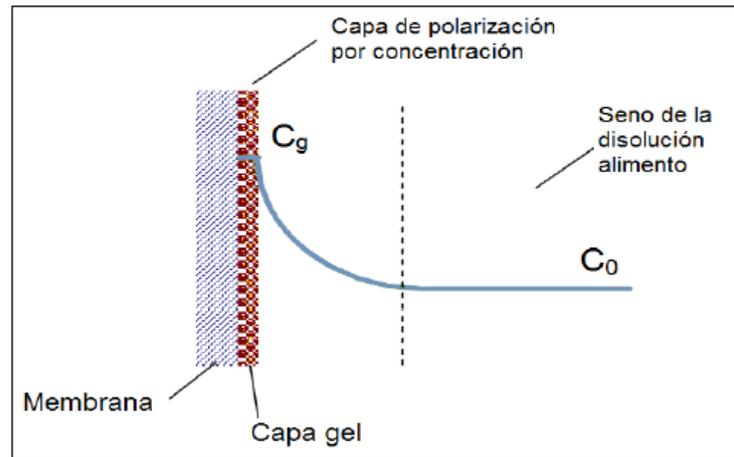


Figura 7. Proceso de polarización por concentración y formación de capa gel

La teoría de la capa límite supone que, en el estado estacionario, en el espesor de la capa de polarización o capa límite (δ) se establece un equilibrio entre el flujo convectivo de soluto hacia la membrana y el flujo difusivo de soluto hacia el seno de la disolución. De acuerdo con esta teoría, la densidad de flujo de permeado viene dada por la siguiente ecuación:

$$J_V = k \ln \left(\frac{C_m - C_P}{C_A - C_P} \right) \quad (1)$$

Dónde:

J_V : Densidad de flujo de permeado

k : Coeficiente de transferencia de materia del soluto

C_A : Concentración del alimento

C_m : Concentración media logarítmica

C_P : Concentración del permeado

A partir de esta ecuación, la concentración sobre la superficie de la membrana se puede expresar del siguiente modo:

$$C_m = C_P + e^{\frac{J_V}{k}} (C_A - C_P) \quad (2)$$

3.7.2 Ensuciamiento

El ensuciamiento de la membrana es complejo y puede involucrar bloqueo, taponamiento y obstrucción de los poros de la membrana, degradación química y/o formación de torta o capa gel en la superficie de la membrana.

El ensuciamiento se puede dar de diversas formas:

- Adsorción: interacción específica entre la membrana y los solutos. Se puede producir en la superficie de la membrana o en los poros.
- Bloqueo de poros: los solutos bloquean y obstruyen los poros de la membrana. El tamaño de partícula decidirá si los poros de la membrana serán parcial o totalmente bloqueados.
- Formación de torta: la deposición de partículas hace que crezca una capa en la superficie de la membrana. Por lo general esta capa está causada por partículas de mayor tamaño que los poros de la membrana.
- Formación de capa de gel: la polarización por concentración puede conducir a la formación de la capa de gel en la proximidad inmediata de la superficie de la membrana. Esto ocurre cuando la concentración de los solutos es suficientemente elevada como para formar un gel con el disolvente y es especialmente importante en el caso de la filtración de macromoléculas, como proteínas, por ejemplo.

Los mecanismos de ensuciamiento están estrechamente relacionados con el fenómeno de la polarización por concentración. [7]

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

El ensuciamiento puede ser causado por microorganismos, así como por material orgánico e inorgánico. La consecuencia del ensuciamiento es la disminución del flujo de permeado y la alteración de la selectividad de la membrana. Además, el ensuciamiento también puede producir daños en la superficie de la membrana que reducen su vida útil.

Como un efecto principal a corto plazo, el ensuciamiento conduce a un aumento en los costes de energía para mantener la producción de permeado objetivo. Por otra parte, también desencadena gastos operativos a largo plazo debido a la necesidad de parar la planta para realizar limpiezas, ya que un posible ensuciamiento irreversible acorta la longevidad de las membranas irremediablemente, incrementando sustancialmente los gastos de operación debido a la necesidad de una sustitución prematura de módulo de membrana. [8]

También existe otra clasificación en función del tipo de ensuciamiento que pueden sufrir las membranas. Ésta se basa en la facilidad con que se elimina el ensuciamiento, diferenciando entre ensuciamiento reversible e irreversible.

- **Reversible:** Se genera debido a la deposición superficial de moléculas que contienen suciedad sobre la superficie de la membrana. Este fenómeno de ensuciamiento puede controlarse aplicando altas velocidades tangenciales o promotores de turbulencia, o utilizando membranas con carga diferente a la carga de las moléculas de suciedad; el objetivo de esto minimizar las fuerzas de adhesión suciedad- membrana. Los métodos físicos de limpieza como son la aireación o contralavado son idóneos para eliminar este ensuciamiento.
- **Irreversible:** Este tipo de ensuciamiento está fuertemente ligado con partículas de suciedad que tienen un tamaño menor que los poros de la membrana. Como consecuencia, éstas se albergan en la estructura interna porosa de la membrana y es muy difícil eliminarlas mediante métodos físicos. Por lo tanto, para eliminar este tipo de ensuciamiento es necesario la aplicación de métodos químicos. [9]

3.8 Modelos matemáticos de transporte a través de las membranas de nanofiltración

3.8.1 Modelo de Kedem- Spiegler

El modelo de Kedem-Spiegler (KSM) se basa en la termodinámica irreversible se desarrolló en primer lugar para las membranas de ósmosis inversa y para disoluciones no electrolíticas de un solo soluto. En este modelo la membrana se considera como una caja negra y el flujo a su través se caracteriza en términos de permeabilidad del soluto a través de la membrana y del coeficiente de reflexión. El coeficiente de reflexión indica la capacidad que tiene una membrana para ser atravesada por el soluto. Un valor de cero

del coeficiente de reflexión indica que la membrana es totalmente permeable al soluto, mientras que un valor de uno en el coeficiente indica que el soluto no puede atravesar la membrana, ya que es totalmente impermeable a ella.

El coeficiente de reflexión corresponde al máximo rechazo que la membrana presenta para un cierto soluto.

El modelo de Kedem-Spiegler se ha utilizado con frecuencia para describir el mecanismo de transporte de solutos a través de membranas de nanofiltración y para calcular la retención de los solutos en disoluciones de compuestos individuales y mixtos. [10]

El modelo de Kedem-Spiegler establece que el flujo de soluto y disolvente están directamente relacionados con la diferencia del potencial químico entre los dos lados de la membrana. El gradiente de potencial químico es causado por un gradiente de concentración o presión. El transporte del disolvente es debido al gradiente de presión a través de la membrana, en cambio el transporte de solutos es debido al gradiente de concentración y/o al flujo convectivo que se acopla con el flujo de disolvente.

Las ecuaciones para el transporte de soluto y disolvente a través de la membrana expresadas por el modelo Kedem-Spiegler son las siguientes:

- Para el disolvente:

$$J_V = A_P \cdot \left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (3)$$

- Para el soluto:

$$J_S = A_S \cdot \frac{dC}{dx} + (1 - \sigma) \cdot C_m \cdot J_V \quad (4)$$

Donde J_V y J_S son, respectivamente, la densidad de flujo de disolvente y de soluto a través de la membrana; P y Π son, respectivamente, la presión y la presión osmótica; σ es el coeficiente de reflexión; C es la concentración de soluto en el interior de la membrana; x es el eje de coordenadas perpendicular al espesor de la membrana; C_m es la concentración media logarítmica del soluto entre la superficie de la membrana y el permeado; A_P y A_S son la permeabilidad del soluto y del disolvente a través de la membrana y son constantes a través de la misma, de modo que la integración de las ecuaciones (3) y (4) a través del espesor de la membrana puede ser simplificada.

La difusión está representada por el primer término de la ecuación (4) y el segundo término de la misma ecuación representa la contribución del flujo convectivo en el transporte del soluto.

Para las ecuaciones descritas anteriormente se han considerado los siguientes supuestos:

- El modelo Kedem-Spiegler se puede emplear para describir el transporte de soluto y disolvente, independientemente del tipo de soluto y su carga, disolvente y membrana.
- Los gradientes de presión y concentración son las fuerzas impulsoras para el transporte
- La membrana es semipermeable para el soluto presente en el sistema.

La versión integrada a través del espesor de la membrana de las ecuaciones del modelo KSM es la siguiente:

$$J_V = L_P \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (5)$$

$$J_S = L_S \cdot (C_m - C_p) + (1 - \sigma) \cdot C_m \cdot J_V \quad (6)$$

Donde ΔP y $\Delta \pi$ se definen, respectivamente, como las diferencias de presión y presión osmótica a través de la membrana; L_P es la permeabilidad del disolvente por unidad de espesor de la membrana y L_S es la permeabilidad del soluto por unidad de espesor de la membrana. [11]

3.8.2 Modelo de partición estérica de Donnan

El modelo de partición estérica de Donnan (DSPM) describe los fenómenos de transporte a través de membranas de nanofiltración como una función del transporte convectivo, por difusión y por electromigración. Para ello, es necesaria información sobre el radio de los poros (R_p), la relación entre el espesor y la porosidad de la membrana ($\Delta x / A_k$) y la densidad de carga de la membrana (X_d). Según este modelo, la retención de soluto se explica por la combinación de impedimento estérico, transporte convectivo, exclusión de Donnan y los efectos de las exclusiones dieléctricas, los que se deben a la carga superficial de la membrana y al momento dipolar del agua.

Las moléculas de agua manifiestan una polarización en el interior del poro. Esta polarización induce a una disminución de la constante dieléctrica, lo que imposibilita a

un determinado soluto cargado entrar. Sin embargo, en su versión original, el DSPM no incluye la exclusión dieléctrica. [12]

El transporte iónico a través de la membrana se describe a través de la ecuación extendida de Nernst-Planck:

$$J_S = J_V \cdot K_{SC} \cdot C - D_{SP} \frac{dC}{dx} - z_S \cdot C \cdot D_{SP} \frac{F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (7)$$

Donde K_{SC} es el factor de resistencia al flujo convectivo (adimensional), D_{SP} es la difusividad impedida ($D_{SP} = K_{SD} D_S$; K_{SD} es el factor adimensional de resistencia a la difusión y D_S es la difusividad en el seno de la disolución), dC/dx es el gradiente de concentración a través del espesor de la membrana, z_s es la valencia iónica (adimensional), T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases ideales, F es la constante de Faraday y $d\psi/dx$ es el gradiente de potencial electrostático a través del espesor de la membrana. [13]

El DSPM actualizado considera las propiedades físicas de los iones, lo que implica que los parámetros del modelo deben ser independientes de los iones presentes en la disolución y que sólo se deben definir las características particulares de la membrana. [14]

Para la obtención de las ecuaciones matemáticas del modelo DSPM se considera que:

- La membrana porosa consiste en un conjunto de poros cilíndricos rectos paralelos idénticos entre sí.
- La densidad de carga volumétrica de la membrana es constante en la dirección axial. [15]

3.9 Limpieza de membranas

Después de un determinado tiempo de uso de una membrana para cualquier aplicación en particular es muy importante realizar un acondicionamiento para eliminar el ensuciamiento generado. En principio, la gran parte de la disminución en el rendimiento de la membrana se puede corregir mediante una limpieza a la membrana. La limpieza de una membrana se define como el proceso en el que un material se libera de una sustancia que no es una parte integral de ese material.

La limpieza es un procedimiento esencial en un determinado proceso de membrana. El proceso de limpieza idóneo debe ser eficaz contra los diferentes tipos de suciedad pero, al mismo tiempo, inocuo a la membrana a fin de mantener y recuperar sus características iniciales.

Generalmente la limpieza se efectúa cuando la densidad de flujo de permeado se reduce en un 10%, o cuando se demanda un aumento de la presión de alimentación de alrededor del 10% para mantener el flujo constante y/o cuando se provoca un aumento de la pérdida de carga a través del módulo de membrana del orden del 50%.

La limpieza óptima, es decir, la que causa el menor daño a la membrana y consigue la eficacia máxima de limpieza, depende de la elección del agente de limpieza, ya que es función del material de la membrana, así como del tipo de sustancias depositadas sobre la misma. [15]

Los métodos de limpieza de membranas se clasifican en métodos físicos y métodos químicos, en función de la utilización o no de productos químicos.

3.9.1 Métodos químicos de limpieza

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

Este tipo de métodos resultan eficaces en la eliminación del ensuciamiento irreversible ocasionado en membranas. Para la limpieza por este método se utilizan agentes químicos como ácidos, álcalis, surfactantes, desinfectantes o combinaciones de ellos, causando reacciones de hidrólisis, peptización, saponificación y solubilización. Los diferentes agentes químicos utilizados son los siguientes:

- **Álcalis**

Son los agentes químicos de limpieza más utilizados, destacando los hidróxidos, silicatos, carbonatos, bicarbonatos, orto y metasilicatos de sodio. Son muy efectivos en la eliminación de materia orgánica, debido a las reacciones de hidrólisis y solubilización que se producen por efecto del incremento del pH de la disolución.

- **Ácidos**

Son utilizados principalmente cuando el ensuciamiento de las membranas se debe a especies de naturaleza inorgánica. Los ácidos más utilizados son los ácidos nítrico, fosfórico y cítrico.

- **Surfactantes o tensioactivos**

Son compuestos con grupos hidrofóbicos e hidrofílicos utilizados para mejorar la mojabilidad de especies poco solubles en agua para, de esta manera, poder eliminar las diferentes especies contaminantes de la membrana. Por ser menos agresivos que los álcalis y ácidos, suelen aplicarse en membranas que presentan limitaciones de pH.

Su mecanismo de acción se basa en la difusión desde el seno de la disolución de limpieza hasta la capa de ensuciamiento y la posterior solubilización de las moléculas de suciedad incrustadas en la membrana mediante la formación de micelas alrededor de éstas.

- **Agentes complejantes**

Estos agentes químicos rompen la estructura de la capa de ensuciamiento mediante un enlace con cationes divalentes (como el catión Ca^{+2}) presentes en dicha capa, los cuales actúan como agentes de entrecruzamiento de las moléculas orgánicas. Uno de los agentes complejantes más utilizados es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

- **Enzimas**

Estos son de especial importancia en el caso de membranas con baja resistencia térmica, química o de pH, debido a la capacidad de las enzimas para llevar a cabo la limpieza de las membranas en unas condiciones de operación más suaves. Entre las principales ventajas destacan el menor consumo energético (por la operación a temperaturas suaves) e impacto ambiental (puesto que son compuestos biodegradables). Sin embargo, presentan como principal inconveniente el hecho de que sólo actúan sobre un cierto tipo de sustancias causantes del ensuciamiento.

- **Desinfectantes**

En situaciones en que pueda resultar el crecimiento de microorganismos en la membrana se utilizan agentes desinfectantes, entre los que destaca el hipoclorito de

sodio. Sin embargo, este tipo de agentes no pueden utilizarse en membranas sensibles a altas concentraciones de cloro o pH. [9]

3.9.2 Métodos físicos de limpieza

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

Los principales métodos físicos se describen a continuación:

- **Backflushing**

Es uno de los métodos físicos más utilizados en la industria. Su principio se basa en la aplicación de presión en el lado del permeado, para que éste vuelva a atravesar la membrana. Su efectividad depende no sólo de la intensidad del ensuciamiento, sino también de la frecuencia e intensidad con la que se altera el flujo de permeado.

- **Aireación**

Este método se basa en la introducción periódica de aire en el mismo sentido de flujo que la corriente alimento. El aire permite el debilitamiento de la capa de suciedad situada sobre la membrana. La aireación se utiliza principalmente en biorreactores de membrana (MBR) y en membranas de fibra hueca.

- **Promotores de turbulencias**

Los promotores de turbulencia se basan en la mejora de las condiciones hidrodinámicas en las cercanías de la superficie de la membrana mediante la introducción de una barrera física sobre la superficie de la membrana. De esta manera se incrementa el fenómeno de transferencia de masa y también se reduce el fenómeno de polarización por concentración.

- **Ultrasonidos**

Este método se fundamenta en el fenómeno de cavitación, por el cual las burbujas de aire formadas colapsan e implosionan. La eficacia de este método depende de la potencia y frecuencia de los ultrasonidos. Cuando los ultrasonidos se aplican a un medio líquido (generalmente, la corriente alimento), se generan diferentes ciclos de compresión y expansión del medio. Durante el ciclo de compresión, las micro burbujas colapsan, emitiendo energía, lo que permite la limpieza de la membrana. Otra manera de aplicar la técnica de ultrasonidos consiste en instalar una celda o módulo con la membrana en su interior dentro del baño de ultrasonidos.

- **Campos eléctricos**

La limpieza mediante campos eléctricos es una técnica relativamente nueva. Es muy eficaz en la eliminación de solutos cargados que se hayan acumulado en la superficie de la membrana, como es el caso de las proteínas. Al momento de aplicar un campo eléctrico, las partículas con carga opuesta (moléculas de suciedad) son atraídas hacia uno de los electrodos, colocados en el seno de la disolución alimento, pudiendo eliminarse de la superficie de la membrana. [9]

4. ANTECEDENTES

Debido al incremento en el volumen de efluentes generados en el procesamiento de la aceituna a causa del impulso de este sector agroindustrial, se han realizado diversos estudios para implementar nuevos tratamientos para este tipo de aguas residuales, ya que en la mayoría de los casos la carga contaminante de las aguas es muy difícil de tratar por medios biológicos y convencionales, con lo que se tienen rendimientos muy bajos.

Debido a estas particularidades, se han propuesto y desarrollado una serie de procesos integrados para el tratamiento de las aguas residuales de la oliva con resultados todavía poco satisfactorios. La mayoría de los trabajos que se encuentran en la bibliografía han sido desarrollados para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceite de oliva, siendo muy escasa la bibliografía que se ocupa del tratamiento de las aguas residuales generadas en la producción de aceitunas de mesa.

Se han investigado diversas técnicas para reducir la contaminación en estas aguas residuales, tal como lo expone Leopoldo Martínez Nieto en el documento de investigación “Degradation of organic matter in olive oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction” [16]. El tratamiento fue llevado a cabo mediante oxidación química de Fenton utilizando FeCl_3 con H_2O_2 con un catalizador en un reactor por lotes, pero el principal inconveniente de este proceso es el control de la temperatura, lo cual imposibilita el funcionamiento de esta técnica.

También se ha estudiado la purificación mediante técnicas eléctricas, tal como describe H. Inan, en la investigación “Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation”. [17] La electrocoagulación se llevó a cabo en un reactor con la ayuda de electrodos de hierro y aluminio. Por medio de este procedimiento se puede eliminar de manera mayoritaria el color de la disolución, pero tiene baja eficiencia con respecto a la eliminación de compuestos de gran peso molecular.

Los procesos antes mencionados requieren elevado consumo energético y la utilización de costosos equipos y reactivos para su desarrollo, lo cual los hace económicamente inviables.

Debido a que las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceituna de mesa tienen un pH fuertemente ácido, baja alcalinidad y bajo contenido de nitrógeno, así como la presencia de fracciones lipídicas y fenólicas, estas aguas residuales son potencialmente tóxicas para los tratamientos biológicos anaerobios y aerobios.

Dentro de este contexto, las tecnologías avanzadas de separación son una opción muy viable para depurar las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceituna de mesa.

Los procesos que utilizan membranas se están utilizando cada vez más tanto en la purificación del agua como en otras aplicaciones en sustitución de procesos convencionales, así como también en la recuperación de compuestos de interés a partir de aguas residuales generadas en actividades agroindustriales. Una ventaja de la utilización de membranas es que se pueden recuperar tanto la corriente del permeado como la del rechazo. A conveniencia de las necesidades del proceso puede ser interesante el permeado, el rechazo o ambas corrientes a la vez.

Previamente, algunos autores han realizado estudios para la recuperación de polifenoles a partir de aguas residuales en otros campos de la industria agroalimentaria, como en el trabajo efectuado por Carmela Conidi, Alfredo Cassano y Enrico Drioli, "Recovery of phenolic compounds from orange press liquor by nanofiltration" [18]. En este trabajo se evalúa el potencial que tiene la operación de nanofiltración en la recuperación y concentración de compuestos fenólicos presentes en la cáscara de la naranja. En este trabajo se analizaron membranas de nanofiltración caracterizadas por diferente umbral de corte molecular (MWCO); 250, 300, 400 y 1000 Da y distintos materiales poliméricos: poliamida, amida polipiperazina y polietersulfona. Se evaluó el rechazo de estas membranas hacia antocianinas, flavonoides y azúcares, con el objeto de encontrar la membrana adecuada para separar compuestos fenólicos de azúcares. Los resultados obtenidos indicaron una reducción del rechazo hacia los azúcares a medida que aumentaba el MWCO de las membranas estudiadas, mientras que el rechazo hacia las antocianinas se mantuvo por encima del 89% para todas las membranas de NF analizadas. Como conclusión de este estudio se obtuvo que la membrana NFPE10 de la casa comercial Macrodyn Nadir, (MWCO: 1000 Da) mostró el rechazo más bajo hacia los azúcares y altos rechazos hacia antocianinas (89.2%) y flavonoides (70%).

Este trabajo es un antecedente al procedimiento que se plantea resolver en la presente memoria, puesto que también se basa en la recuperación de los compuestos fenólicos mediante la utilización del mismo proceso de separación, la nanofiltración.

Respecto al estudio de la recuperación de polifenoles a partir de aguas residuales obtenidas en el procesamiento de la oliva, todos los trabajos recogidos en la bibliografía se encuentran relacionados con los efluentes de la elaboración de aceite de oliva. No hay, sin embargo, referencias relacionadas con las aguas residuales obtenidas en la elaboración de aceitunas de mesa.

Alfredo Cassano et al., 2013, en su trabajo: “Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques” [19], investigaron la aplicación de un sistema de membranas integrado en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceite de oliva (OMWs) para producir una fracción purificada enriquecida en polifenoles de bajo peso molecular. Para ello utilizaron una secuencia de operaciones de membrana como son dos etapas ultrafiltración y, a continuación, una etapa de nanofiltración. Se analizaron las mejores condiciones operativas del proceso. Los análisis de polifenoles revelaron rechazos de alrededor del 26 y el 31% para las membranas de UF (HSF de la casa comercial Toray y ETNA 01PP de la casa comercial Alfa Laval, respectivamente) y un rechazo de 93% para la membrana de NF (NF 90) de la casa comercial Dow Chemical. Por lo que resulta muy válido emplear este diseño secuencial en el que se obtienen tres fracciones diferentes: una disolución concentrada que contiene las sustancias orgánicas de alto peso molecular (fracción retenida por ambos procesos de UF), una disolución concentrada enriquecida en polifenoles (rechazo de la NF) y una corriente de agua (permeado de la NF) que puede ser reutilizada en el proceso de extracción del aceite de oliva a partir de la aceituna.

Estos mismos investigadores, en otro trabajo de investigación titulado, “Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system” [20], propusieron un proceso integrado de membranas basado en la MF, la NF y la destilación osmótica (OD) para realizar la purificación y concentración de los polifenoles presentes en el mismo tipo de aguas residuales (OMW). El producto final es un concentrado enriquecido en polifenoles, con una concentración de 0.5 g/L, el cual, de acuerdo con los autores, es adecuado para su uso en la industria alimentaria y farmacéutica.

Claudio Russo, 2007, en su trabajo titulado, “A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)” [21], analizó en planta piloto la MF, la UF y la OI aplicadas a la recuperación de polifenoles a partir de las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceite de oliva. En este estudio realizó un análisis muy exhaustivo de la productividad, el ensuciamiento y la limpieza de las membranas con diferente umbral de corte molecular. En cuanto al nivel de ensuciamiento, la MF presenta un nivel muy crítico, debido al ensuciamiento severo y las dificultades en el proceso de limpieza. Las membranas de UF no presentan diferencias en la selectividad para el hidroxityrosol. En cambio la OI concentra todos los componentes con valores de rechazo que oscilan entre 96% y 99%.

T. Coskun et al., 2010, publicó el artículo científico, “Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes” [22]. En este trabajo se realizó la filtración por membranas de estos mismos efluentes (OMW) utilizando operaciones tales como: nanofiltración, osmosis inversa y ultrafiltración, considerando también la centrifugación como pre tratamiento previo. En particular, para las membranas de nanofiltración y osmosis inversa se analizaron los rendimientos de eliminación de DQO y la eficiencia de eliminación de la conductividad eléctrica. Las membranas de nanofiltración estudiadas, NP010 de la casa comercial Macrodyn Nadir, NP030 de la casa comercial Macrodyn Nadir y NF 270 de la casa comercial Dow Chemical, presentaron máximos rendimientos de eliminación de DQO a 10 bares de presión, los cuales fueron del 60.1%, 59.4% y 79.2%, respectivamente, mientras que para las membranas de ósmosis inversa XLE de la casa comercial Dow Chemical y BW30 de la misma casa comercial Dow Chemical, el rendimiento de eliminación de DQO fue del 96.3% y del 96.2%, respectivamente. Además, las eficiencias de eliminación de conductividad observadas a 25 bares fueron del 93.2% y 94.8% para las membranas XLE y BW30, respectivamente.

Estos trabajos son un importante antecedente en la investigación que será desarrollada y detallada en la presente memoria, puesto que, aunque se trate de aguas residuales de diferente naturaleza, el objetivo de los mismos es también la recuperación de polifenoles, para lo que la principal técnica de membranas empleada en los mismos es la nanofiltración, al igual que en el presente trabajo. Por lo tanto, se pueden

relacionar los resultados obtenidos en esta experimentación con los que se han publicado en bibliografía.

Para la elaboración de esta investigación se tomó como referencia el trabajo realizado por Carlos Carbonell Alcaina et al., 2016, titulado “Determination of fouling mechanisms in polymeric ultrafiltration membranes using residual brines from table olive storage wastewaters as feed” [23]. El objetivo principal de este trabajo era la recuperación de polifenoles a partir de las salmueras residuales del proceso de elaboración de aceitunas de mesa. En este estudio se utilizó la ultrafiltración (UF) para eliminar partículas en suspensión y macromoléculas de las salmueras residuales y para reducir el ensuciamiento de la membrana de NF que se utilizaría en una etapa posterior para recuperar los compuestos fenólicos a partir del permeado de dicha etapa de UF.

En este trabajo de investigación se analizó de manera específica la etapa de ultrafiltración de esta agua residual, la cual fue previamente filtrada utilizando un filtro de cartuchos de malla de poliéster de 60 μm . La membrana de ultrafiltración utilizada fue la membrana UP005 con MWCO de 5 KDa de la casa comercial Microdyn Nadir. El material de esta membrana es polietersulfona (PES). En este trabajo se consideran tres modelos matemáticos para predecir cómo se produce el ensuciamiento de la membrana. El mecanismo predominante fue la formación de torta, seguido del bloqueo de poros.

En la Tabla 2 se presenta la composición promedio del permeado de la esta etapa de ultrafiltración, la cual se ha tomado como referencia para la elaboración de las disoluciones modelo que se han empleado como alimentación en el presente trabajo.

Tabla 2. Características del permeado de la ultrafiltración de la salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa obtenido con la membrana UP005 en el trabajo de investigación realizado por Carlos Carbonell Alcaina et al. 2016. [23]

Parámetro	Valor medio	Desviación estándar
pH	4.0	± 0.2
Conductividad (mS/cm)	67.5	± 7.3
Color	0.15	± 0.09
Total de sólidos en suspensión (mg/L)	0	-
DQO disuelto (mg/L)	6877.62	± 803.9
Compuestos fenólicos (mg/L Tyrosol eq)	615.22	± 156.7

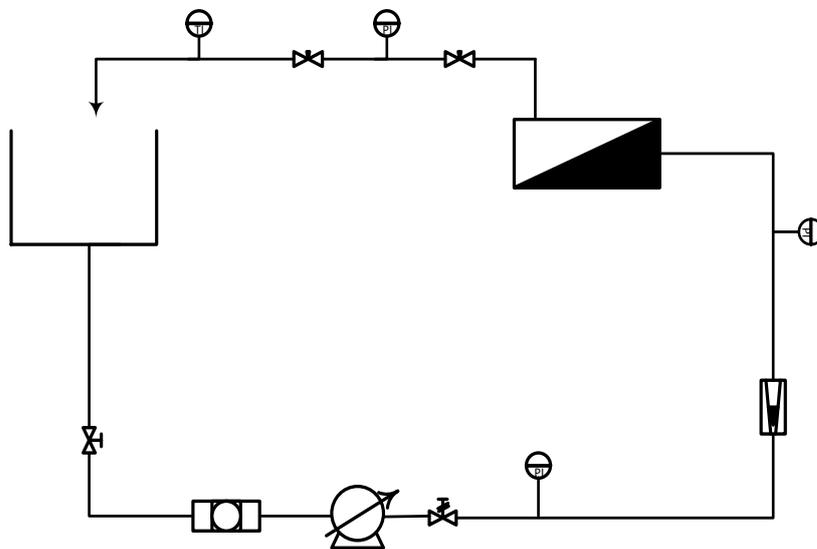
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Planta piloto de nanofiltración

5.1.1 Descripción de la planta piloto de nanofiltración

El desarrollo de la parte experimental se realizó en el laboratorio de medio ambiente perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia (España).

En la Figura 8 se presenta el diagrama de flujo de la planta piloto de nanofiltración utilizada en los ensayos con membranas.



IDENTIFICACIÓN

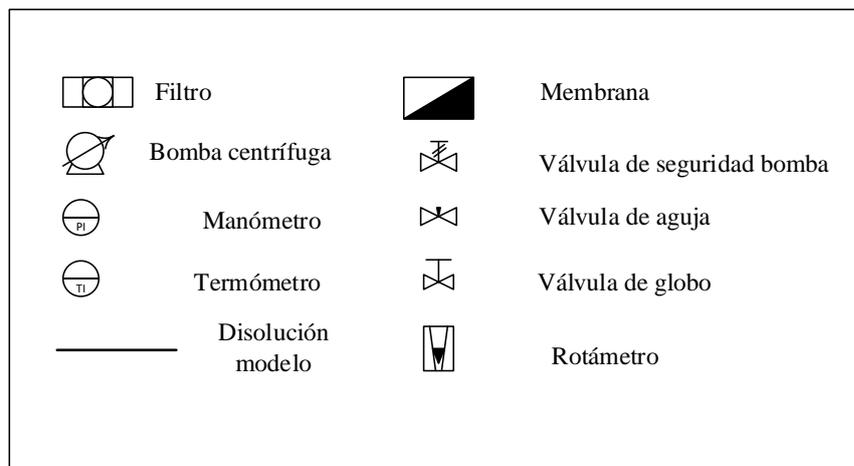


Figura 8. Diagrama de flujo de la planta piloto de nanofiltración

En la Figura 9 se aprecia una fotografía de la planta piloto tal como se encuentra dispuesta en el laboratorio de medio ambiente.

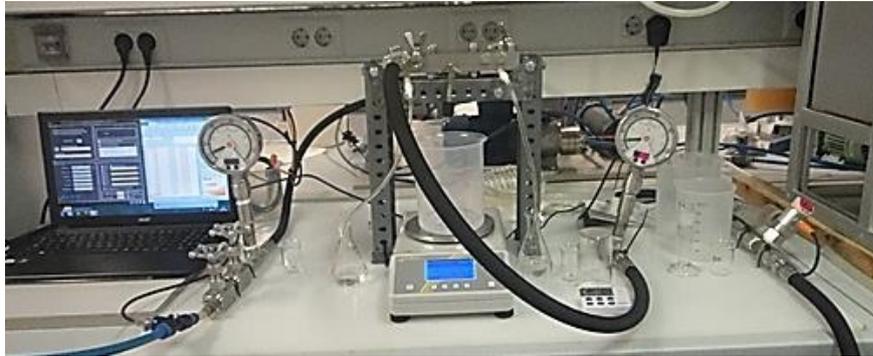


Figura 9. Imagen de la planta piloto de nanofiltración

Como se aprecia en las Figuras 8 y 9, la planta piloto consta de una serie de elementos que se encuentran dispuestos de una manera ordenada, según la función que desempeñan. Así, la planta piloto está constituida por un tanque de alimentación con capacidad aproximada de 9 litros donde se coloca el alimento, en este caso, las diferentes disoluciones modelo a tratar. En la salida del tanque hay una válvula de globo con la que se regula el caudal de operación. Es importante destacar que a la disolución a tratar debe mantenerse a temperatura constante durante todo el tiempo de ensayo. Para ello se utiliza un serpentín, que actuará como refrigerante y evitará el aumento de temperatura.

A continuación, la alimentación pasa por un filtro de seguridad (filtro de cartucho de 1 pulgada de diámetro), que retiene las partículas de mayor tamaño, las cuales podrían dañar tanto la bomba como la membrana. Seguidamente, el fluido a tratar entra en la bomba de impulsión, la cual proporciona la presión de operación que requiere el sistema. La bomba está protegida por una válvula de seguridad y dispone de un manómetro para conocer la presión de la disolución a la salida de la bomba.

Inmediatamente a la salida de la bomba, el líquido continúa su camino hacia el módulo de membrana, pero antes de entrar en él el fluido se encuentra con un caudalímetro digital, el cual indica el caudal de entrada al módulo de membrana.

El módulo de membrana es plano y está formado por dos placas metálicas entre las que se encuentra dispuesto un recorte de membrana de nanofiltración de área de 0.0072 m^2 . La disolución entra en contacto con la membrana y, mediante la fuerza impulsora

que ejerce la bomba, el fluido que atraviesa la membrana (permeado), abandona el módulo hacia el exterior y se recoge en un vaso de precipitados ubicado sobre una balanza analítica Kern, modelo PKP conectada a un ordenador y que registra los datos relativos a la masa del permeado recogida cada 15 segundos. El volumen de disolución que no atraviesa la membrana (rechazo), abandona el módulo de membrana y es devuelto al tanque de alimentación pasando por un sensor de temperatura, el cual mide la temperatura de la disolución que sale del módulo. El modo de operación es a recirculación constante, es decir, se recirculan durante todo el tiempo que dura el ensayo tanto la corriente de permeado como la de rechazo.

Cabe destacar que tanto a la entrada (alimento) como a la salida (rechazo) del módulo de membrana existen manómetros. El valor medio de la presión de los manómetros indica la presión real de operación del módulo, que se conoce como presión transmembranal (TMP).

Los valores de presión a la entrada y salida, la temperatura del sistema, así como la medida del caudal y el accionamiento de la planta son regulados por medio de un sistema automático y visualizados desde un panel de control. Desde el panel de control se ajusta también la velocidad tangencial a la que trabajará el sistema. La planta piloto está diseñada para trabajar hasta una presión máxima de 20 bar. Si la presión fuera superior a este valor, el sistema deja de funcionar automáticamente por motivos de seguridad.

En la Figura 10 se aprecia una fotografía con la información que proporciona el panel de control de la planta de nanofiltración.

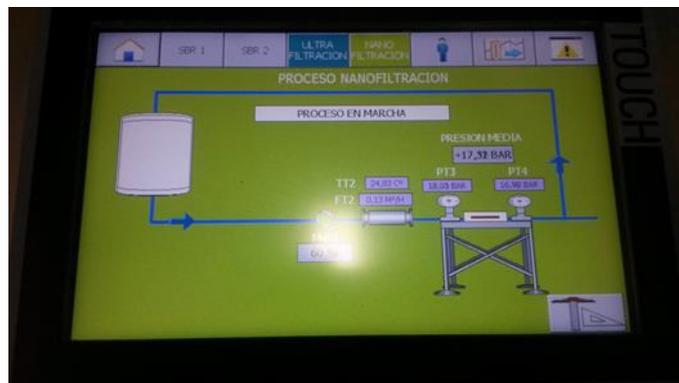


Figura 10. Imagen del panel de control de la planta piloto

5.1.2 Puesta a punto de la planta piloto de nanofiltración

Descritos los elementos que constituyen la planta piloto, es importante conocer el protocolo de puesta a punto la misma.

En primer lugar, se introduce un volumen de 8 litros de la disolución modelo a estudiar en el tanque de alimentación. A continuación, se debe comprobar que tanto la válvula de globo correspondiente al tanque de alimentación como la válvula de aguja del manómetro estén completamente abiertas. Esto es muy importante para evitar problemas posteriores con la bomba. Una vez revisadas las válvulas, se procede a observar detenidamente todo el sistema revisando que no haya ninguna novedad.

A continuación, mediante el panel de control de la planta se procede a establecer el valor de la velocidad tangencial. Este es el único parámetro que se puede regular desde el panel de control. La presión, que es otro parámetro de operación, se regula manualmente desde la válvula ubicada a la salida del módulo de membrana.

Una vez establecidas las variables operativas se acciona el sistema. Debido a que la válvula de aguja se encuentra completamente abierta, la presión transmembranal (TMP) que marca el sistema es cero. Seguidamente se empieza a cerrar la válvula de aguja de manera progresiva hasta obtener la presión requerida.

Es importante controlar tanto la presión como la temperatura. En el caso de incrementarse la temperatura se encenderá el sistema de refrigeración.

Cabe comentar que, cada vez que un ensayo finaliza, debe aplicarse un protocolo de parada el cual es inverso al protocolo de puesta a punto. Así, en primer lugar se abre completamente la válvula de aguja para que la presión sea nula y, posteriormente, se apaga el sistema en el panel de control.

5.2 Preparación de las disoluciones modelo

El estudio de la recuperación de compuestos fenólicos empleando membranas de nanofiltración, se aplicó a tres tipos de disolución modelo que simulan, de forma cada vez más compleja, las características del permeado de la UF (en condiciones óptimas de operación) de una salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa. Esta etapa de UF ha sido estudiada por Carlos Carbonell Alcaina et al. 2016, como se ha indicado en apartado 4 del presente trabajo. De este modo se ha tomado como referencia

para preparar las disoluciones modelo la composición de dicho permeado que se muestra en la Tabla 1 del apartado de antecedentes.

Las aguas alimento simuladas tienen las siguientes características:

- **Agua simulada Tipo I: tirosol**

Esta agua simulada tiene una concentración de tirosol de 600 ppm y un pH=4.

- **Agua simulada Tipo II: tirosol y sal**

Además de la concentración tirosol de 600 ppm y del pH=4, también se ha añadido sal (cloruro sódico). La conductividad de la disolución se ha ajustado a 80 mS/cm.

- **Agua simulada Tipo III: tirosol, sal y materia orgánica**

Al agua simulada Tipo II se le agregó materia orgánica (ácido láctico) para dar como resultado el agua simulada Tipo III. Tiene todas las características descritas anteriormente, además de la presencia de ácido láctico, que es el componente orgánico principal del permeado de la UF y el responsable de la acidez del agua residual. La concentración de ácido láctico que se ha seleccionado es de 5.5 g/L, teniendo en cuenta la concentración habitual de dicho ácido en las salmueras residuales del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa.

Tanto para disolución modelo Tipo I como la disolución modelo Tipo II, se ajusta el pH mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl) hasta alcanzar el pH deseado.

El volumen a preparar de disolución modelo está comprendido entre 6-8 litros. Las tres disoluciones simuladas se han preparado en el laboratorio de medio ambiente del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear.

En la Figura 11 se muestra el tanque de almacenamiento de la muestra. Como se puede observar, éste se encuentra protegido de la luz para evitar la degradación del tirosol.



Figura 11. Tanque donde se almacena la disolución alimento

5.3. Membranas de nanofiltración

El estudio de la recuperación de polifenoles se hizo con tres membranas de nanofiltración: NF 270, NF 245, NF 90, de la casa comercial DOW Chemical. En las Tablas 3, 4 y 5 se exponen las características más importantes de cada una de estas membranas. Para los ensayos emplearon recortes de las membranas de 0.0072 m^2 de área efectiva, los cuales se instalaron en el módulo de membranas anteriormente descrito.

Tabla 3. Especificaciones de la membrana NF 270

Casa comercial	DOW Chemical
Material de la membrana	Poliamida compuesta de capa fina
Densidad de flujo de permeado ^a	18518.1 L/hm^2
Rechazo de sales ^b	>97.0
Presión máxima	41 bar
Tolerancia al cloro	$<0.1 \text{ ppm}$
Temperatura máxima	45°C
Rango de pH operativo	2-11

a. Disolución alimento de MgSO_4 a 2000 ppm a 25°C y recuperación del 15%

b. Rechazo a la sal MgSO_4 a 2000 ppm a 25°C y recuperación del 15%

Tabla 4. Especificaciones de la membrana NF 245

Casa comercial	DOW Chemical
Material de la membrana	Poliamida compuesta de capa fina
Densidad de flujo de permeado ^a	39351.4 L/hm ²
Presión máxima	54.8 bar
Tolerancia al cloro	No detectable
Temperatura máxima	50°C
Rango de pH operativo	2-11

a. Disolución alimento MgSO₄ a 2000 ppm a 25°C y recuperación del 15%

Tabla 5. Especificaciones de la membrana NF 90

Casa comercial	DOW Chemical
Material de la membrana	Poliamida compuesta de capa fina
Densidad de flujo de permeado ^a	15045.8 L/hm ²
Rechazo de sales ^b	>97.0
Presión máxima	41 bar
Tolerancia al cloro	<0.1 ppm
Temperatura máxima	45°C
Rango de pH operativo	2-11

a. Disolución alimento de MgSO₄ a 2000 ppm a 25°C y recuperación del 15%

b. Rechazo a la sal MgSO₄ a 2000 ppm a 25°C y recuperación del 15%

5.4 Procedimientos analíticos

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

- **pH y conductividad**

La medición de la conductividad y del pH se realizó mediante el uso de los equipos de medición de pH GLP 21+ y de conductividad GLP 31+, ambos de Crison, los cuales tienen una precisión de ± 0.01 unidades de pH y ± 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Es necesario comprobar antes de realizar las medidas si se requiere la calibración de los aparatos y, en caso afirmativo, se realiza.

Es muy importante la medición tanto del pH como la conductividad para ver la estabilidad de la disolución alimento y observar el rechazo a las sales que produce la membrana.

En la Figura 12 se muestra la imagen de los equipos utilizados para realizar las medidas de pH y conductividad tanto de la disolución alimento como de la del permeado.

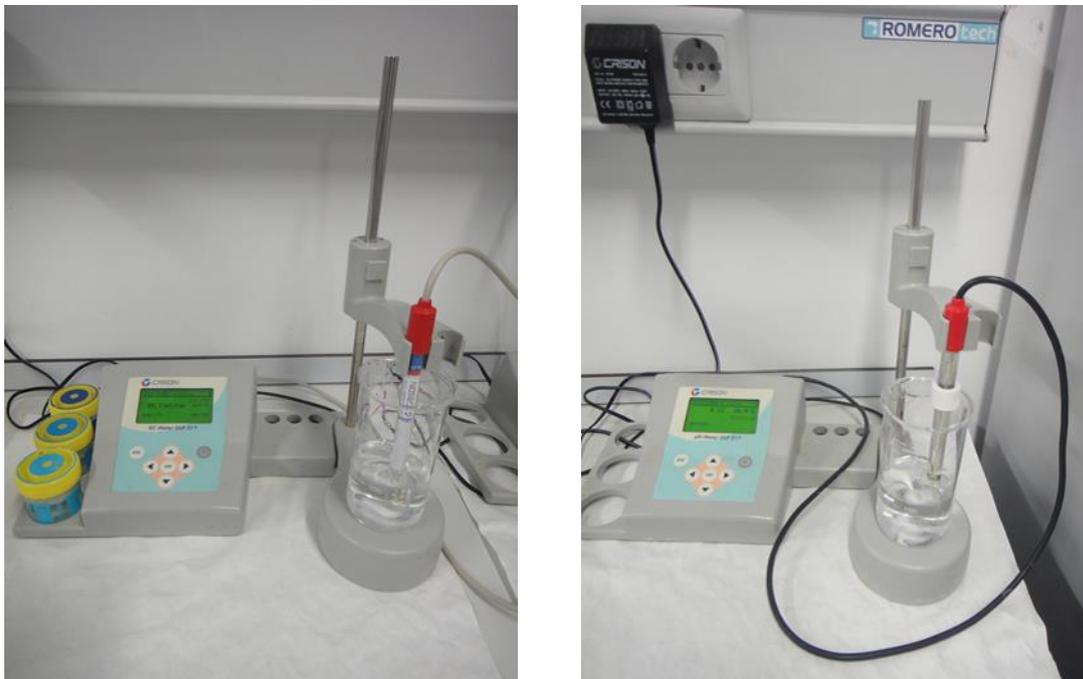


Figura 12. Conductímetro y pH-metro

- **Concentración de polifenoles**

Para determinar la concentración total de compuestos fenólicos se utilizó el método Folin Ciocalteu (FC). Para ello, se utilizó el reactivo de Folin Ciocalteu (FCR) de la casa comercial VWR.

Para cada análisis se preparó un blanco y se midió la muestra por duplicado. El procedimiento para realizar este ensayo se detalla a continuación:

- En un matraz aforado de 25 mL se introducen 0.2 mL de la muestra a analizar más 6.8 mL de agua destilada y 0.5 mL del reactivo de Folin. El blanco se prepara igual pero sin añadir la muestra.
- Posteriormente se agita durante tres minutos.
- A continuación, se añade 1 mL de carbonato de sodio al 20% en peso.
- Finalmente, se deja en reposo durante una hora en un sitio oscuro.
- Transcurrido el tiempo de una hora se mide la absorbancia a 765 nm de longitud de onda en el espectrofotómetro de Hach Lange modelo DR 6000.

- Con el resultado obtenido en el espectrofotómetro y la recta de calibrado elaborada con disoluciones de diferente concentración de tirosol se determinan los fenoles totales expresados como miligramos de tirosol por litro. [24]

El método FC es una técnica analítica con buena reproducibilidad para la determinación de polifenoles totales en materiales biológicos. Para ello es fundamental el uso del reactivo FCR, el cual contiene principalmente molibdeno en forma de Mo^{+6} .

La presencia de compuestos fenólicos se determina en base a la reducción de Mo^{+6} a Mo^{+5} , que es azul y se puede medir ópticamente a 730 nm. La mezcla de compuestos fenólicos y el reactivo FCR es estable en ácidos, pero inestable en una disolución alcalina. Por lo tanto, se utiliza carbonato de sodio (Na_2CO_3) para proporcionar un ambiente alcalino, el cual es fundamental para la reacción.

El método FC depende de la oxidación selectiva de sustancias semejantes, fácilmente oxidables, que contribuyen al contenido total aparente de fenoles. Aunque el método FC produce resultados predecibles para una amplia gama de compuestos fenólicos, estos resultados pueden ser afectados por otras moléculas no fenólicas. El método FC disminuye su validez por la presencia de una serie de sustancias que interfieren, tales como azúcares, aminas aromáticas, dióxido de azufre o ácido ascórbico [25].

- **Demanda química de oxígeno, DQO**

El ensayo para determinar la demanda química de oxígeno (DQO) es de gran importancia, pues permite evaluar la cantidad de oxígeno equivalente necesario para oxidar las sustancias presentes en una determinada agua residual. Es un indicador de medida del grado de contaminación y está expresado en mg de oxígeno por litro ($\text{mg O}_2/\text{L}$). La medida de la DQO muestra la cantidad de materia biodegradable que presenta una muestra a analizar.

El fundamento del método de medida de la DQO es que las sustancias oxidables reaccionan con una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador. Los cloruros se enmascaran con sulfato de mercurio (HgSO_4). Se evalúa la coloración verde del Cr^{3+} midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm.

Para la determinación de la DQO se utilizaron los kits LCK 114 de la marca Hach Lange. El procedimiento de preparación de la muestra es el siguiente:

- Se agita el kit de medida para que el sedimento esté en suspensión.
- Se añade al kit un volumen de 2.0 mL de muestra a analizar con el respectivo cuidado.
- Se cierra el recipiente bien y posteriormente se agita.
- El kit preparado se introduce en un termoreactor por un tiempo de 2 horas a 148°C.
- Una vez finalizado el tiempo, el kit se extrae del termoreactor, se agita y se deja en reposo para que se atempere.
- Cuando el kit esté a temperatura ambiente se procede a medir el valor de DQO en el espectrofotómetro de la casa comercial Hach Lange, modelo DR 6000, valor que será registrado automáticamente.

5.5. Ensayos de nanofiltración

5.5.1 Acondicionamiento y caracterización de las membranas de NF

En general, las membranas requieren de un acondicionamiento y de unos ensayos preliminares antes de trabajar con las aguas “problema”, en este caso, las disoluciones modelo.

- **Eliminación del conservante**

Antes de colocar la membrana en el módulo es necesario lavarla con agua osmotizada para eliminar cualquier clase de impureza y, principalmente, para retirar la capa del producto que actúa como conservante. Esta recomendación viene dada por parte del fabricante.

Posteriormente se deja la membrana en reposo, sumergida en agua osmotizada durante 24 horas. De esta manera se garantiza una adecuada hidratación y eliminación de partículas indeseables.

- **Compactación de la membrana**

Una vez instalada la membrana en el módulo se realizó el primer ensayo con ésta, la compactación. Para ello, todo el sistema trabajó a una presión superior a la máxima presión operativa con la que se ejecutarán los ensayos.

Durante un tiempo aproximado de 4 horas se compactó la membrana a una presión constante de 18 bar y velocidad tangencial de 1.0 m/s, utilizando agua osmotizada como fluido de trabajo.

El objetivo principal de la compactación es adaptar la membrana a condiciones extremas de trabajo, además de evitar futuras variaciones en la configuración de la membrana.

- **Permeabilidad al agua**

De igual manera que en la compactación de la membrana, en el ensayo de permeabilidad al agua se utiliza agua osmotizada como fluido de trabajo y a una velocidad tangencial de 1.0 m/s.

Hay que tener en cuenta que desde el panel de control sólo se puede establecer caudal en unidades de m³/h. Por tanto, a partir de la velocidad tangencial deseada, se puede calcular el caudal que le corresponde. A partir de las dimensiones del recorte de membrana y del espesor del canal de alimentación se calcula el caudal que corresponde a cada una de las velocidades tangenciales que se van a considerar.

Se estima que el recorte de membrana de nanofiltración tiene las siguientes dimensiones: largo: 18 cm; ancho: 4 cm y que el canal de alimentación tiene un espesor de 0.1 cm.

A partir de estos datos se calcula el área de la sección transversal al flujo de alimentación del siguiente modo:

$$\text{Área de sección} = \text{Ancho} \times \text{Espesor} \quad (8)$$

$$\text{Área de sección} = 4 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$$

$$\text{Área de sección} = 0.4 \text{ cm}^2$$

Sabiendo que las velocidades tangenciales a las que se va a trabajar en este trabajo son: 0.5, 1.0, 1.5 m/s, se calcular el caudal a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Caudal} = \text{Velocidad tangencial} \times \text{Área de sección} \quad (9)$$

De este modo, los caudales correspondientes a cada velocidad tangencial que serán ingresados en el panel de control serán los siguientes:

$$0.5 \text{ m/s} \rightarrow 0.07 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$1.0 \text{ m/s} \rightarrow 0.14 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$1.5 \text{ m/s} \rightarrow 0.21 \text{ m}^3/\text{h}$$

En el ensayo de permeabilidad se operó a cuatro presiones: 5 bar, 10 bar, 14 bar, 18 bar. Empezando por la presión más baja de operación durante 1 hora se mide la densidad de flujo de permeado de manera continua, es decir, finalizada la operación a una presión se establece la siguiente presión con la ayuda de la válvula de aguja, hasta culminar con todas las presiones de trabajo fijadas. Durante todo este ensayo se controla la temperatura del sistema con ayuda del serpentín para que no supere los 25 °C.

A partir de las masas de permeado medidas en la balanza se calcula la densidad de flujo de permeado.

La densidad de flujo de permeado se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$J_V = \frac{Q}{A} \quad (10)$$

Dónde:

Q: Caudal de permeado [L/h]

A: Área de membrana [m²]

La permeabilidad de la membrana, por definición, es la densidad de flujo de permeado entre la presión de trabajo, de acuerdo a la ecuación:

$$L_P = \frac{J_V}{\Delta P} \quad (11)$$

Dónde:

ΔP : Presión transmembranal [bar]

Para cada peso registrado por la balanza analítica se procede a calcular la permeabilidad. La permeabilidad es la pendiente de la ecuación de Darcy (12) que es una ecuación lineal:

$$J_V = L_P \Delta P \quad (12)$$

Gráficamente se puede obtener el valor de L_P al representar J_V frente a ΔP , correspondiendo al valor de la pendiente de la recta de ajuste.

5.5.2 Ensayos con disoluciones modelo: diseño de experimentos para las membranas de nanofiltración

Para cada una de las membranas se han ensayado las tres disoluciones modelo y, para cada disolución modelo, se han probado diferentes condiciones de operación. La planta piloto trabajó a tres velocidades tangenciales, las cuales fueron: 0.5 m/s, 1.0 m/s y 1.5 m/s. Además, para cada velocidad tangencial, se aplicaron tres presiones transmembranales de 5, 10 y 15 bar. La duración de cada ensayo fue de una hora y se operó en todos los casos a 25°C.

En la Tabla 6 se recoge el diseño de experimentos para las membranas de nanofiltración.

Cabe destacar que se tomaron muestras tanto del alimento al finalizar cada ensayo. Las muestras de permeado se tomaron cada 20 minutos en tres intervalos de tiempo (20 min, 40 min y 60 min). Todas las muestras fueron caracterizadas utilizando los procedimientos analíticos que se recogen en el apartado 5.4. A todas las muestras de permeado obtenidas en los diferentes intervalos de tiempo se les determinó la concentración de polifenoles. Además, a la muestra recogida en el tiempo de 60 min se le realizó la medida de pH, conductividad y DQO. La misma caracterización que a esta última muestra se realizó con el alimento.

Para la determinación del rechazo a los compuestos fenólicos se realizó, para cada presión tres tomas de muestras (una muestra cada 20 minutos de ensayo, como se ha

comentado), en las cuales se recoge una muestra por duplicado en viales de 5 mL de capacidad.

Tabla 6. Diseño de experimentos para las membranas de NF empleando disoluciones modelo

NF 270			NF 245			NF 90				
Disolución modelo	Velocidad Tangencial (m/s)	ΔP (bar)	Disolución modelo	Velocidad Tangencial (m/s)	ΔP (bar)	Disolución modelo	Velocidad Tangencial (m/s)	ΔP (bar)		
Tipo I: Tirosol	0.5	5	Tipo I: Tirosol	0.5	5	Tipo I: Tirosol	0.5	5		
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.0	5		1.0	5		1.0	5	1.0	5
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.5	5		1.5	5		1.5	5	1.5	5
		10			10			10		
		15			15			15		
Tipo II: Tirosol y sal	0.5	5	Tipo II: Tirosol y sal	0.5	5	Tipo II: Tirosol y sal	0.5	5		
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.0	5		1.0	5		1.0	5	1.0	5
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.5	5		1.5	5		1.5	5	1.5	5
		10			10			10		
		15			15			15		
Tipo III: Tirosol, sal y materia orgánica	0.5	5	Tipo III: Tirosol, sal y materia orgánica	0.5	5	Tipo III: Tirosol, sal y materia orgánica	0.5	5		
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.0	5		1.0	5		1.0	5	1.0	5
		10			10			10		
		15			15			15		
	1.5	5		1.5	5		1.5	5	1.5	5
		10			10			10		
		15			15			15		

Éstos viales son almacenados para posteriormente realizar las mediciones de la concentración de compuestos fenólicos a partir de la que se determinará la calidad y rendimiento de recuperación de los mismos. Es decir, durante el ensayo, a cada presión determinada se recogen en total, por duplicado, tres muestras de permeado, una del

alimento antes de la puesta en marcha la planta piloto y una muestra del rechazo final, lo que da lugar a un total de 5 muestras.

Para calcular el porcentaje de rechazo de la membrana a los diferentes compuestos (polifenoles, DQO y sal), se realiza de la siguiente manera.

$$\%R = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (13)$$

Para calcular el rechazo a la sal se aplica la ecuación (13), pero en lugar de poner los valores de concentración, se calcula a partir de las conductividades tanto del alimento como del permeado.

5.5.3 Limpieza de las membranas

Al finalizar cada uno de los ensayos, se procedió a limpiar la membrana. El protocolo seguido fue:

- *Aclarado con agua de red:* por todo el sistema de la planta piloto se hace circular agua de red durante un tiempo de 10 minutos. Se realiza sin recirculación. El objetivo de esta etapa es eliminar los restos de agua simulada que puedan quedar en el sistema, así como eliminar la suciedad más débilmente depositada sobre la superficie de la membrana (ensuciamiento reversible).
- *Limpieza con el detergente comercial P3 Ultrasil 115:* después del aclarado con el agua de red, se utilizó este el detergente *P3 Ultrasil 115* (Ecolab, Hispano-Portuguesa S.A.) fuertemente alcalino para eliminar la suciedad incrustada en los poros de la membrana. El *P3 Ultrasil 115* está constituido por un 25-30% de hidróxido de sodio (NaOH) y un 5-10% de etilendiaminotetraacetato. Se dosificó al tanque de alimentación (6L) el *P3 Ultrasil 115* hasta alcanzar un pH aproximado de 12. La disolución de limpieza se calentó hasta 38°C con una resistencia para favorecer el proceso de limpieza con este detergente. Durante el proceso de limpieza, que duró 1 hora, la corriente de rechazo se recirculó de forma continua al tanque de alimentación. La presión de operación fue nula.
- *Aclarado final:* una vez realizada la limpieza de la membrana se procede a realizar el aclarado de la misma. El aclarado final constó de las siguientes etapas:

- *Aclarado con agua de red:* durante un período de tiempo de 10 minutos se hace pasar agua de red sin recircular por el sistema. Con esto se eliminan los restos de detergente contenidos en la planta. Cabe destacar que la presión de operación es también nula.
- *Aclarado con agua osmotizada:* de igual manera, sin presión y sin recirculación, se hace pasar agua osmotizada por toda la planta piloto durante 5 minutos aproximadamente.
- *Aclarado final con agua osmotizada:* a 1 bar de presión, por un tiempo de 30 minutos y con recirculación del rechazo se hace circular el fluido por todo el sistema. El objetivo principal de esta etapa es limpiar el circuito del permeado, de esta manera se elimina cualquier remanente que pudiese haber quedado tanto de la operación de limpieza con detergente como del aclarado con agua de red.

Cada una de estas etapas se realizó a una velocidad tangencial de 1.0 m/s, mientras que los diferentes aclarados se efectuaron a una temperatura de 25°C.

Previamente, antes de la utilización de P3 Ultrasil 115, se probó un álcali, NaOH a pH: 11 utilizando el mismo protocolo de limpieza descrito para el P3 Ultrasil 115, pero con este agente sólo se realizó una limpieza para la membrana NF 270 a la velocidad tangencial de 1.0 m/s, porque para las otras condiciones de operación no se alcanzó el porcentaje de recuperación planteado como objetivo para el ensayo de limpieza. La elección del P3 Ultrasil como agente de limpieza está justificado en el apartado 6.4.3 de este trabajo.

- **Determinación de la permeabilidad final (posterior al aclarado)**

Por un período de tiempo de 1 hora, a 10 bar de presión se llevó a cabo el ensayo para determinar la permeabilidad al agua de la membrana. El ensayo se realizó a una velocidad tangencial de 1.0 m/s y a una temperatura de 25°C. El objetivo de este ensayo es establecer si la limpieza de la membrana cumplió su propósito, es decir, si tras la limpieza, la permeabilidad final es igual a la permeabilidad inicial (se permite como máximo una desviación del 10% respecto al valor inicial). En caso de no cumplirse este criterio se deberá repetir la limpieza hasta conseguir que la permeabilidad final sea igual o superior al 90% de la inicial.

El grado de recuperación de la permeabilidad de la membrana se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Permeabilidad después de limpieza}}{\text{Permeabilidad inicial}} \times 100\% \quad (14)$$

En la Figura 13 se resume el proceso general de ensayo con las disoluciones modelo y la limpieza de las membranas.

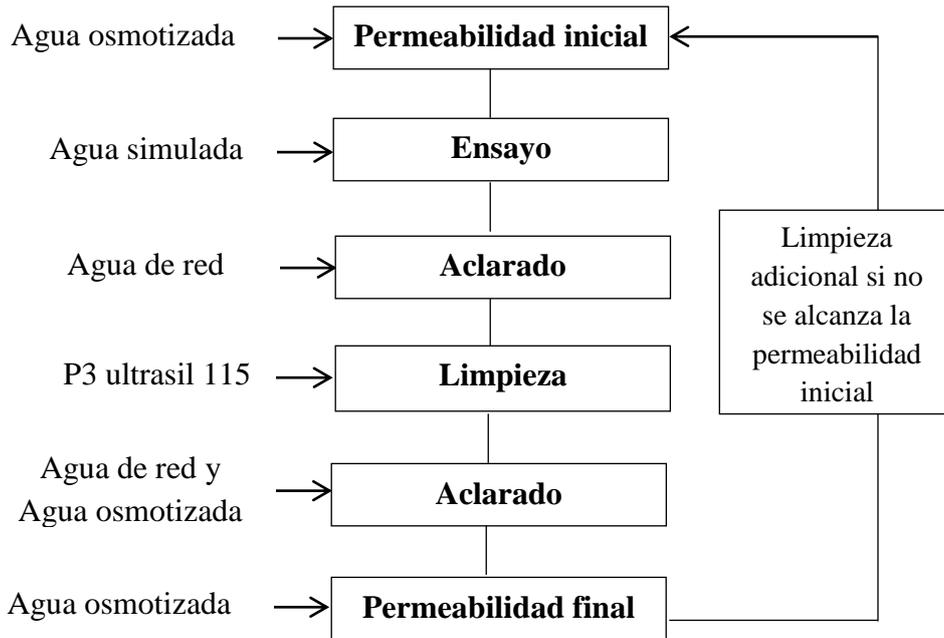


Figura 13. Proceso general seguido en los ensayos con las membranas de nanofiltración

5.5.4 Ajuste del modelo de Kedem-Spiegler a los resultados experimentales

Se aplicó el modelo de Kedem-Spiegler para predecir los rechazos al tirosol tanto para la membrana NF 270 como para la NF 245 y la NF 90. Para ello se siguió el procedimiento descrito en el trabajo realizado por Cuartas Uribe et al., 2007 [10]. Teniendo en cuenta la definición de rechazo y las ecuaciones del modelo KSM descritas en el apartado 3.8.1, el rechazo se puede expresar en función del coeficiente de reflexión, del coeficiente de permeabilidad del soluto y de la densidad de flujo de permeado por medio de la ecuación siguiente:

$$R_{\text{modelo}} = 1 - \frac{1-\sigma}{1-\sigma e^{-\frac{-(1-\sigma)jV}{Ls}}} \quad (15)$$

Dónde R_{modelo} es el rechazo predicho por el modelo de Kedem Spiegler.

Además, se puede tener en cuenta el efecto de la concentración por polarización que hace que la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana sea superior a la concentración en el seno de la disolución. De acuerdo a lo que se explicó en el apartado 3.7.1, el modelo de Kedem Spiegler se puede acoplar a la teoría de capa límite.

De esta forma, combinando la teoría de capa límite con la ecuación que predice la densidad de flujo de soluto del modelo de Kedem Spiegler, se obtiene la siguiente ecuación que permite estimar el rechazo al soluto:

$$R_{\text{modelo}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\sigma}{1-\sigma} \left[e^{-\frac{J_v}{k}} - e^{-\frac{(1-\sigma)J_v}{L_s} - \frac{J_v}{k}} \right]} \quad (16)$$

Para realizar la predicción de los rechazos mediante el modelo de Kedem Spiegler tanto sin considerar la concentración por polarización como considerándola se utilizó el programa informático Microsoft Excel con su herramienta Solver. Se estimaron de este modo, por medio de las ecuaciones (15) y (16) tanto los parámetros L_s y σ como también k , según el caso, mediante un procedimiento de ajuste no lineal ligado a un algoritmo de mínimos cuadrados para R y J_v obtenidos de cada velocidad tangencial. Los datos experimentales fueron ajustados tanto a la ecuación (15) como a la (16).

Para calcular el coeficiente de transferencia de materia, k , se debería realizar aplicando correlaciones matemáticas que tienen en cuenta los números adimensionales de Sherwood, de Reynolds y de Schmidt. Pero, debido a que el valor del coeficiente de difusión para la sustancia problema, tirosol, no se ha encontrado en la bibliografía y tampoco se dispone de la información necesaria para estimarlo mediante ecuaciones empíricas como la de Wilke-Chang, puesto que no se conoce el volumen molar del tirosol, no se pudo calcular k mediante correlaciones matemáticas. Por ello, se calculó k con las ecuaciones modelo descritas anteriormente (ecuación 16).

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 Ensayos de compactación de las membranas

Después de haber explicado en el apartado 5.5.1 el procedimiento de compactación de las membranas, se indican en este apartado los resultados de la densidad de flujo de permeado en función del tiempo a la presión transmembranal de 18 bar para cada una de las membranas analizadas.

- **Membrana NF 270**

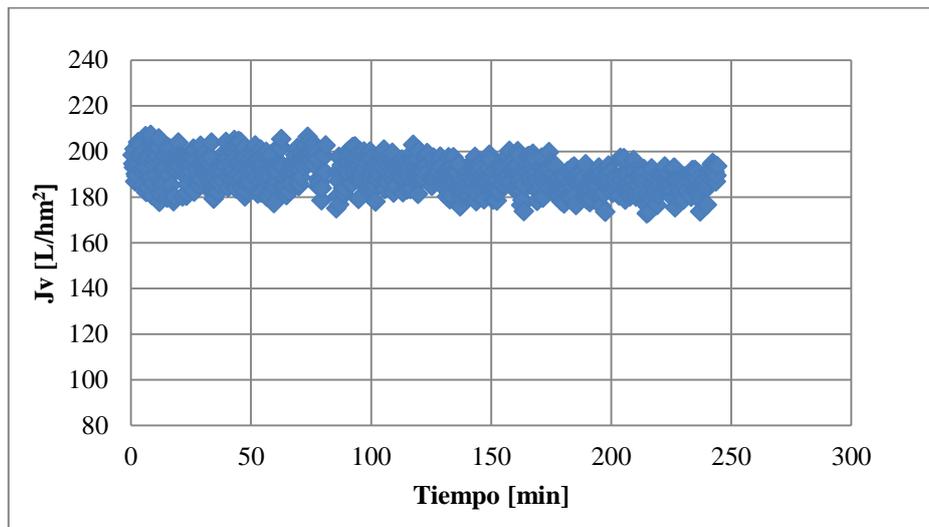


Figura 14. Compactación de la membrana NF 270

En la Figura 14 se aprecia que la densidad de flujo de permeado desciende ligeramente con el tiempo, desde los 200 hasta los 180 L/hm². Esta membrana presenta una excelente compactación puesto que se alcanzó el valor estacionario de la densidad de flujo de permeado en tan solo 180 minutos. Debido al tamaño de poro que tiene esta membrana, es la que presenta mayor flujo de permeado con respecto a las demás membranas analizadas en este trabajo.

- **Membrana NF 245**

En la Figura 15 se aprecia una disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto a la membrana NF 270, pero dicha densidad de flujo de permeado muestra un comportamiento constante con respecto al tiempo, por lo que se puede afirmar que esta membrana se compactó de manera adecuada.

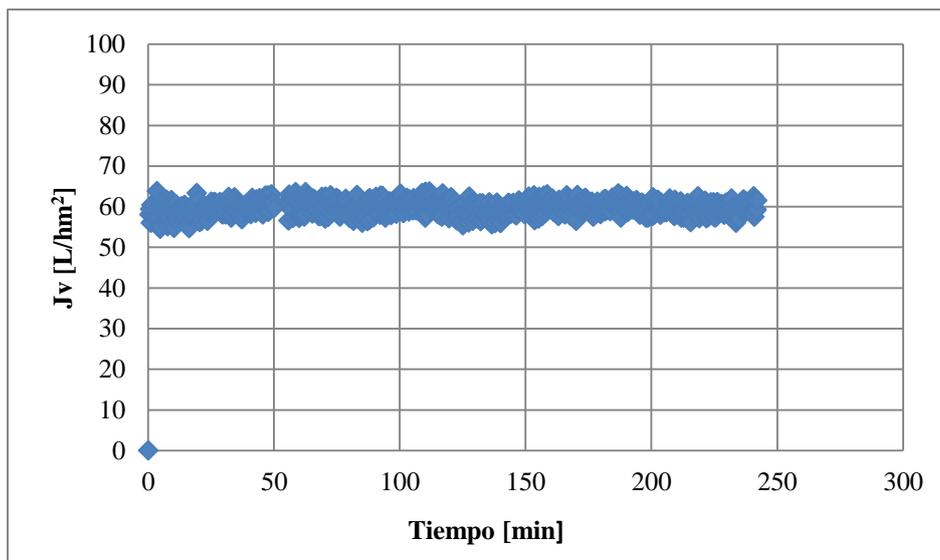


Figura 15. Compactación de la membrana NF 245

- **Membrana NF 90**

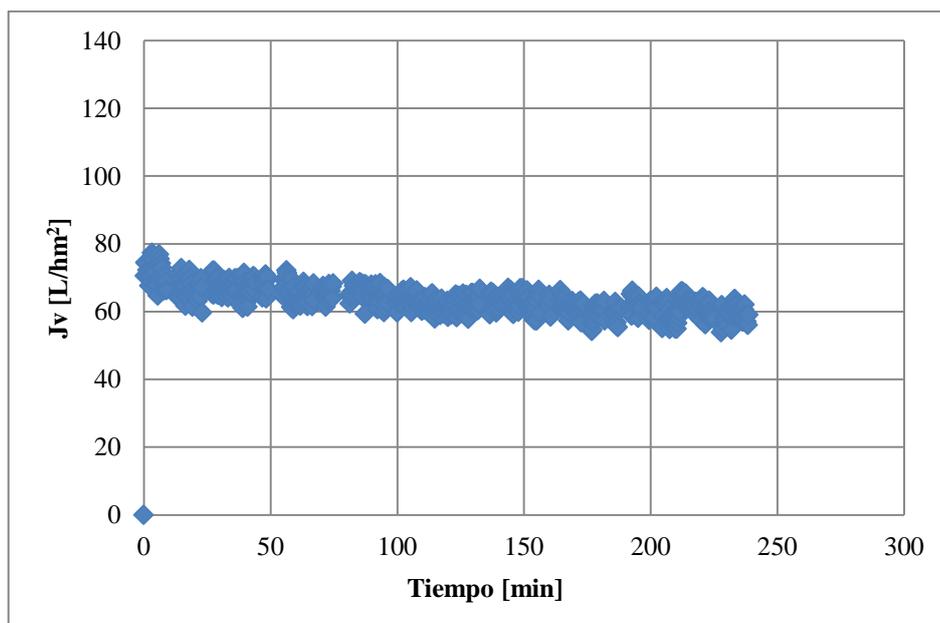


Figura 16. Compactación de la membrana NF 90

La membrana NF 90, debido a que es una membrana más cerrada en su tamaño de poro, necesitó más tiempo para lograr su compactación y que la densidad de flujo de permeado, alcanzase el estado estacionario. Al comienzo de la compactación se puede apreciar una densidad de flujo de permeado elevada, del orden de los 80 L/hm², pero con el paso del tiempo la densidad de flujo alcanza su valor estacionario de 60 L/hm².

La membrana NF 90 muestra un valor de la densidad de flujo de permeado a 18 bares similar a la membrana NF 245, pero con la diferencia que a la NF 90 le cuesta un poco más de tiempo alcanzar el flujo estacionario.

6.2 Ensayos de permeabilidad al agua osmotizada

El ensayo de permeabilidad al agua para cada una de las tres membranas estudiadas se realizó a 4 presiones de trabajo, tal como se describe en el apartado 5.5.1. En este apartado se muestran los resultados para las tres membranas consideradas.

Para calcular el valor de la permeabilidad al agua se representa la densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal, como se indicó en el apartado 5.5.1. La permeabilidad al agua corresponde a la pendiente de la recta que se muestra en la Figura 17.

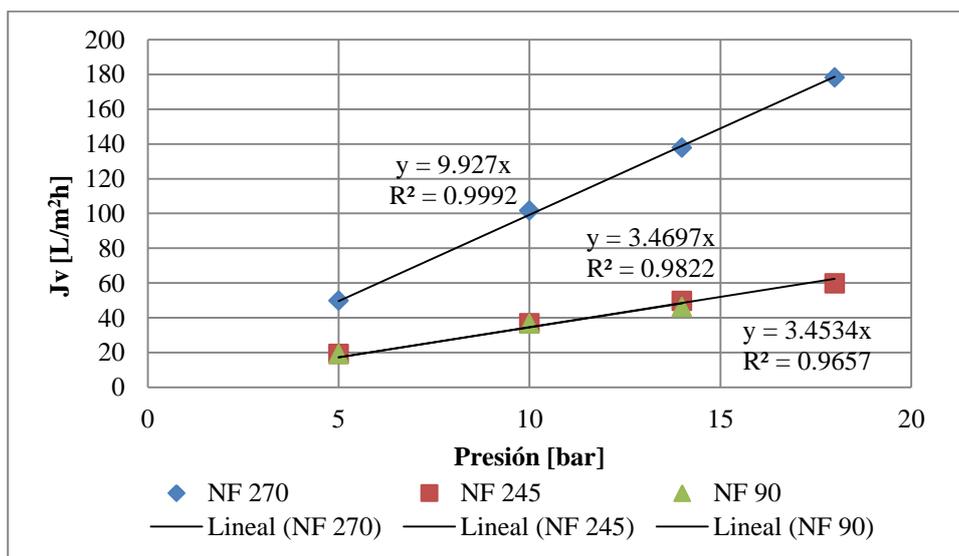


Figura 17. Permeabilidad al agua osmotizada para las tres membranas ensayadas

En la Tabla 7 se aprecia de manera resumida los distintos valores de L_p (coeficiente de permeabilidad) obtenidos para cada membrana.

La membrana NF 270 presenta el tamaño de poro más grande con respecto a las otras dos membranas analizadas por tanto el flujo que habrá a través de ella será mayor. Debido a esto el coeficiente de permeabilidad al agua es mayor. La regresión lineal tiene un coeficiente de regresión de 0.99, el cual es un valor excelente.

Tabla 7. Valores del coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) para las membranas estudiadas

Membrana	L_p [L/m ² hbar]	Coefficiente de regresión [R ²]
NF 270	9.92	0.99
NF 245	3.46	0.98
NF 90	3.45	0.96

El valor de la permeabilidad al agua pura de la membrana NF 245 es de 3.46 L/m²hbar con un coeficiente de regresión de 0.98.

El valor de permeabilidad al agua pura para la membrana NF 90 es de 3.45 L/m²hbar. Comparando esta membrana con la NF 245, el valor de la permeabilidad al agua es casi igual.

A diferencia de las membranas NF 270 y NF 245, para las cuales, para realizar el ajuste a la línea recta, se tomaron 4 puntos correspondientes a las 4 presiones de trabajo, para esta membrana sólo se cogieron 3 puntos, debido a que calculando la ecuación para los 4 puntos, el coeficiente de regresión obtenido era muy bajo. Aun así, con tres puntos, se obtiene un coeficiente de regresión de 0.96, valor muy inferior con respecto a las dos membranas analizadas previamente. Esto se debe a las fluctuaciones de la presión en la planta piloto en el momento de realizar el ensayo para la mayor de las presiones consideradas.

6.3 Caracterización de las disoluciones

En la Tabla 8 se aprecia la caracterización de las tres disoluciones modelo con los valores de promedio y desviación estándar de todas las variables analizadas.

La desviación estándar para la conductividad como para el pH presenta un valor bajo. Para la DQO se observa la dispersión más alta, debido, probablemente, a la necesidad de diluir las muestras para evitar la interferencia de los cloruros en el análisis.

De manera general se aprecia que la concentración de tirosol es semejante para todas las disoluciones modelo. Lo mismo se afirma para el pH. En el caso de la conductividad, la disolución Tipo I tiene una conductividad muy baja (ausencia de sal en la disolución), en cambio la disolución Tipo II y III tienen un valor constante de 80

mS/cm, esto es por la presencia de sal en la disolución. En el caso de la DQO, la disolución Tipo I y II tienen medidas similares y la disolución Tipo III tiene una medida alta de DQO, debido a la presencia del ácido láctico que hace que se incremente la materia orgánica presente en la disolución.

Tabla 8. Caracterización de las disoluciones modelo

Variables analizadas	Tipo I		Tipo II		Tipo III	
	Valor Medio	Desviación estándar	Valor Medio	Desviación estándar	Valor Medio	Desviación estándar
Concentración Tiroso (ppm)	569.86	±2.77	560.36	±4.35	563.43	±5.53
Conductividad ^a	21.25	±0.07	79.95	±0.21	80.05	±0.07
DQO (ppm)	1282	±22.63	1250	±35.36	6362.50	±88.39
pH	4.06	±0.01	4.03	±0.03	4.02	±0.01

a. Para la disolución modelo Tipo I, la unidad de medida es $\mu\text{S}/\text{cm}$
Para la disolución modelo Tipo II y III, la unidad de medida es mS/cm

6.4 Ensayos con disoluciones modelo

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para cada una de las membranas ensayadas cuando se emplearon como alimentación las diferentes disoluciones modelo descritas en el apartado 5.5.2.

6.4.1 Densidad de flujo de permeado para las diferentes disoluciones modelo

6.4.1.1 Membrana NF 270

- **Velocidad Tangencial: 0.5 m/s**

En la Figura 18 se puede apreciar el valor de la densidad de flujo de permeado para cada una de las disoluciones modelo: tiroso, tiroso + sal, tiroso + sal + materia orgánica. La mayor densidad de flujo de permeado se observó para la disolución modelo de tiroso. Para una presión de 5 bar se obtuvo en promedio una densidad de flujo de permeado de $40 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$, a 10 bar de $70 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$ y a 15 bar de $100 \text{ L}/\text{m}^2\text{h}$, lo que muestra el aumento de la densidad de flujo de permeado con la presión. En la Figura se aprecia que para cualquier presión determinada, el flujo de permeado no varía significativamente con el tiempo para las tres disoluciones modelo consideradas. Comparando estos valores con los de la permeabilidad del agua (Figura 17), en el caso de tiroso se puede

observar que existe una disminución del flujo de permeado a las mismas condiciones con respecto al agua osmotizada del orden del 25%. Esto se debe al ensuciamiento que experimenta la membrana con la disolución alimento, así como a factores como la concentración por polarización y la presión osmótica, que también causan la reducción de la densidad de flujo de permeado.

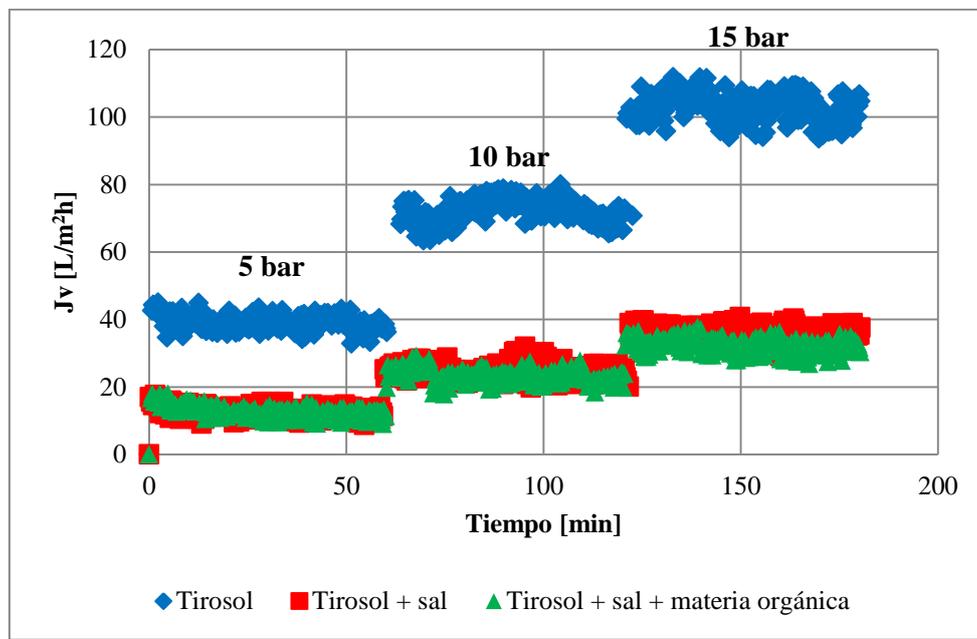


Figura 18. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 270 (velocidad tangencial: 0.5 m/s)

A medida que a la disolución modelo se le adicionan más sustancias (sal, materia orgánica) la densidad de flujo de permeado disminuye. Hay que destacar que la disminución de la densidad de flujo de permeado está relacionada fundamentalmente con la presencia de sal en la disolución modelo. La concentración de sal en las disoluciones modelo tipo II y III es 58 g/L, valor bastante elevado, por tanto la presión osmótica necesaria para obtener el flujo de permeado es superior. Por esta razón, a las mismas condiciones de presión, la densidad de flujo de permeado será menor para dichas disoluciones. Por otro lado, al contener más sustancias, la posibilidad de ensuciamiento de la membrana también es superior para estas dos disoluciones que para la disolución modelo Tipo I.

En el caso de la membrana NF 270, la densidad de flujo de permeado tanto para la disolución modelo de tirosol + sal como para la disolución de tirosol + sal + materia orgánica son similares, siendo sólo ésta ligeramente inferior cuando se ha añadido

materia orgánica. La diferencia más acusada entre los resultados obtenidos con ambas disoluciones se observó a la presión más elevada ensayada (15 bar). Es decir, la presencia de ácido láctico en la disolución modelo no afecta significativamente a la variación de la densidad de flujo de permeado a una velocidad tangencial de 0.5 m/s. Esto indica que el ácido láctico no produce un aumento significativo del ensuciamiento de la membrana ni tampoco contribuye de forma significativa a la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana.

Para todas las disoluciones se observó un aumento de la densidad de flujo de permeado con la presión, como cabía esperar, pues es la fuerza impulsora del proceso. En el caso de la disolución de Tipo II, la disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al flujo de agua osmotizada es del 73% a 5 bar. A 10 bar la disminución es aproximadamente del 75%. A 15 bar la disminución es de igual manera del 75 %.

De manera similar, para la disolución modelo Tipo III, la disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto al agua es del 75% a 5 bar, del 77% a 10 bar y del 78% a 15 bar.

- **Velocidad Tangencial: 1.0 m/s**

En la Figura 19 se puede apreciar, de manera similar que para la velocidad tangencial de 0.5 m/s, que la disolución modelo Tipo I muestra una mayor densidad de flujo de permeado con respecto a las otras 2 disoluciones modelo analizadas.

La densidad de flujo de permeado a 5 bar de presión es del el orden de 40 L/m²h (igual que para la velocidad de 0.5 m/s), a 10 bar es de 80 L/m²h (superior que a 0.5 m/s) mientras que para 15 bar la densidad de flujo de permeado oscila entre 120-130 L/m²h (superior que a 0.5 m/s). La densidad de flujo de permeado aumenta con la velocidad tangencial, pero esto no se aprecia de manera total puesto que a 5 bar no se aprecia este fenómeno. Al aumentar la velocidad tangencial, hay una mejora en el esfuerzo de corte de la membrana, este esfuerzo hace que disminuya la concentración del soluto en la superficie de ésta, por tanto, además, el ensuciamiento que experimenta la membrana disminuye y, por tanto, la densidad de flujo de permeado aumenta. Si se aumenta la presión en el sistema la densidad de flujo de permeado se incrementa, debido a que el flujo es directamente proporcional a la presión.

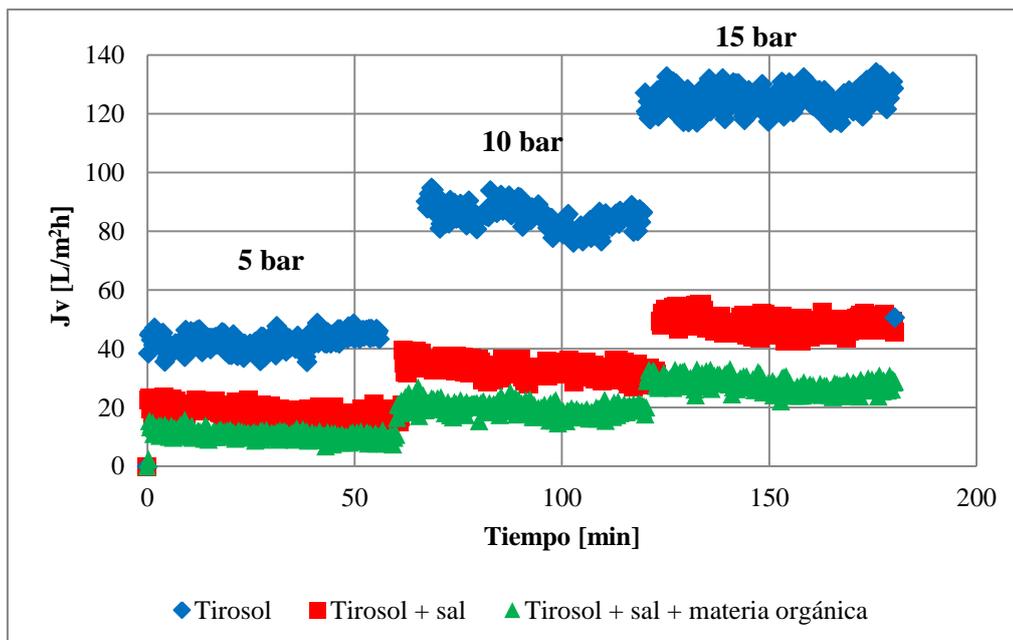


Figura 19. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 270 (velocidad tangencial: 1.0 m/s)

De igual manera que para la velocidad tangencial de 0.5 m/s, no se observa variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para cada una de las presiones consideradas.

A diferencia de lo que se observó en la Figura 18, en esta figura se observa que la disolución Tipo II presenta una densidad de flujo de permeado superior a la observada para la disolución Tipo III. Esto se debe al aumento de la velocidad tangencial, de modo que se observa un aumento en la densidad de flujo de permeado para la disolución tipo II al pasar de 0.5 a 1.0 m/s. Sin embargo, este efecto no se observó para la disolución tipo III. En esta figura se puede observar el efecto que produce la presencia de materia orgánica en la densidad de flujo de permeado. A mayor presencia de sustancias en la disolución modelo menor flujo de permeado. La disolución modelo Tipo III, debido a la presencia de una nueva sustancia, hace que la membrana experimente un mayor ensuciamiento y, como consecuencia de ello, la densidad de flujo de permeado disminuye.

También, como es de esperar, a mayor presión de operación mayor flujo de permeado, lo que se cumple para las tres disoluciones modelo.

Relacionando entre sí las tres disoluciones modelo, se puede apreciar que la disolución Tipo III presenta el menor flujo de permeado. Tanto la presencia de sal como de materia orgánica contribuyen al ensuciamiento de la membrana. Además tanto en la disolución Tipo II y III, la presencia de la sal, la cual es se encuentra en una elevada concentración, provoca una mayor presión osmótica a vencer, para una misma presión de operación, por tanto la densidad de flujo de permeado disminuye.

Para la disolución Tipo II se observa una disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto a la del agua osmotizada del 63% a 5 bar de presión y del 67% a 10 bar y 15 bar. En cambio, para la disolución Tipo III, la disminución de la densidad de flujo es en torno al 78% para 5 bar de presión, para 10 bar de presión la disminución es del 80% y 81% a 15 bar.

- **Velocidad Tangencial: 1.5 m/s**

La Figura 20 muestra los resultados obtenidos para la velocidad tangencial de 1.5 m/s. Se observa en la figura una tendencia semejante para los tres tipos de disolución modelo a la observada para la velocidad tangencial de 1.0 m/s. Además, tanto para la disolución Tipo I, como para la disolución Tipo II y la disolución Tipo III, los valores de la densidad de flujo de permeado son análogos a los observados para la velocidad tangencial de 1.0 m/s.

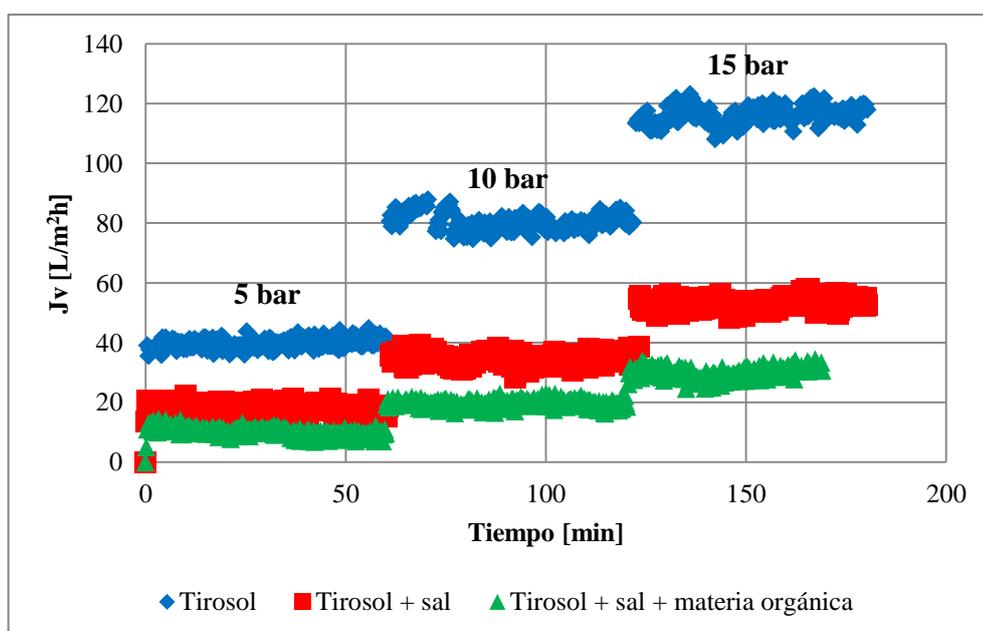


Figura 20. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 270 (velocidad tangencial: 1.5 m/s)

6.4.1.2 Membrana NF 245

- **Velocidad Tangencial: 0.5 m/s**

Como se ha explicado anteriormente, esta membrana presenta una permeabilidad al agua inferior a la que presenta la membrana NF 270. Por este motivo en la Figura 21 se puede apreciar que la densidad de flujo de permeado con las disoluciones modelo es menor para esta membrana que para la membrana NF 270. Igualmente que para la membrana NF 270, la disolución Tipo I presenta los mayores valores de la densidad de flujo de permeado.

De igual manera que para la membrana NF 270, la densidad de flujo de permeado para las disoluciones modelo Tipo II y Tipo III son semejantes, pero ligeramente superiores para el caso de la disolución Tipo II.

Partiendo de los comentarios realizados para la membrana NF 270, en esta figura también se observa el aumento de la densidad de flujo de permeado con la presión. Tampoco se aprecia variación de la densidad de flujo de permeado en función del tiempo. Estos dos efectos se observan en los resultados obtenidos para las tres membranas.

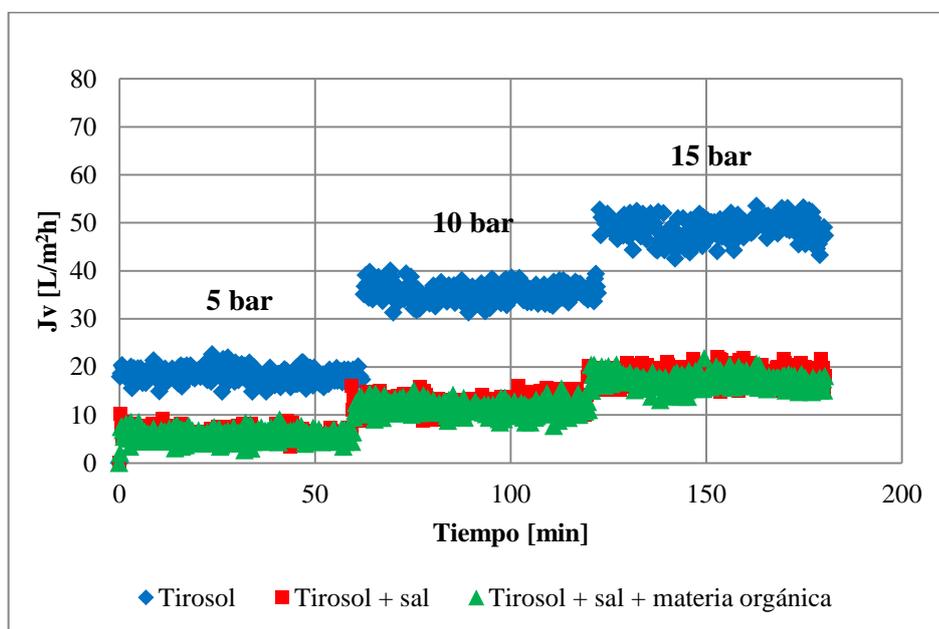


Figura 21. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 245 (velocidad tangencial: 0.5 m/s)

Comparando la densidad de flujo de permeado de las disoluciones modelo a las distintas presiones de trabajo con la densidad de flujo de permeado para el agua osmotizada (Figura 17) a esas mismas condiciones, se evidencia la caída del flujo de permeado. Para la disolución modelo Tipo I, esta disminución es mínima, aproximadamente del 4.73% a 5 bar, del 4.09% a 10 bar y del 7.77 % a 15 bar, lo que evidencia que la membrana apenas ha sufrido ensuciamiento. En el caso de la disolución Tipo II, la disminución es más alta, del 68% con respecto al agua osmotizada a 5 bar, del 66% a 10 bar y del 64% a 15 bar. Para la disolución Tipo III, la disminución es del 70% a 5 bar, del 68% a 10 bar y del 67% a 15 bar.

- **Velocidad Tangencial: 1.0 m/s**

Para esta velocidad tangencial, la disminución la densidad de flujo de permeado con respecto a la membrana NF 270 es, aproximadamente, del 50% para cada disolución modelo.

En este caso se aprecia que la densidad de flujo de permeado para la disolución de tirosol + sal es más elevada que en el caso de la velocidad de 0.5 m/s, sobre todo para las presiones de 10 y 15 bar, al igual que ocurría con la membrana NF 270.

Tampoco en este caso hay variación de la densidad de flujo del permeado con respecto al tiempo y éste aumenta con la presión transmembranal.

La disminución de la densidad de flujo de permeado con respecto a la del agua osmotizada para la disolución Tipo I fue del 3.17% a 5 bar, del 2.43% a 10 bar y del 3.01% a 15 bar, lo que indica que la membrana sufrió un ensuciamiento muy reducido. Para la disolución Tipo II la disminución fue del 60% a 5 y 10 bar, 56% a 15 bar y para disolución modelo Tipo III fue del 68% a 5 y 10 bar, a 15 bar la disminución fue del 67%.

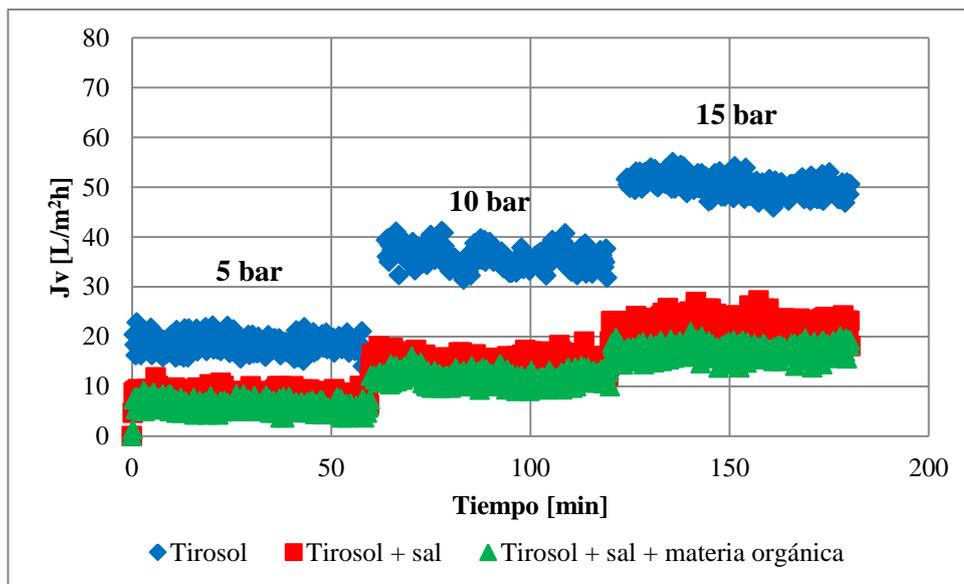


Figura 22. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 245 (velocidad tangencial: 1.0 m/s)

- **Velocidad Tangencial: 1.5 m/s**

En la Figura 23 se aprecia el valor de la densidad de flujo de permeado que se obtuvo para esta velocidad tangencial. La evolución de la densidad de flujo de permeado con respecto al tiempo es constante, como se ha comentado antes. Igualmente se observa un aumento de la densidad de flujo de permeado con la presión transmembranal.

Se puede apreciar que, en este caso, la disolución Tipo II presenta una densidad de flujo de permeado más elevada en comparación con la disolución Tipo III. Sin embargo, los valores de la densidad de flujo de permeado de la disolución que contiene únicamente tirosol a 1.5 m/s son semejantes a los valores obtenidos tanto para 0.5 m/s como para 1.0 m/s. Para la disolución modelo Tipo I la velocidad tangencial no tiene apenas influencia a sobre la densidad de flujo de permeado. Esto se debe a que la disolución modelo es muy diluida y el efecto de la velocidad tangencial se aprecia de manera más acusada al aumentar la concentración.

Con respecto a la velocidad tangencial de 1.0 m/s, se aprecian valores similares de la densidad de flujo de permeado para las tres disoluciones modelo.

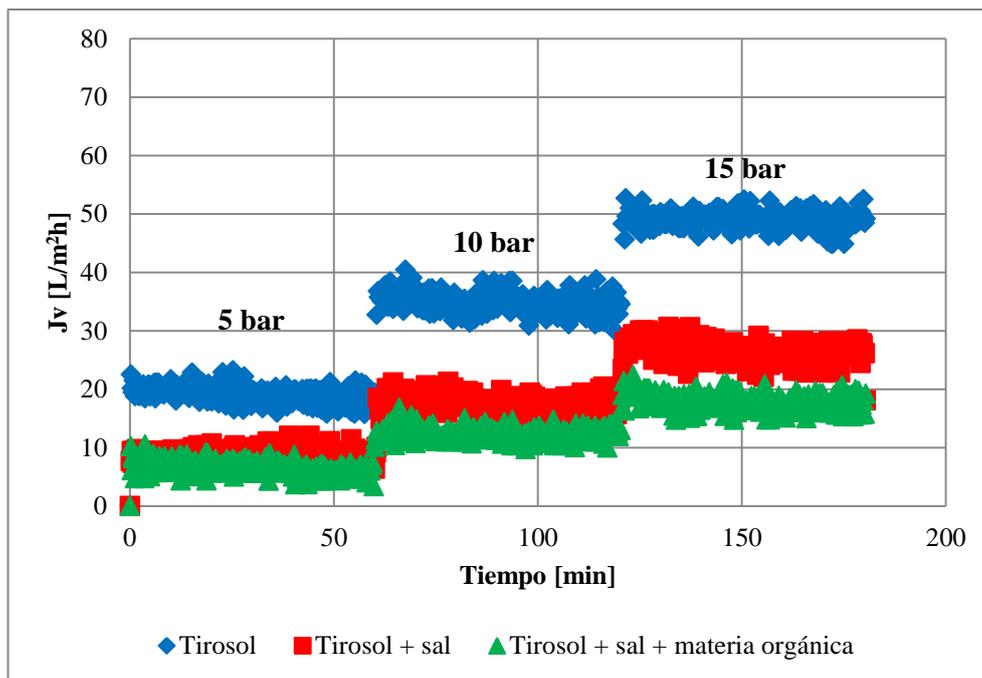


Figura 23. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones para los ensayos realizados con las disoluciones modelo para la membrana NF 245 (velocidad tangencial: 1.5 m/s)

6.4.1.3 Membrana NF 90

Los resultados obtenidos para esta membrana con la disolución modelo Tipo I (tirosol) se aprecian en la Figura 24. Se observa que la densidad de flujo de permeado es análoga para las tres velocidades tangenciales aplicadas (0.5 m/s, 1.0 m/s y 1.5 m/s), por lo que, en este caso, la velocidad tangencial no afecta a la densidad de flujo de permeado. También se ha observado un aumento de la densidad de flujo de permeado con la presión, manteniéndose la misma prácticamente constante con el paso del tiempo para cada presión ensayada.

Cuando se realizó el ensayo con la disolución modelo Tipo II con esta membrana, se presentó la novedad de que a las presiones transmembranales de 5 bar, 10 bar y 15 bar no hubo permeado a través de la membrana. Debido a que la concentración salina de la disolución modelo Tipo II es elevada (58000 ppm) y debido a que esa membrana es la de menor tamaño de poro de las tres y presenta un rechazo al cloruro sódico elevado, la elevada diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana no permite obtener flujo de permeado a las presiones de trabajo consideradas.

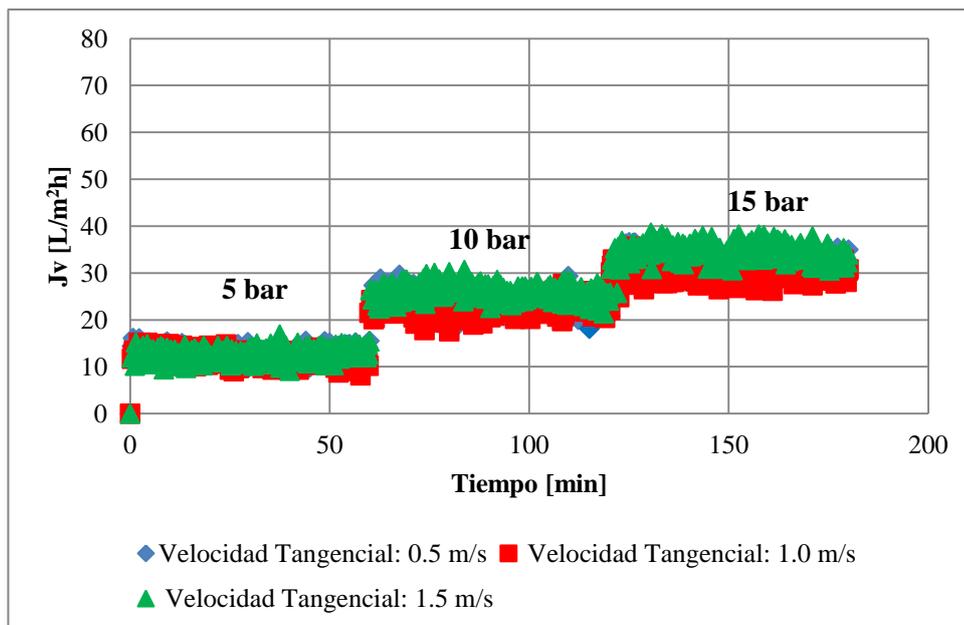


Figura 24. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones y velocidades tangenciales para los ensayos realizados con la disolución modelo de tirosol para la membrana NF 90

Para determinar el valor de la presión osmótica de la disolución alimento se ha utilizado la ecuación de Van't Hoff, que viene dada de la siguiente manera:

$$\pi = i \frac{CRT}{M} \quad (17)$$

Dónde:

i: Coeficiente de disociación iónica [$i_{\text{NaCl}}=2$]

$$\pi = 2 \times \frac{58 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{mol K}} \times 298\text{K}}{58.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\pi = 49.2 \text{ bar}$$

La diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana se debe superar para permitir el paso de las moléculas del disolvente puro a través de una membrana semipermeable. Por ello, para obtener permeado es necesario aplicar una presión transmembranal superior al valor calculado. La planta piloto utilizada trabaja hasta una presión transmembranal de 20 bar, razón por la cual no se ha observado densidad de flujo de permeado.

Para comprobar el resultado obtenido se probó con otro recorte de la membrana NF 90 y se aplicó el protocolo de acondicionamiento de la misma (limpieza e hidratación, compactación, permeabilidad al agua). Cuando se ensayó el nuevo recorte con la disolución modelo Tipo II (tirosol +sal) se ratificó la presencia nula de permeado, razón por la que se suspendieron los ensayos para esta membrana tanto con la disolución Tipo II como con la Tipo III, la cual, además de sal, tiene ácido láctico en su composición.

6.4.1.4 Comparación entre membranas

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con las membranas NF 270, NF 245 y NF 90. La comparación se ha realizado para cada una de las disoluciones modelo teniendo en cuenta el valor promedio de la densidad de flujo de permeado para cada presión transmembranal y velocidad tangencial consideradas.

- **Disolución modelo Tipo I: Tirosol**

En la Figura 25 se observan los valores de la densidad de flujo de permeado en función de las presiones de trabajo a las distintas velocidades tangenciales (0.5, 1.0 y 1.5 m/s) para cada una de las membranas estudiadas.

Se aprecia que la membrana NF 270 es la que posee el mayor flujo de permeado de todas las membranas estudiadas en este presente trabajo, lo que se debe a que esta membrana posee el mayor tamaño de poro, por ello hay mayor paso de disolución a través de la membrana. Por este motivo esta membrana posee el mayor valor de coeficiente de permeabilidad para el agua pura. Hay que tener en cuenta que a mayor presión transmembranal mayor densidad de flujo de permeado, pues la presión es la fuerza impulsora del proceso. Esto se visualiza para todas las velocidades tangenciales, así como para todas las membranas consideradas. La variación de la densidad de flujo de permeado con la presión es prácticamente lineal en todos los casos.

La membrana NF 270 presenta una densidad de flujo de permeado diferente para cada velocidad tangencial. Esta variación se debe a que al aumentar la velocidad tangencial hay una mejora en el esfuerzo cortante sobre la superficie de la membrana, lo que evita el depósito de partículas sobre la superficie de la membrana, reduciendo al mínimo la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana y, por tanto, la capa de polarización. El coeficiente de transferencia de materia hacia el seno de la disolución es superior al aumentar la velocidad tangencial. El mayor flujo de permeado

se aprecia a la velocidad tangencial de 1.0 m/s, después a 1.5 m/s y por último a 0.5 m/s. Como se explicó anteriormente, lo esperado era que a 1.5 m/s se obtuviera el mayor flujo de permeado, pero en la práctica esto no ocurrió, aunque no hay mucha diferencia entre los resultados obtenidos a 1.0 y a 1.5 m/s. En el caso de la membrana NF 245 se observa un fenómeno distinto, pues el valor del flujo de permeado es independiente de la velocidad tangencial aplicada. Esto puede ser debido a que el fenómeno de polarización por concentración sobre la superficie de la membrana es poco importante para las velocidades tangenciales seleccionadas. Por tal motivo la densidad de flujo de permeado se mantiene constante para dichas velocidades tangenciales. Esto ocurre en el caso de que las tres velocidades tangenciales sean suficientemente altas como para que el fenómeno de concentración por polarización sea despreciable. Es decir, incluso a la velocidad tangencial más baja apenas se produce este efecto. Además, la concentración de tirosol es baja, por lo que es otro motivo para que el efecto de la concentración por polarización no afecte tanto a la densidad de flujo de permeado.

Respecto membrana NF 90, se observa que hay una pequeña diferencia en el flujo de permeado al variar la velocidad tangencial, pero las diferencias son mucho menos acusadas que en el caso de la membrana NF 270. El mayor valor de la densidad de flujo de permeado se obtuvo a la velocidad tangencial superior (1.5 m/s).

La membrana NF 90 es la que presenta el menor valor de la densidad de flujo de permeado de las tres membranas. Esto se debe a que esta membrana presenta un tamaño de poro menor que las otras dos.

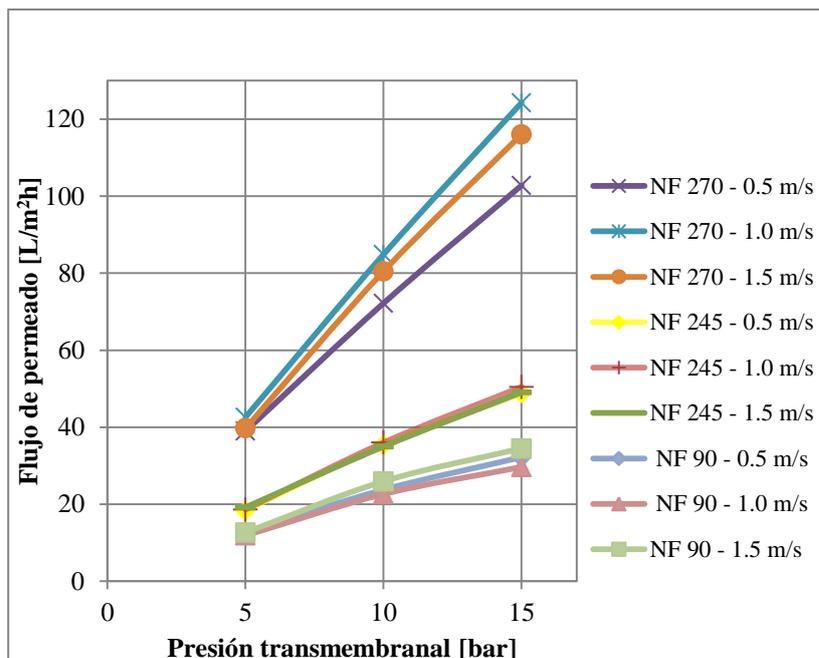


Figura 25. Comparación entre la densidad de flujo de permeado para las membranas estudiadas con la disolución modelo Tipo I

- **Disolución modelo Tipo II: Tirosol + sal**

A diferencia del apartado anterior, para la disolución modelo Tipo II sólo se comparan las membranas NF 270 y NF 245. Los resultados se muestran en la Figura 26.

La presencia de la sal en la disolución alimento hace que el flujo de permeado disminuya notablemente frente a la disolución modelo Tipo I, como se comentó con anterioridad. De igual manera que en la Figura 25, la membrana NF 270 presenta un mayor flujo de permeado en comparación con la NF 245.

Para ambas membranas ensayadas, la densidad de flujo de permeado aumenta con la velocidad tangencial aplicada. En el caso de la membrana NF 270 la tendencia es más acusada que en caso de la NF 245. Esto se debe al efecto de la velocidad tangencial sobre la polarización por concentración, ya que a medida que aumenta la velocidad tangencial disminuye la concentración de solutos dentro de la capa límite en las inmediaciones de la membrana. Puesto que esta concentración suministra una resistencia adicional al flujo a través de la membrana, por eso, para una misma presión de trabajo, el flujo disminuye al aumentar esta concentración. Este efecto se nota más para las disoluciones más concentradas que para disolución Tipo I, que sólo tiene tirosol.

La presencia de sal en el alimento hace que tanto el ensuciamiento como la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana sea mayor, por tanto se aprecia que, para una misma presión, a menor velocidad tangencial se da un menor flujo de permeado, puesto que a una menor velocidad tangencial se favorece al crecimiento de la capa polarizada (concentración de solutos en la región límite de la membrana).

La disminución de la densidad de flujo de permeado para la disolución modelo Tipo II en comparación con la disolución modelo Tipo I es del orden del 50% para cada condición de operación ensayada.

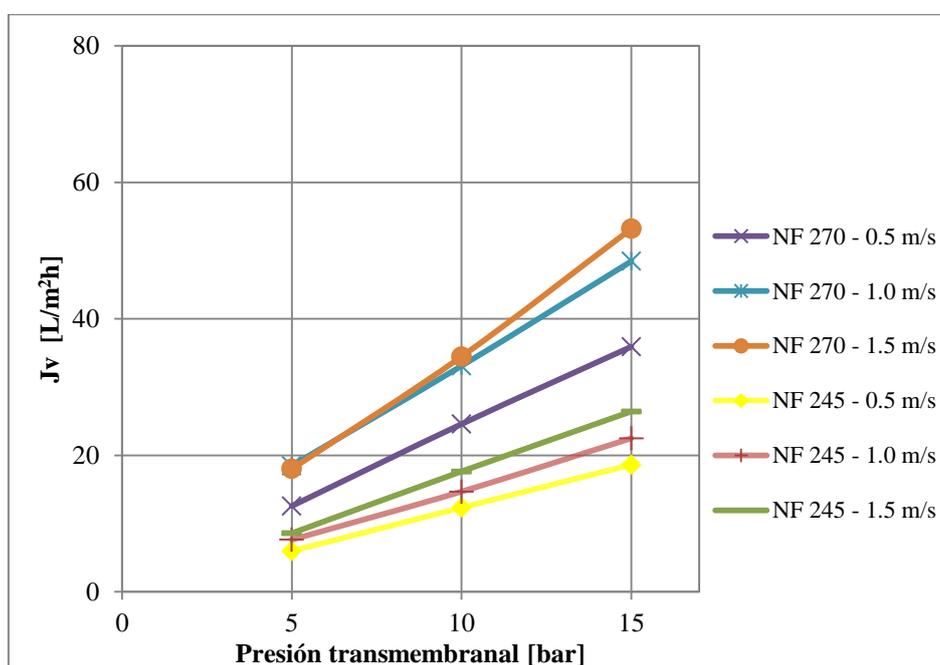


Figura 26. Comparativa entre las membranas estudiadas con disoluciones modelo Tipo II

- **Disolución modelo Tipo III: Tirosol + sal + materia orgánica**

En la Figura 27 se aprecia la influencia de la velocidad tangencial y la presión en la densidad de flujo de permeado para los ensayos realizados con la disolución modelo Tipo III.

La membrana NF 270 presenta mayor densidad de flujo de permeado que la NF 245, como se ya se ha apreciado con las otras disoluciones modelo. Pero en este caso y, de manera excepcional, se puede observar que a la velocidad de 0.5 m/s se presenta el mayor flujo de permeado, lo que difiere totalmente de lo expresado para las anteriores disoluciones estudiadas. Para las velocidades tangenciales de 1.0 y 1.5 m/s se

obtuvieron valores de la densidad de flujo de permeado similares. De todos modos, las diferencias entre los valores de la densidad de flujo de permeado obtenidos para las diferentes velocidades tangenciales no son muy acusadas.

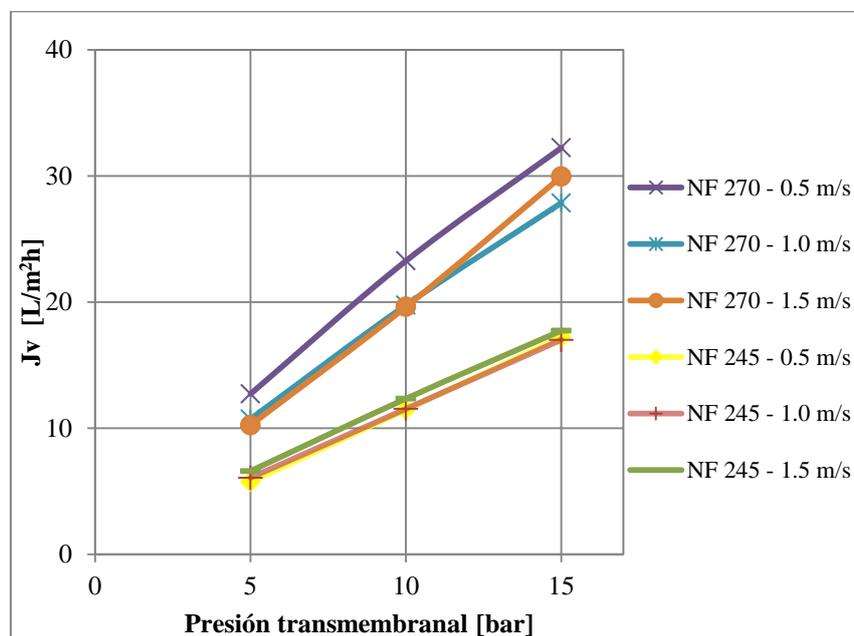


Figura 27. Comparativa entre las membranas estudiadas con disoluciones modelo Tipo III

En ambas membranas la presencia de materia orgánica disminuye aún más el flujo de permeado en comparación a la disolución modelo Tipo II.

Para la membrana NF 245 la velocidad tangencial tiene influencia prácticamente nula en la densidad de flujo de permeado.

En la membrana NF 245 se aprecia, en general, que la velocidad tangencial ejerce menor influencia sobre la densidad de flujo de permeado que en el caso de la membrana NF 270.

6.4.2 Rechazos a los diferentes compuestos

Después de haber realizado los diferentes procedimientos analíticos tanto a las muestras de permeado como de alimento, tal y como se describen en el apartado 5.4, se procede a comentar los resultados de los diferentes rechazos tanto a los polifenoles y a la sal, como a la DQO en cada una de las condiciones ensayadas y para cada membrana.

6.4.2.1 Rechazo a los polifenoles

- Membrana NF 270
- Disolución modelo Tipo I: Tirozol

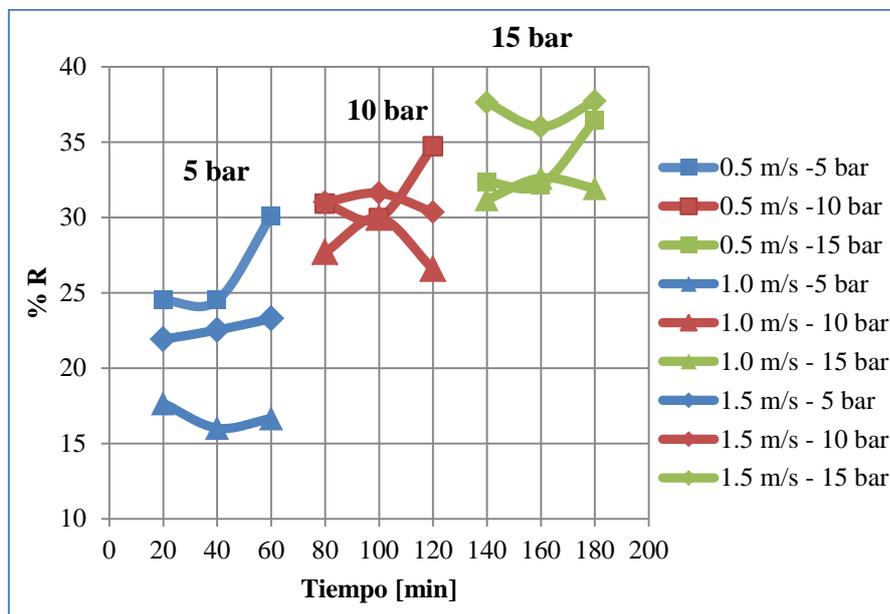


Figura 28. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo I a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 270

En la Figura 28 se encuentran representados los diferentes rechazos en función del tiempo tanto para las velocidades tangenciales de 0.5, 1.0 y 1.5 m/s como para las presiones de 5, 10 y 15 bar.

De manera general se puede enunciar que porcentaje de rechazo oscila entre el 15% y el 35% para esta disolución modelo para las diferentes condiciones de operación.

Los mayores porcentajes de rechazo de compuestos fenólicos para cada tiempo se dan a la velocidad tangencial de 1.5 m/s y a la presión de 15 bar. En este caso, el rechazo es superior al 35%. A la velocidad de 1.0 m/s y presión de 5 bar, se observa el porcentaje de rechazo más bajo, sobre el 15%.

Apenas se aprecian variaciones en el porcentaje rechazo en función del tiempo para cada una de las condiciones de operación ensayadas.

A medida que se incrementa la presión de trabajo, la densidad de flujo de permeado aumenta de manera notable y, por tanto, la concentración de los compuestos fenólicos en el permeado disminuye. Si la concentración del permeado disminuye, el rechazo

aumenta. Por tanto se puede afirmar que el rechazo aumenta con la presión transmembranal, como se ha observado. No hay una clara tendencia en la variación del rechazo con la velocidad tangencial.

- **Disolución modelo Tipo II: Tirosol + sal**

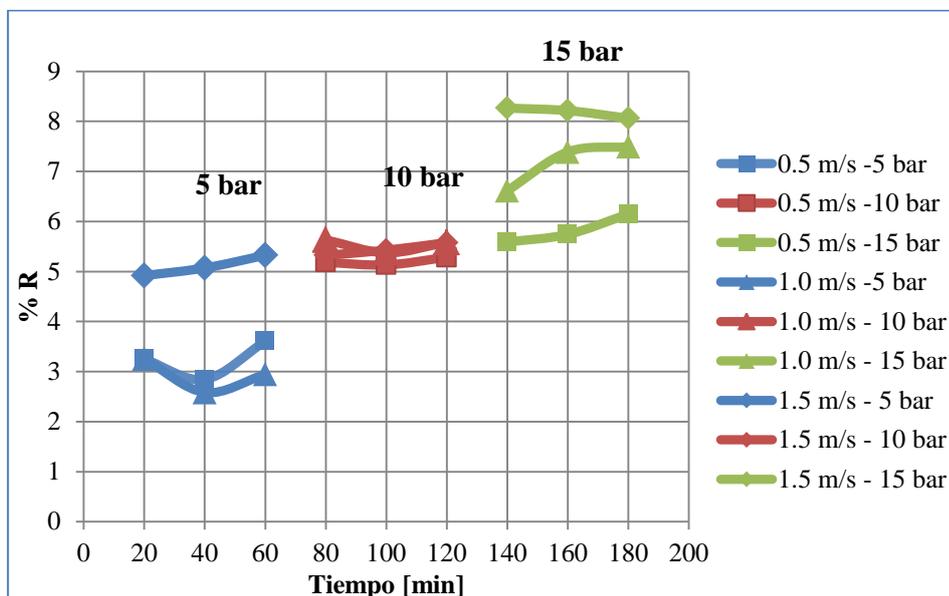


Figura 29. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo II a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 270

En la Figura 29 se aprecia un descenso considerable en el rechazo de la membrana a los fenoles con respecto a la disolución modelo Tipo I, encontrándose el rango de rechazos entre el 2.8-8.2% frente al 15-35%. Esta diferencia puede ser debida a la que la presencia de la sal en la disolución provoca una mayor presión osmótica a vencer, por tal razón la densidad de flujo de permeado disminuye y por tanto el rechazo también disminuye. Para cada velocidad tangencial y cada presión los porcentajes de rechazo para cada tiempo fueron similares, con lo que se puede afirmar que el porcentaje de rechazo es constante en el tiempo. De la misma manera que ocurría para la disolución Tipo I, a mayor presión de operación mayor rechazo. En concreto el mayor rechazo se obtiene a 15 bar y 1.5 m/s. Situación análoga se manifiesta para la velocidad tangencial, puesto que a mayor velocidad tangencial, la concentración sobre la superficie de la membrana disminuye, por tanto la densidad de flujo de permeado aumenta y la concentración de los compuestos fenólicos en el permeado disminuye, por lo que el rechazo aumenta.

- Disolución modelo Tipo III: Tirosol + sal + materia orgánica

Con respecto a la Figura 29, en la Figura 30 se observa un descenso adicional en el porcentaje de rechazo cuando se introduce la materia orgánica en la disolución modelo.

La presencia de más componentes en la disolución alimento hace que el rechazo cada vez vaya decreciendo. La densidad de flujo de permeado disminuye con la concentración puesto que a una mayor concentración se reduce el flujo de permeado a través de la membrana. Esto hace que el rechazo disminuya. Lo que se puede afirmar también es el incremento del rechazo tanto con el aumento de la velocidad tangencial como de la presión.

En esta gráfica se puede también visualizar que, para cada instante de tiempo, no hay prácticamente variación del rechazo a las mismas condiciones tanto de presión como de velocidad tangencial.

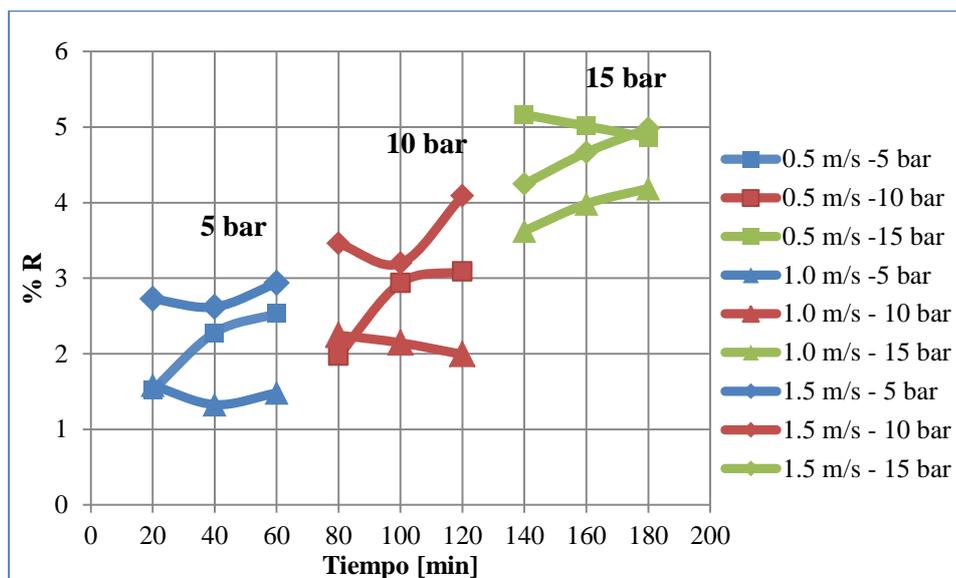


Figura 30. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo III a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 270

- **Membrana NF 245**

De la misma manera que se realizó el análisis de los rechazos para la membrana NF 270 en cada una de las disoluciones modelo, se realiza para la NF 245.

- Disolución modelo Tipo I: Tirosol

La membrana NF 245 presenta un porcentaje de rechazo a los fenoles para la disolución modelo Tipo I entre el 7-20%, tal y como se muestra en la Figura 31. En general, y comparando con la NF 270, el porcentaje de rechazo disminuyó en un 51%. Cabe destacar que la disolución modelo Tipo I es la disolución para la que se obtiene el rechazo más elevado para ambas membranas.

De igual manera que lo expuesto anteriormente, a mayor presión de operación y velocidad tangencial, mayor porcentaje de rechazo. Esto se puede apreciar en cada uno de los tiempos en los que se tomaron muestra. En este sentido, se puede apreciar que el porcentaje de rechazo se mantuvo prácticamente constante durante el periodo de ensayo. Los mayores rendimientos de rechazo se obtuvieron a 1.5 m/s y 15 bar, mientras que los menores rendimientos se obtuvieron a 0.5 m/s y 5 bar.

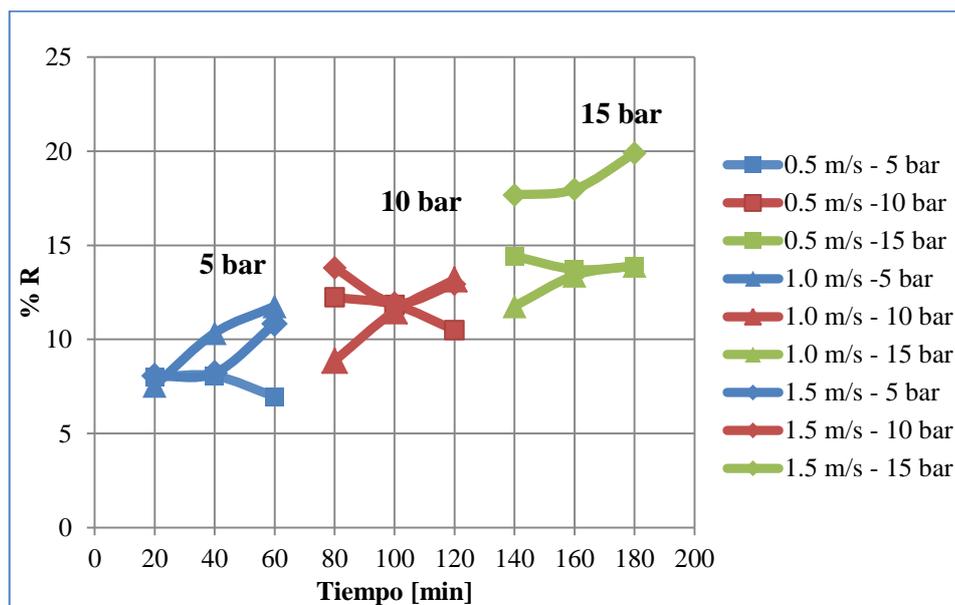


Figura 31. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo I a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 245

- Disolución modelo Tipo II: Tirosol + sal

La Figura 32 muestra los rechazos obtenidos con la disolución Tipo II. Para todas las condiciones ensayadas se han obtenido rechazos muy bajos, entre 0.3-6%. En general, se observa el aumento del rechazo con la presión. En este caso, a 1.0 m/s los valores de rechazo fueron los menores. Los resultados fueron diferentes a los obtenidos

con la NF 270, donde los valores de rechazo obtenidos estaban directamente relacionados con el aumento de la velocidad tangencial.

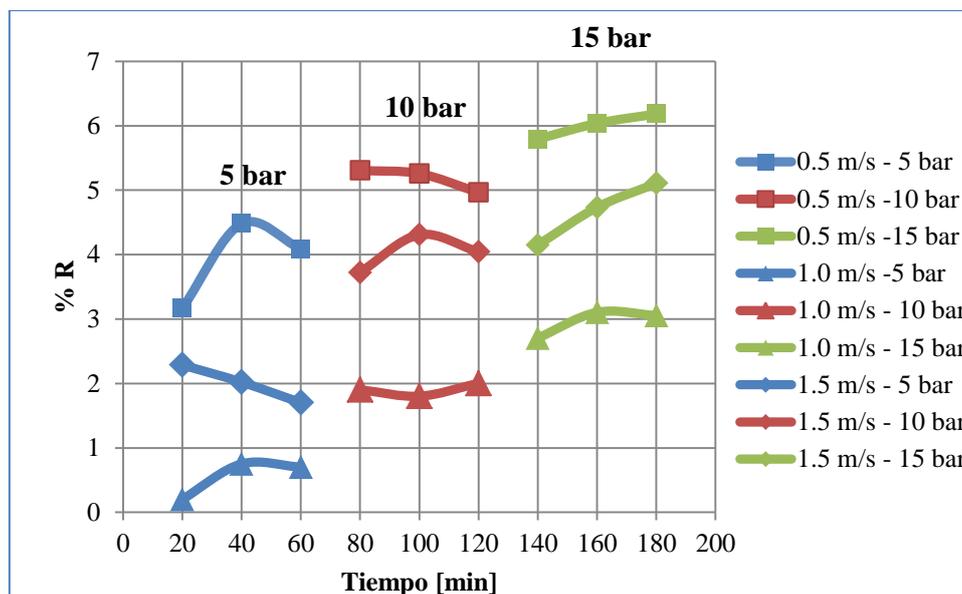


Figura 32. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo II a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 245

La presencia de la sal en la alimentación hace que disminuya el rechazo debido a que la elevada concentración de la sal en la disolución conduce a tener una mayor presión osmótica a vencer para una misma presión, por tal razón la densidad de flujo de permeado disminuye y por tanto el rechazo también disminuye.

En este caso, no hubo tampoco variaciones de los resultados con el tiempo.

- **Disolución modelo Tipo III: Tirosol + sal + materia orgánica**

Al igual que en los casos anteriores, el rechazo de los compuestos fenólicos no está muy afectado por la velocidad tangencial, pero sí por la presión. En general, los valores de rechazo a los polifenoles siguen siendo bajos (0.5-5%). En este caso, sí que se observó una variación de los rechazos ligeramente creciente frente al tiempo, un aumento en el ensuciamiento favorece al rechazo. Se encontró un rechazo máximo a 1.0 m/s y 15 bar. El mínimo rechazo se obtuvo a 0.5 m/s y 5 bar.

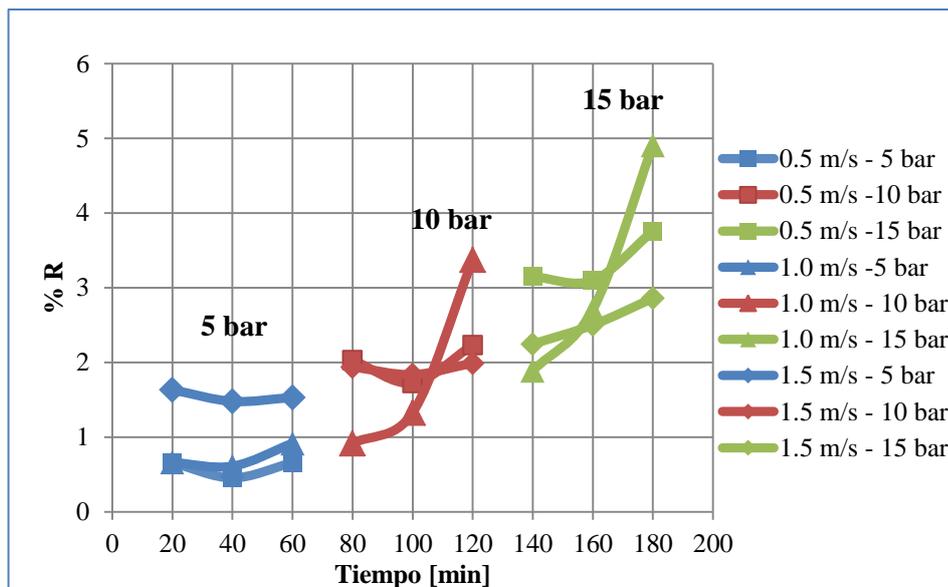


Figura 33. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo III a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 245

Comparando estos resultados con los de la disolución Tipo II para la misma membrana el rechazo de la membrana a los compuestos fenólicos disminuye en general en un 2%. Esto es importante si se desea recuperar estos compuestos en el permeado, debido que en el permeado hay una elevada concentración de los mismos.

- **Membrana NF 90**

En el caso de esta membrana sólo se presenta la comparación del rechazo para la disolución modelo Tipo I, debido a que no se pudo realizar más ensayos con las otras disoluciones modelo por lo que se expuso en el apartado 6.4.1.3.

En la Figura 34 se puede apreciar que para todas las condiciones ensayadas se obtuvo un elevado rechazo a los compuestos fenólicos.

En general, el rango del porcentaje de rechazo de los compuestos fenólicos estuvo entre el 88-98%. Se puede apreciar de forma clara el efecto de la presión de operación sobre el rechazo, pero no el efecto de la velocidad tangencial, debido a que esta disolución es bastante diluida. Además, los valores de rechazo se mantuvieron prácticamente constantes con el tiempo. Esta membrana quedaría descartada, porque no hubo densidad de flujo de permeado para la disoluciones Tipo II y III.

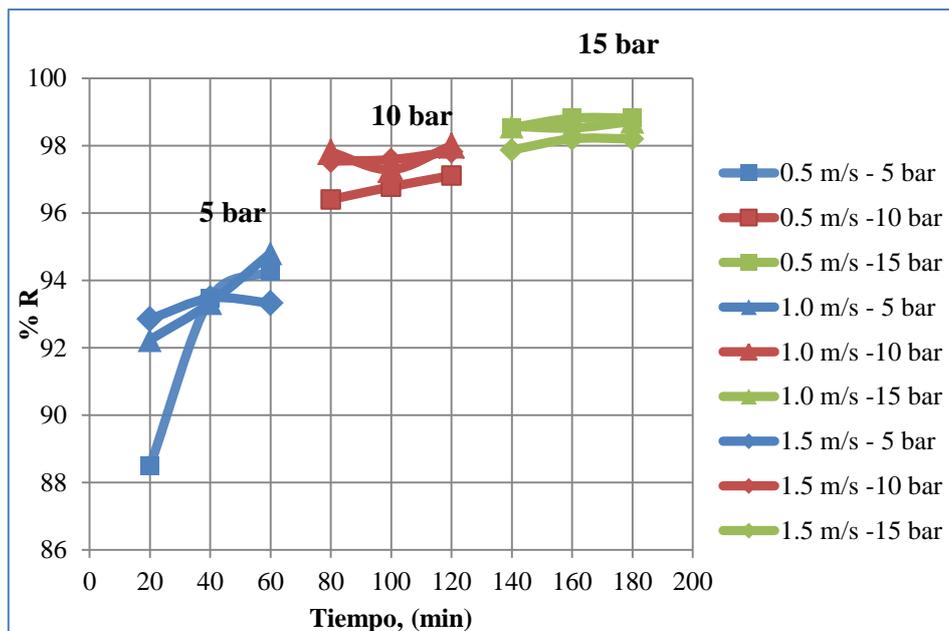


Figura 34. Comparativa entre el rechazo a los compuestos fenólicos para la disolución modelo Tipo I a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 90

6.4.2.2 Rechazo a la sal

De manera análoga que para los compuestos fenólicos, se procede a calcular el rechazo de la membrana a sal presente en las disoluciones modelo. El rechazo se calculó a partir de los resultados obtenidos de la medición de la conductividad del modo descrito en el apartado 5.4.

- **Membrana NF 270**

En la Figura 35 se presentan los resultados de los rechazos obtenidos para cada velocidad tangencial y presión transmembranal para las disoluciones modelo Tipo II: tirosol + sal y Tipo III: tirosol + sal + materia orgánica.

Se puede observar como el rechazo a las sales aumenta proporcionalmente con la presión. Para ver el efecto de la velocidad tangencial habría que diferenciar entre la disolución Tipo II y Tipo III. En la disolución Tipo II se obtiene más rechazo a la velocidad de 1.0 m/s. Sin embargo, en el caso de la disolución Tipo III, queda claro que a mayor velocidad se obtiene mayor rechazo. Comparando ambas disoluciones, los rechazos son ligeramente mayores para la disolución Tipo II que para la disolución Tipo III, que contiene materia orgánica, quedando de nuevo claro, como se observó para el caso del rechazo a los polifenoles, que un aumento de la concentración de la disolución

alimento produce un descenso del rechazo. Así, los rechazos más elevados a la sal se obtuvieron a 15 bar. El rechazo de sales para la disolución Tipo II fue del 24% a 1m/s, mientras que para la disolución Tipo III fue del 20% a 1.5 m/s.

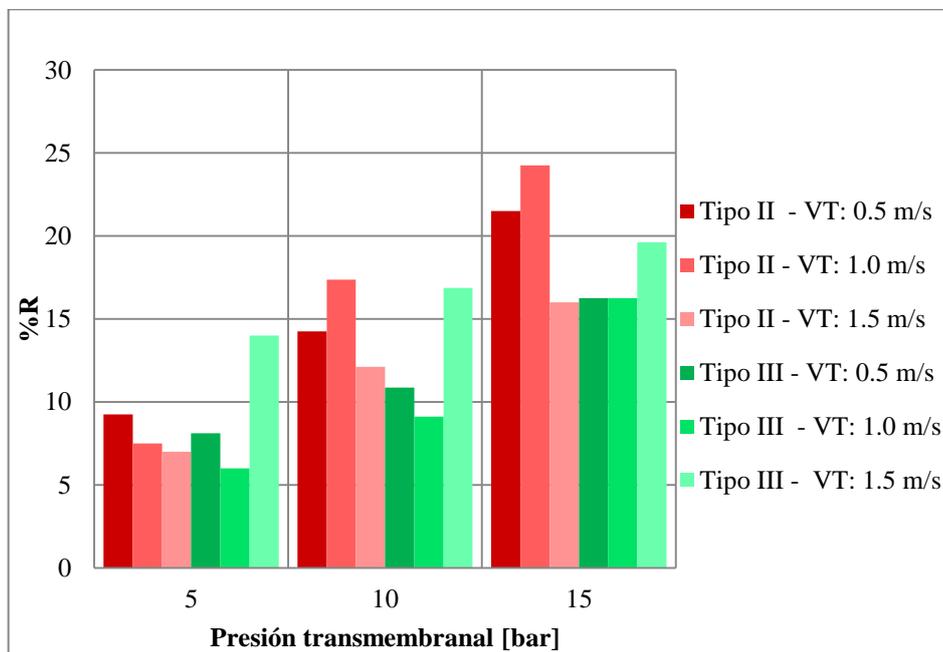


Figura 35. Comparativa entre el rechazo a la sal para las disoluciones modelo Tipo II y III a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 270

- **Membrana NF 245**

La Figura 36 muestra los rechazos de sal obtenidos para la membrana NF 245 en las condiciones de operación ensayadas. En este caso se puede observar claramente el efecto de la presión y también de la velocidad tangencial para ambas disoluciones. Así, en general, a mayor presión y velocidad, mayor rechazo de sales, siendo ligeramente superior para la disolución Tipo III. Esto podría ser debido a la presencia del ácido láctico, que podría depositarse en la superficie de la membrana e incrementar, de esta forma, el ensuciamiento y el rechazo. Sin embargo, las diferencias no son significativas y, para el caso más favorable, 15 bar y 1.5 m/s, los porcentajes de rechazo a la sal para la disolución Tipo II fueron del 18% y para la disolución Tipo III del 24%. Comparativamente, la membrana NF 245 rechaza más sales que la NF 270.

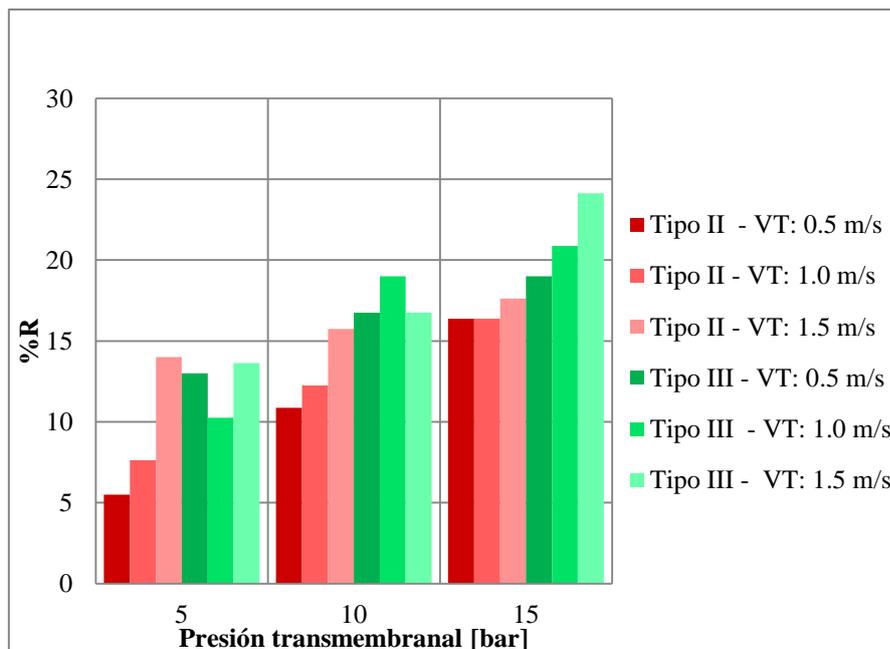


Figura 36. Comparativa entre el rechazo a la sal para las disoluciones modelo Tipo II y III a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 245

6.4.2.3 Rechazo a la DQO

Así como para la sal y los compuestos fenólicos se ha calculado el porcentaje de rechazo para la demanda química de oxígeno (DQO) para cada una de las membranas ensayadas, para ver la disminución de la materia susceptible a oxidación en el permeado con respecto a la alimentación.

- **Membrana NF 270**

En la Figura 37 se muestran los rechazos a la DQO obtenidos para cada una de las condiciones de operación ensayadas en las tres disoluciones modelo.

Se puede observar cómo el rechazo a la DQO aumenta con la presión y la velocidad tangencial en las disoluciones Tipo II y Tipo III, lo que corresponde, como se ha comentado, a la tendencia lógica. Para la disolución Tipo I, también se observó el mismo efecto de la presión mientras que el efecto de la velocidad tangencial fue más variable. En general, los rechazos son mayores para la disolución Tipo III que para la Tipo II. Así, a 15 bar y 1.5 m/s, se obtuvieron rechazos del 55% frente al 42%, respectivamente, lo que indica que la introducción de ácido láctico en la disolución hace aumentar el rechazo a la materia orgánica. A la vista de estos resultados, todo parece

indicar que la membrana rechace de manera superior a este compuesto que a los polifenoles. Comparando con el rechazo a los compuestos fenólicos para esta misma disolución modelo Tipo III, ponemos apreciar que, debido a que el rechazo a la DQO es superior que el rechazo a los polifenoles, esto es por la capacidad de la membrana para rechazar el ácido láctico.

El rechazo a la DQO para la disolución modelo Tipo I presenta valores similares a los obtenidos para los compuestos fenólicos, debido a que los compuestos fenólicos corresponden a la única materia orgánica presente en dicha disolución.

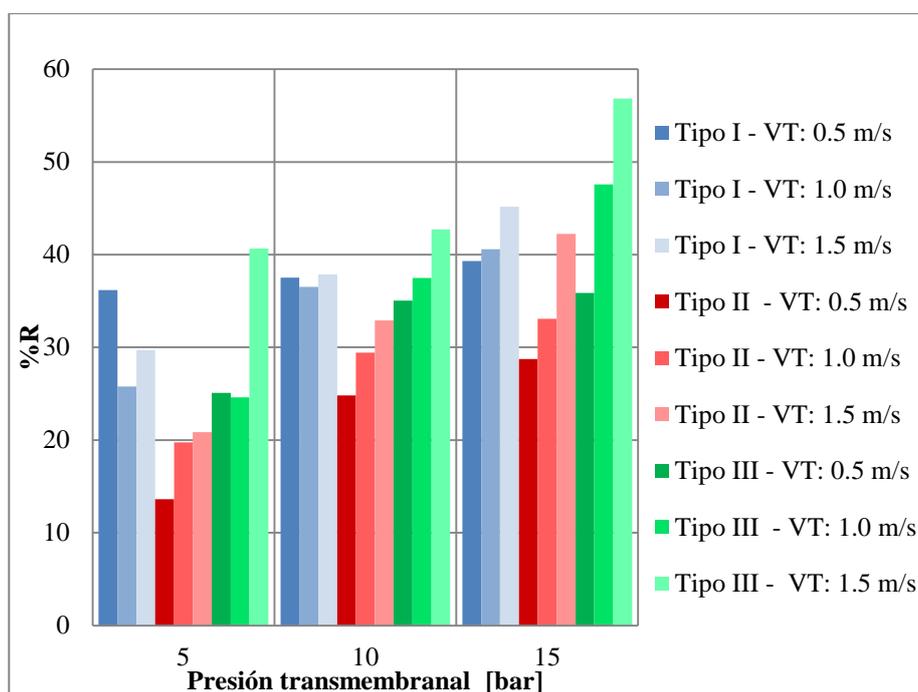


Figura 37. Comparativa entre el rechazo a la DQO para las tres disoluciones modelo, Tipo I, II, III a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 270

- **Membrana NF 245**

En la Figura 38 se muestran los rechazos a la DQO obtenidos para la membrana NF 245 en las condiciones de operación ensayadas. Como en el caso anterior, el rechazo aumenta con la presión de operación obteniéndose rechazos variables entre un 10-20% para las disoluciones Tipo I y Tipo II. Para la disolución Tipo III los rechazos fueron mayores, con un rango variable entre 20-55%. Esto parece indicar que esta membrana también presenta un rechazo mayor al ácido láctico que a los polifenoles y la sal.

Con respecto a la velocidad tangencial, cabe comentar que su efecto no fue muy significativo, especialmente para la disolución Tipo II.

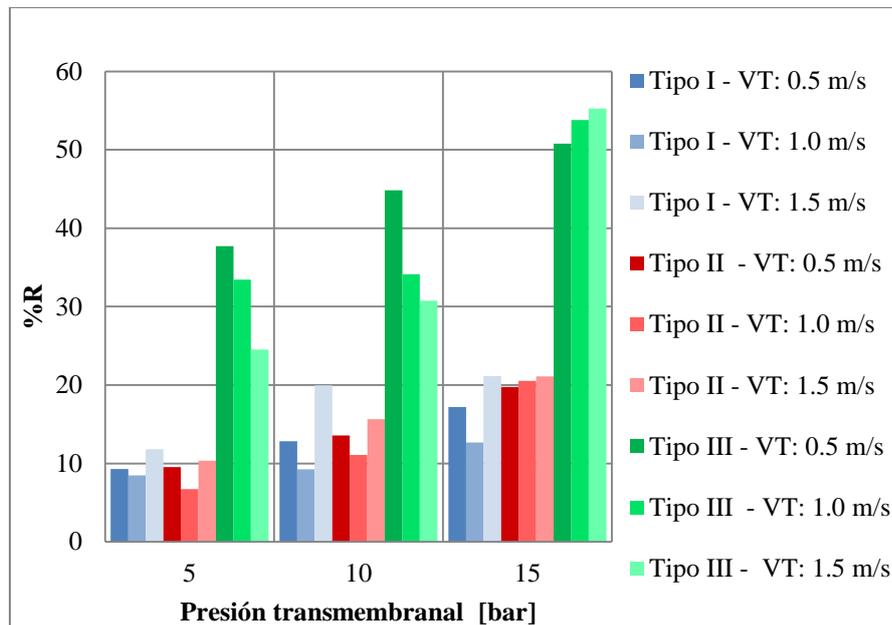


Figura 38. Comparativa entre el rechazo a la DQO para las tres disoluciones modelo, Tipo I, II, III, a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 245

- **Membrana NF 90**

En la Figura 39 se muestra el rechazo a los polifenoles, medido como rechazo a la DQO, para la membrana NF 90 para todas las condiciones de operación ensayadas y utilizando como alimento la disolución Tipo I.

Los resultados muestran rechazos elevados y un claro efecto de la presión, a diferencia de la velocidad tangencial, cuyo efecto fue menos acusado, si bien se puede apreciar el aumento del rechazo con esta variable. Así, los rechazos obtenidos fueron del 93.5%, 97% y 97.5% para 5, 10 y 15 bar, respectivamente. Cabe resaltar que tampoco hubo diferencias significativas en el rechazo obtenido al aumentar la presión de 10 a 15 bar.

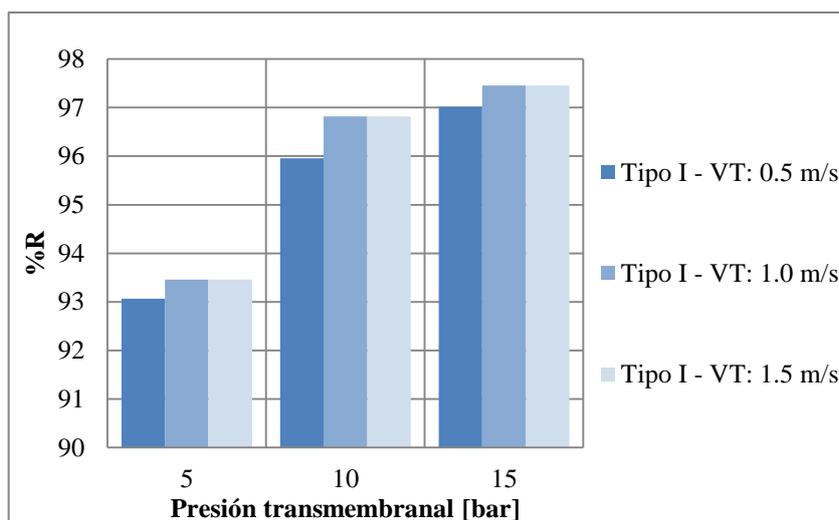


Figura 39. Comparativa entre el rechazo a la DQO para la disolución modelo Tipo I a las diferentes condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) para la membrana NF 90

Comparando con el rechazo obtenido para los polifenoles con el rechazo a la DQO en la membrana NF 90 se puede apreciar que los rechazos son similares, lo que significa que la DQO corresponde totalmente al tirosol (compuestos fenólicos).

6.4.3 Limpieza de membranas

Finalizados cada uno de los ensayos con las disoluciones modelo, se aplicó el protocolo de limpieza tal como se enunció en el apartado 5.5.3 de materiales y métodos. Posteriormente se realizó la comprobación de la permeabilidad para determinar el grado de recuperación de la membrana frente al ensuciamiento y, por lo tanto, para analizar la eficacia de los agentes de limpieza. El grado de recuperación se calculó como se explica en el apartado 5.5.3.

- **Membrana NF 270**

En la Tabla 9 se presenta el porcentaje de recuperación para la membrana NF 270 para cada uno de los ensayos realizados.

De acuerdo a la Tabla 9, los porcentajes de recuperación de la permeabilidad después de realizar la limpieza en su mayoría superaron el 100%. Es decir que la permeabilidad al agua tras la etapa de limpieza fue superior a la permeabilidad al agua inicial. Esto se debe a que el P3 Ultrasil 115 puede haber eliminado suciedad que tenía la membrana inicialmente y que no se eliminó en el acondicionamiento previo. Después

de realizar la limpieza, y el ensuciamiento a la membrana con las disoluciones modelo, los valores de densidad de flujo de permeado y de rechazo no variaron, por lo que se descarta que el agente de limpieza haya podido deteriorar la membrana.

Tabla 9. Resumen del protocolo de limpieza y recuperación de la membrana NF 270 para los diferentes ensayos con disoluciones modelo

Disolución modelo	Velocidad Tangencial [m/s]	Agente de Limpieza	Permeabilidad después de limpieza [L/hm ² bar]	Porcentaje de Recuperación [%]
Tipo I	0.5	P3 Ultrasil 115	8.58	86.49
	1	NaOH	9.01	90.83
	1.5	NaOH	8.57	86.39
		P3 Ultrasil 115	11.02	111.09
Tipo II	0.5	P3 Ultrasil 115	12.52	126.21
	1	P3 Ultrasil 115	12.42	125.20
	1.5	P3 Ultrasil 115	12.55	126.51
Tipo III	0.5	P3 Ultrasil 115	10.17	102.52
	1	P3 Ultrasil 115	9.38	94.56
	1.5	P3 Ultrasil 115	9.32	93.95
Permeabilidad Inicial [L/hm²bar]				
9.92				

En el caso de la disolución modelo Tipo I para la velocidad tangencial de 1.0 m/s se utilizó como agente de limpieza una disolución de NaOH a pH 11, utilizando el mismo protocolo que para el detergente P3 Ultrasil 115. Como se puede observar, el porcentaje de recuperación con NaOH a 1.0 m/s fue adecuado. De hecho, también se empleó NaOH para limpiar la membrana en el ensayo a 1.5 m/s, sin embargo no se obtuvo la recuperación esperada en el ensayo de permeabilidad. Como consecuencia, se utilizó el P3 Ultrasil 115 como agente de limpieza, mejorando considerablemente el rendimiento (111% de recuperación tras el ensayo con la disolución Tipo I a 1.5 m/s).

Hay también que destacar que, con la disolución modelo Tipo III, el porcentaje de recuperación cada vez va disminuyendo. Esto se debe a la fuerte carga orgánica de la misma, que favorece el ensuciamiento de la membrana.

- **Membrana NF 245**

En la Tabla 10 se muestra el porcentaje de recuperación para la membrana NF 245 para cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 10. Resumen del protocolo de limpieza y recuperación de la membrana NF 245 para los diferentes ensayos con disoluciones modelo

Disolución modelo	Velocidad Tangencial [m/s]	Agente de Limpieza	Permeabilidad después de limpieza [L/hm ² bar]	Porcentaje de Recuperación [%]
Tipo I	0.5	P3 Ultrasil 115	3.82	114.37
	1	P3 Ultrasil 115	3.70	110.78
	1.5	P3 Ultrasil 115	3.71	111.08
Tipo II	0.5	P3 Ultrasil 115	3.93	117.66
	1	P3 Ultrasil 115	3.89	116.47
	1.5	P3 Ultrasil 115	3.86	115.57
Tipo III	0.5	P3 Ultrasil 115	3.59	107.49
	1	P3 Ultrasil 115	3.90	116.77
	1.5	P3 Ultrasil 115	3.78	113.17
Permeabilidad Inicial [L/hm²bar]				
3.34				

El porcentaje de recuperación de esta membrana es superior al 100%, puesto que la permeabilidad luego de la limpieza es ligeramente mayor que la permeabilidad inicial al agua obtenida.

A diferencia de la NF 270, para esta membrana se aprecia un porcentaje de recuperación más constante, es decir, la recuperación es la misma independientemente de la disolución alimento considerada y de la velocidad tangencial empleada utilizando únicamente Ultrasil.

- **Membrana NF 90**

Los resultados del porcentaje de recuperación de la permeabilidad al agua osmotizada para cada uno de los ensayos realizados con la membrana NF 90 se muestran en la Tabla 11.

Como se puede observar, el porcentaje de recuperación en todos los casos fue similar o ligeramente superior al 100%.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede considerar que el protocolo de limpieza seleccionado es eficaz para recuperar la permeabilidad de la membrana.

Tabla 11. Resumen del protocolo de limpieza y recuperación de la membrana NF 90 para los diferentes ensayos con disoluciones modelo

Disolución modelo	Velocidad Tangencial [m/s]	Agente de Limpieza	Permeabilidad después de limpieza [L/hm ² bar]	Porcentaje de Recuperación [%]
Tipo I	0.5	P3 Ultrasil 115	3.42	99.13
	1	P3 Ultrasil 115	3.58	103.77
	1.5	P3 Ultrasil 115	3.64	105.51
Permeabilidad Inicial [L/hm²bar]				
3.45				

6.5 Modelización del rechazo al tirosol

6.5.1 Membrana NF 270

Después de realizar los cálculos para la membrana NF 270 siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.5.4 se tuvieron los siguientes resultados:

- **Disolución modelo Tipo I: Tirosol**
- *Sin considerar la polarización por concentración*

Los resultados obtenidos de la predicción del rechazo utilizando por medio de la ecuación (15) mediante el ajuste no lineal utilizando mínimos cuadrados tanto para la estimar el valor del parámetros σ como L_s se visualizan muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo I

σ	L_s (L/m ² h)
0.38	39.71

El valor del coeficiente de reflexión σ y L_s son típicos de membranas de NF. De acuerdo con el valor de σ obtenido, esto quiere decir que la membrana rechaza aproximadamente un 38% al tirosol.

En la Figura 40 se aprecia el ajuste del rechazo predicho por el modelo con respecto a los datos experimentales. El porcentaje de error relativo de los resultados predichos por el modelo con respecto a los experimentales es del 10.67%, lo que se puede considerar un valor aceptable.

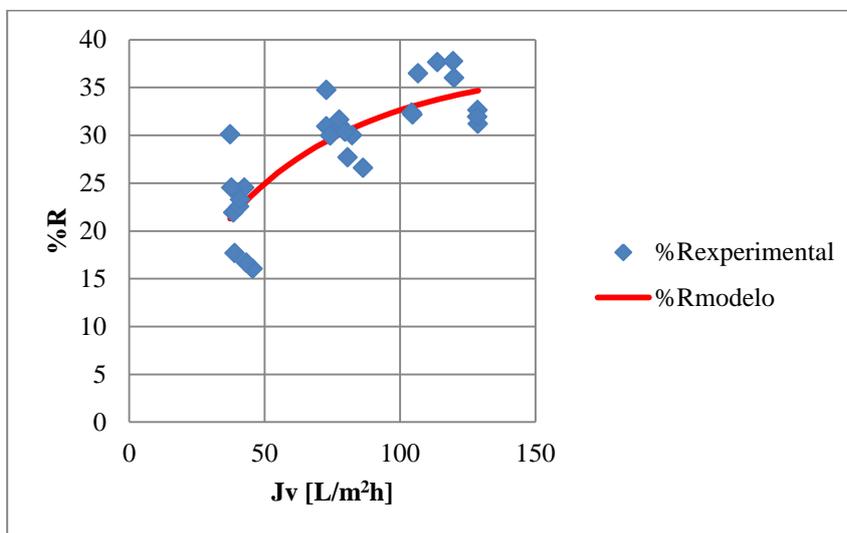


Figura 40. Predicción del rechazo con respecto al flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I

- *Considerando la polarización por concentración*

La predicción del rechazo se realizó también considerando la polarización por concentración en la superficie de la membrana, por lo que el ajuste no lineal mediante mínimos cuadrados se realizó tomando en cuenta este fenómeno, por medio de la ecuación (16).

En la Tabla 13 se aprecian los valores de los parámetros del modelo de Kedem Spiegler para la disolución modelo Tipo I para cada una de las velocidades tangenciales. Se ha incluido también el valor del coeficiente de transferencia de materia que se ha obtenido de forma experimental mediante el ajuste a la ecuación (16).

En esta Tabla se puede apreciar que los parámetros más altos corresponden a la velocidad tangencial de 1.0 m/s.

Los valores de k obtenidos a partir del ajuste de la ecuación (16) no son lógicos sobre todo para la velocidad tangencial de 1.5 m/s, puesto que a mayor velocidad tangencial mayor es el coeficiente de transferencia de materia del soluto y en este caso

no se cumple esta condición. Pero además el coeficiente de reflexión es muy alto, ya que experimentalmente la membrana NF 270 no rechazó esos porcentajes de tirosol.

Tabla 13. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler y coeficiente de transferencia de materia para el tirosol obtenidos para la disolución modelo Tipo I a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (18)

Velocidad Tangencial [m/s]	k [m/s]	σ	Ls [L/m ² h]
0.5	0.16	0.64	47.89
1.0	0.27	0.98	162.57
1.5	0.24	0.87	101.94

A partir de estos resultados, la predicción del rechazo a los compuestos fenólicos por medio del modelo de Kedem-Spiegler se aprecia en las Figuras 41, 42, 43 para cada velocidad tangencial y se compara con los valores obtenidos experimentalmente.

En la Figura 41 se puede observar que el rechazo del modelo presenta un buen ajuste en relación al rechazo experimental y tiene la misma tendencia, por lo que se puede afirmar que el modelo de Kedem Spiegler tiene una buena predicción. El error relativo promedio del rechazo predicho por el modelo para esta velocidad tangencial (0.5 m/s) es de 7.29%.

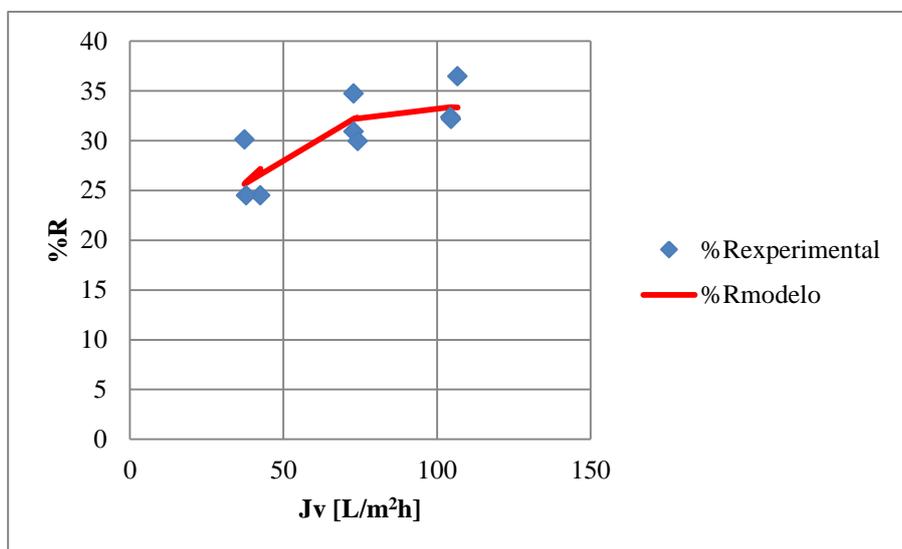


Figura 41. Predicción del rechazo con respecto a la densidad de flujo de permeado, Jv, mediante el modelo de Kedem Spiegler teniendo en cuenta la concentración por polarización y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I a la velocidad tangencial de 0.5 m/s

En las Figuras 42 y 43 se aprecia un mejor ajuste de los valores de rechazo predichos por el modelo con respecto a los experimentales. El modelo de Kedem Spiegler se ajusta de mejor manera para velocidades tangenciales más altas. El error relativo promedio para la velocidad tangencial de 1.0 m/s es de 6.17% y 2.37% para 1.5 m/s.

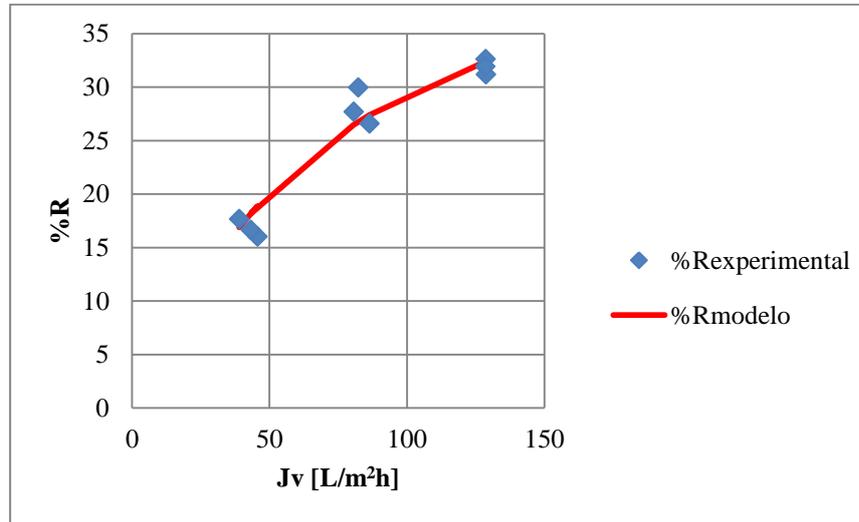


Figura 42. Predicción del rechazo con respecto a la densidad de flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler teniendo en cuenta la concentración por polarización y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I a la velocidad tangencial de 1.0 m/s

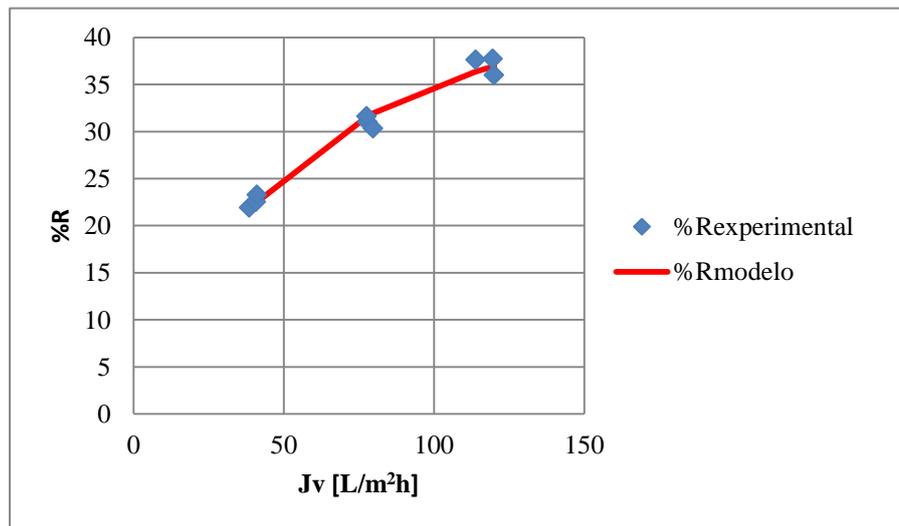


Figura 43. Predicción del rechazo con respecto a la densidad de flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler teniendo en cuenta la concentración por polarización y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I a la velocidad tangencial de 1.5 m/s

En función de estos resultados obtenidos, observando que el resultado de k no es lógico, y teniendo en cuenta que no hay diferencias significativas entre los rechazos y en las densidades de flujo de permeado obtenidos a las diferentes velocidades tangenciales, se eligió el modelo que no tiene en cuenta la polarización por concentración sobre la superficie de la membrana, por tanto se desprecia k . Este modelo ecuación (15) va a ser aplicado para todas las disoluciones modelo y para las tres membranas estudiadas.

- **Disolución modelo Tipo II: Tirosol + sal**

Para esta disolución modelo, debido a que no hay mucha diferencia en el rechazo a las diferentes velocidades tangenciales, se desprecia la concentración por polarización, por lo que para hacer el modelado de los rechazos mediante el modelo de Kedem Spiegler se utilizó la ecuación (15), en la cual no se toma en cuenta coeficiente de transferencia de materia k . El modelado se realizó para los resultados obtenidos a todas las velocidades tangenciales consideradas, con lo cual se obtuvo un resultado tanto para el parámetro σ como para L_s . En la Tabla 14 se observan los parámetros calculados mediante el algoritmo no lineal con la herramienta Solver.

Tabla 14. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo II

σ	L_s [L/m ² h]
0.09	32.04

El valor bajo de σ significa que la membrana es permeable al paso del tirosol a través de sus poros y que el transporte se debe fundamentalmente al flujo convectivo a través de la membrana.

La predicción del rechazo mediante el modelo de Kedem Spiegler para esta disolución modelo se aprecia en la Figura 44.

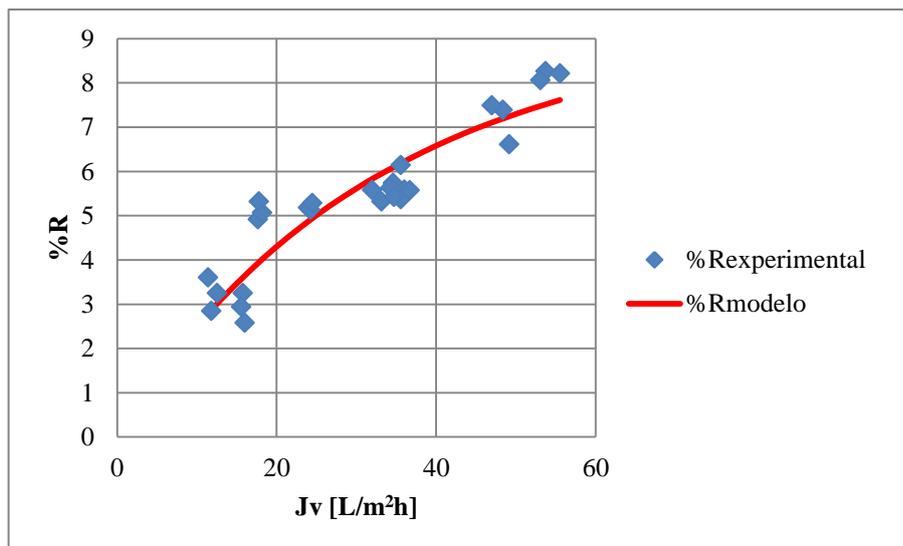


Figura 44. Predicción del rechazo con respecto al flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo II

Se observa un ajuste bastante bueno del rechazo predicho por el modelo con respecto a los valores experimentales. Se puede afirmar que el modelo de Kedem-Spiegler se ajusta de manera adecuada para esta disolución modelo. El error relativo promedio del modelado con respecto a los rechazos experimentales es de aproximadamente el 11.55%, el cual es un valor de error razonable.

- **Disolución modelo Tipo III: Tirosol + sal + materia orgánica**

Con el mismo fundamento descrito para la disolución modelo Tipo II, se realizó el modelado mediante el modelo de Kedem Spiegler del rechazo para ver si se observa un buen ajuste con respecto a los datos experimentales. Tampoco en este caso, por los motivos comentados, se tuvo en cuenta la concentración por polarización.

Realizando el respectivo ajuste mediante el Solver se obtuvo los resultados para los dos parámetros del modelo de Kedem Spiegler. Esto se aprecia en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo III

σ	L_s [L/m ² h]
0.16	91.45

El valor del coeficiente de reflexión σ (valor bajo) nos indica que la membrana no tiene facilidad para rechazar los compuestos fenólicos en presencia de sal y materia orgánica. Además, el coeficiente de permeabilidad del soluto es alto.

En la Figura 45 se puede analizar la predicción y ajuste de los rechazos predichos por el modelo con respecto a los experimentales.

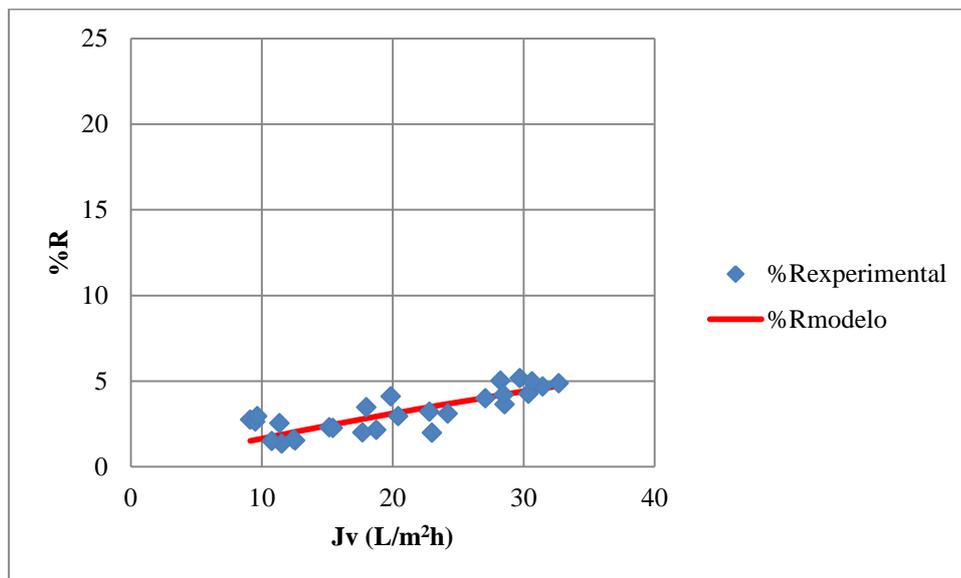


Figura 45. Predicción del rechazo con respecto al flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo III

En la Figura 45 se observa que los rechazos predichos por el modelo siguen la misma tendencia que los experimentales y presentan un grado de ajuste a éstos aceptable. El error relativo promedio del modelo con respecto a los datos experimentales es del 22.18%. Aunque el error es un poco alto en comparación a la disolución Tipo I y II, hay que tener en cuenta que los rechazos están comprendidos entre el 0 y 6%, por lo que también el error experimental en la determinación de la concentración en el permeado es superior.

Haciendo una comparativa para las tres disoluciones modelo para la membrana NF 270, el coeficiente de reflexión σ más alto se observa para la disolución modelo Tipo I, lo cual confirma los valores experimentales de rechazo al tirosol, que también fueron superiores para esta disolución. El valor más bajo de σ corresponde a disolución modelo II, es decir esta membrana no tiene facilidad de rechazar los compuestos fenólicos en presencia de sal. Para la disolución Tipo III el valor de σ es un poco superior al que corresponde a la disolución modelo Tipo II, pero la permeabilidad al soluto es alta, es

decir en esta disolución (sal + materia orgánica) el soluto (tiroso) tiene mucha facilidad para atravesar la membrana.

- **Membrana NF 245**

Como se analizó en el apartado 6.4.1.4, la velocidad tangencial no tiene influencia sobre el flujo de permeado y, sobre todo, sobre el rechazo para esta membrana. Por este motivo se descarta el fenómeno de polarización por concentración.

Análogamente que en la membrana NF 270, se realiza la predicción del rechazo para analizar cómo ajusta el modelo de Kedem Spiegler a los resultados obtenidos para las diferentes disoluciones estudiadas.

- **Disolución modelo Tipo I: Tiroso**

Tabla 16. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tiroso para la disolución modelo Tipo I

σ	Ls [L/m ² h]
0.19	30.28

En la Tabla 16 se aprecian los valores de los parámetros obtenidos con el algoritmo de mínimos cuadrados. El valor del coeficiente de reflexión es inferior al obtenido para la membrana NF 270, pero el valor de la permeabilidad al soluto es similar. La diferencia de σ en las dos membranas estudiadas se debe a que la membrana NF 245 tiene menos facilidad para rechazar los compuestos fenólicos en comparación a la NF 270, por esto los valores de los parámetros obtenidos.

En la Figura 46 se visualiza que los rechazos predichos por el modelo se ajustan razonablemente bien a los valores experimentales, debido a que el error relativo del rechazo predicho por el modelo es del 12.92%.

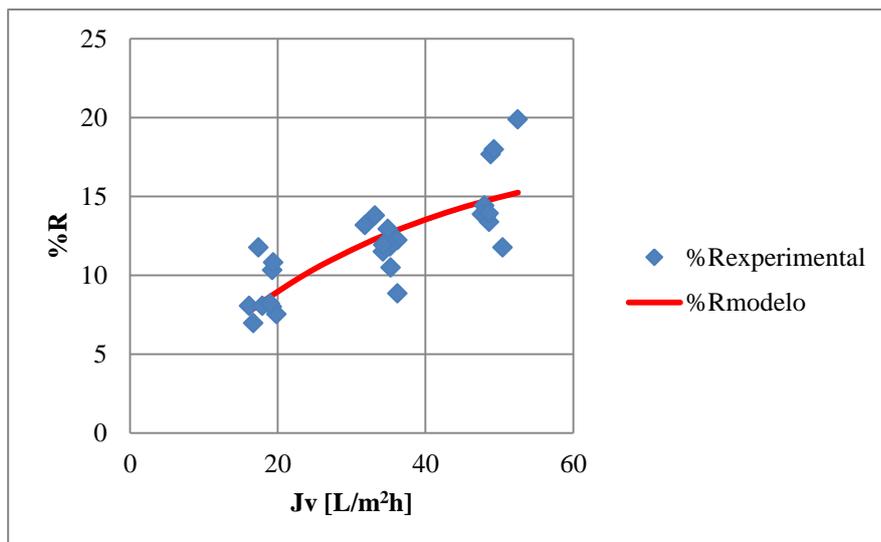


Figura 46. Predicción del rechazo con respecto al flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I

- **Disolución modelo Tipo II: Tirosol + sal**

En la Tabla 17 están los valores tabulados de los dos parámetros del modelo de Kedem Spiegler.

Tabla 17. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo II

σ	L_s [L/m²h]
0.05	10.50

El valor del coeficiente de reflexión es prácticamente cero, lo que significa que la membrana es totalmente permeable a la disolución analizada y que el flujo del tirosol a través de la membrana se debe fundamentalmente al flujo a través de poros. El valor del coeficiente de permeabilidad del soluto es muy pequeño.

Comparando los valores predichos por el modelo con los valores obtenidos experimentalmente, no hay un buen ajuste (82.39% de error relativo, que es el error más alto obtenido en todos los casos estudiados). Este elevado error se puede deber al efecto de la presencia de iones (Na^+ , Cl^-), es decir a la acumulación de la sal en la superficie de la membrana, lo que no tiene en cuenta el modelo de Kedem-Spiegler. Estos resultados se encuentran graficados en la Figura 47.

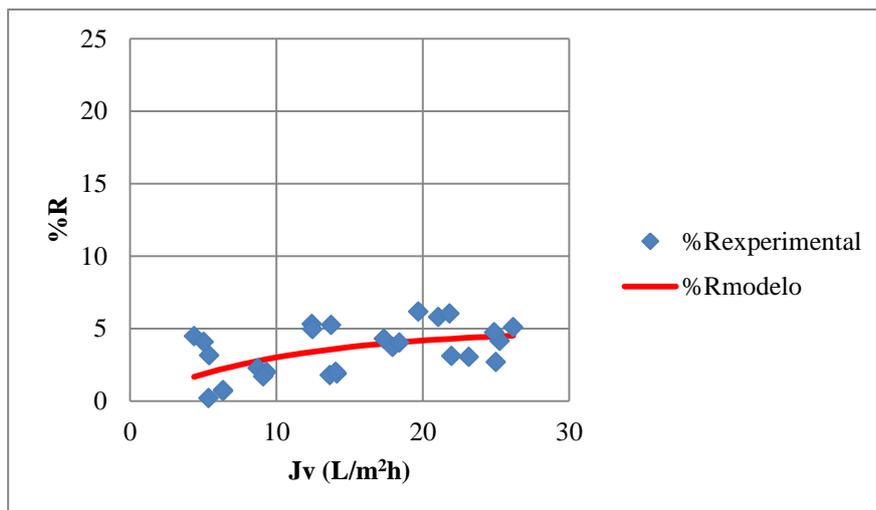


Figura 47. Predicción de % Rechazo con respecto al flujo de permeado J_v mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el %R experimental para la disolución modelo Tipo II

- **Disolución modelo Tipo III: Tirosol + sal + materia orgánica**

En la Tabla 18 se muestran los valores de los parámetros del modelo de Kedem Spiegler. El coeficiente de reflexión obtenido es igual al de la disolución modelo Tipo II, aunque el coeficiente de permeabilidad del soluto es un poco superior.

Tabla 18. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo III

σ	L_s [L/m ² h]
0.05	19.55

De igual manera que en el caso anterior, no hay buen ajuste entre los valores del rechazo calculados por el modelo y los experimentales, siendo el error relativo del 40.90%. Esto se puede visualizar en la Figura 48. La presencia de la sal en la disolución hace que la retención al tirosol disminuya, como ya se observó para la disolución modelo Tipo II.

Comparando los parámetros del modelo de Kedem Spiegler para las tres disoluciones modelo para la membrana NF 245, se puede apreciar que, al igual que en la membrana NF 270, el coeficiente de reflexión, σ , es superior para la disolución modelo Tipo I. No obstante se observan valores bajos de σ para las tres disoluciones. Esto significa que esta membrana no tiene habilidad para rechazar los compuestos fenólicos. Para esta disolución modelo el coeficiente de permeabilidad es alto en

relación a las otras dos disoluciones modelo, lo que significa de igual manera que el soluto permea con gran facilidad por los poros de la membrana.

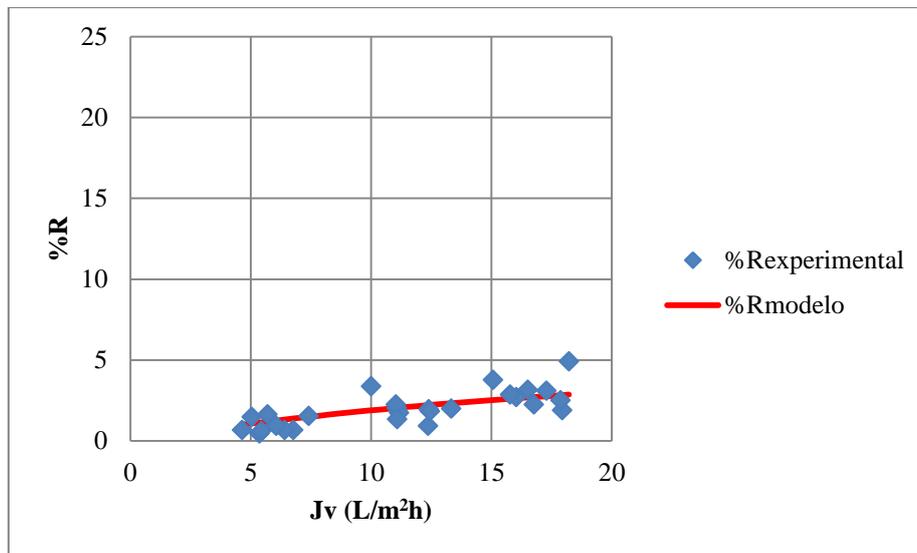


Figura 48. Predicción de % Rechazo con respecto al flujo de permeado J_v mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el %R experimental para la disolución modelo Tipo III

En el caso de las disoluciones modelo Tipo II y III se aprecia que tienen un σ semejante y muy pequeño, lo que significa que para estas dos disoluciones modelo esta membrana no tiene facilidad para rechazar los compuestos fenólicos tanto en presencia de sal como de sal + materia orgánica. El coeficiente de permeabilidad al soluto es parecido, por lo que se puede decir que esta membrana tiene la misma permeabilidad para el tirosol en presencia de sal como de sal y materia orgánica.

- **Membrana NF 90**

Para la membrana NF 90 sólo se ha realizado el análisis para la disolución modelo Tipo I, pues es la única que se ha ensayado. Para esta membrana también se desprecia la polarización por concentración, debido a que no existe mayor diferencia entre el rechazo a las diferentes velocidades tangenciales.

Tabla 19. Parámetros del modelo de Kedem Spiegler para el tirosol para la disolución modelo Tipo I

σ	Ls [L/m²h]
1.00	0.82

El coeficiente de reflexión σ obtenido para esta disolución modelo es 1.00 (máximo valor), lo que significa que el máximo rechazo de la membrana al tirosol es del 100%. Esto también quiere decir que el mecanismo de transporte del tirosol a través de la membrana es por disolución difusión y no por flujo a través de poros. Además, el coeficiente de permeabilidad del soluto es bajo. En la práctica esto resulta real puesto que el rechazo a los compuestos fenólicos varió entre el 88 y el 99%.

Mediante el modelo de Kedem Spiegler para esta membrana es para la que existe un mayor grado de ajuste entre los resultados predichos por el modelo y los experimentales. Esto se observa en la Figura 49. El error relativo promedio es del 1.05%, prácticamente despreciable.

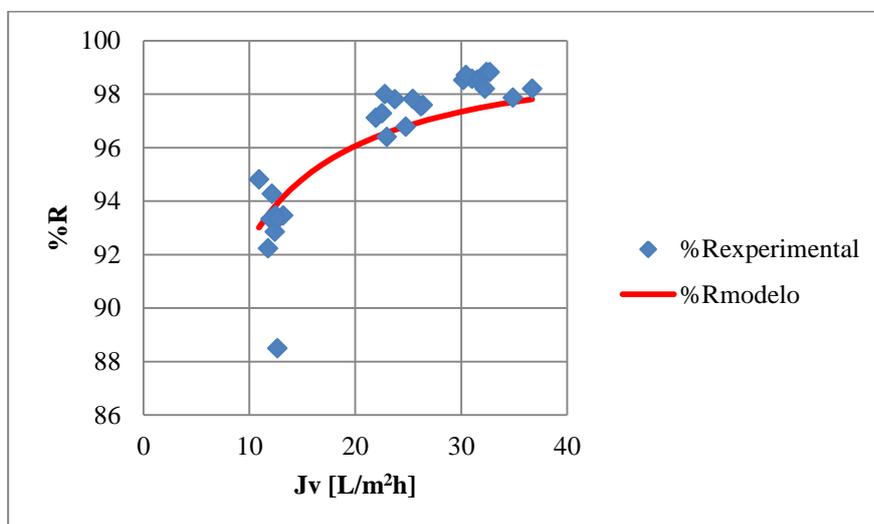


Figura 49. Predicción del rechazo con respecto al flujo de permeado, J_v , mediante el modelo de Kedem Spiegler y comparación con el rechazo experimental para la disolución modelo Tipo I

Después de haber realizado el modelado del rechazo al tirosol para las tres membranas estudiadas, a continuación se presenta en la Tabla 20 el porcentaje de error relativo promedio del rechazo predicho por el modelo de Kedem Spiegler con respecto a los datos experimentales. El modelo de Kedem Spiegler funciona mejor con la membrana NF 90 (presenta el error más bajo de todos) y de las tres disoluciones modelo estudiadas, la disolución modelo que presenta el error relativo más bajo para las tres membranas es la disolución modelo Tipo I, que contiene únicamente tirosol.

Tabla 20. Error relativo promedio del rechazo predicho por el modelo de Kedem Spiegler con respecto al experimental para cada una de las membranas ensayadas y disoluciones modelo

Membrana	Disolución Modelo	% Error Modelo
NF 270	Tipo I	10.67
	Tipo II	11.55
	Tipo III	22.18
NF 245	Tipo I	12.92
	Tipo II	82.39
	Tipo III	40.90
NF 90	Tipo I	1.05

6.6 Selección de la membrana y de las condiciones de operación

En la Tabla 21 se indica a manera de resumen los resultados obtenidos para la disolución modelo Tipo III (esta disolución modelo es la más parecida al agua residual generada en la elaboración de las aceitunas de mesa), con todas las condiciones de operación tanto para la membrana NF 270 como para la NF 245.

Tabla 21. Cuadro resumen con los resultados experimentales para las diferentes condiciones de operación para las membranas NF 270 y NF 245

Velocidad Tangencial [m/s]	Presión [bar]	J _v [L/m ² h]		% R Compuestos Fenólicos		% R Sal		% R DQO	
		NF 270	NF 245	NF 270	NF 245	NF 270	NF 245	NF 270	NF 245
0.5	5	12.73	5.74	2.11	0.59	8.13	13.00	25.10	37.70
	10	23.30	11.49	2.67	2.00	10.88	16.75	35.06	44.84
	15	32.12	17.21	5.01	3.34	16.25	19.00	35.86	50.79
1.0	5	10.74	6.08	1.46	0.73	6.00	10.25	24.60	33.45
	10	19.76	11.54	2.13	1.87	9.13	19.00	37.50	34.14
	15	27.84	17.00	3.93	3.17	16.25	20.88	47.58	53.79
1.5	5	10.23	6.62	2.76	1.55	14.00	13.63	40.66	24.51
	10	19.64	12.36	3.58	1.92	16.88	16.75	42.74	30.74
	15	29.94	17.74	4.63	2.54	19.63	24.13	56.85	55.25

Como el objetivo de este trabajo es la recuperación de compuestos fenólicos. Es importante tener en cuenta que estos compuestos (polifenoles) se tienen que separar de tanto de la sal como del ácido láctico (principal contribuyente a la DQO). Dados los rechazos tan bajos a los polifenoles que se obtuvieron para ambas membranas, éstos se recuperarán en la corriente de permeado. Por otro lado el rechazo a la sal también es

muy bajo para las membranas de NF, como las empleadas en este trabajo. Por tanto, por medio de las membranas de NF empleadas no es posible separar los polifenoles de la sal y éstos se deben separar posteriormente empleando otra operación de separación, como por ejemplo adsorción. De este modo, el objetivo principal es la separación de los polifenoles del resto de la materia orgánica. Para ello se debe conseguir el máximo rechazo de materia orgánica y el mínimo rechazo de los polifenoles.

Para establecer que membrana es adecuada y las mejores condiciones de operación de ésta, se toman en cuenta cuatro parámetros determinantes en la calidad tanto del rechazo como del permeado los cuales son: densidad de flujo de permeado, rechazo a los compuestos fenólicos, a la sal y a la DQO. La densidad de flujo de permeado debe ser alta para tener una elevada productividad en el proceso de separación. El contenido de polifenoles debe ser alto en el permeado, porque a estos compuestos se los desea obtener en esta corriente. La materia orgánica debe ser rechazada lo máximo posible, es decir, se debe tener la máxima cantidad en el rechazo y la mínima en el permeado.

La membrana NF 270 produce más densidad de flujo de permeado que la NF 245 siendo las condiciones óptimas de operación para este parámetro una velocidad tangencial de 0.5 m/s y una presión transmembranal de 15 bar.

Pero como el objetivo de este trabajo fin de máster es la recuperación de compuestos fenólicos, como se ha comentado, lo óptimo en este caso es recuperar dichos compuestos en el permeado y, al mismo tiempo, conseguir rechazos elevados de materia orgánica. La membrana que rechaza en menor medida los compuestos fenólicos es la NF 245 a 0.5 m/s y 5 bar de presión, mientras que la membrana NF 270 a 15 bar y 1.5 m/s rechaza en mayor medida la materia orgánica. No obstante, las diferencias entre los rechazos a estos compuestos para las dos membranas no es muy acusada.

La membrana NF 270 sería la membrana escogida para la recuperación de compuestos fenólicos. Las condiciones de operación para esta membrana serían a 15 bar de presión y velocidad tangencial de 1.5 m/s. A estas condiciones de operación se obtiene el valor más alto de densidad de flujo de permeado y de rechazo a la DQO más alto, siendo el rechazo a los polifenoles bajo.

Comparando con los resultados obtenidos por otros autores, Alfredo Cassano et al., 2013, [19] obtuvieron un rechazo a los compuestos fenólicos del 22% a partir de las

aguas residuales de la elaboración de aceite de oliva (alpechín). Aunque la membrana utilizada por estos autores es otra (N30F, de la casa comercial Microdyn-Nadir), es importante destacar que el porcentaje de polifenoles rechazados es bajo, pero superior al observado en la presente investigación. En este trabajo, para la membrana y las condiciones de operación seleccionadas, el rechazo a los polifenoles fue del 4.63%, a la DQO de 56.85% y la sal de 19.63%, con una densidad de flujo de permeado de 29.94 L/hm².

7. CONCLUSIONES

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

- Como cabía esperar, la densidad de flujo de permeado aumenta con la presión transmembranal aplicada. Los valores de flujo de permeado fueron siempre superiores para la membrana NF 270, seguida por las membranas NF 245 y la NF 90, ambas con valores de flujo de permeado similares para la disolución modelo Tipo I.
- La membrana NF 90 se descartó para las disoluciones modelo Tipo II y Tipo III, dado que la presión osmótica provocada por la sal impedía, a las presiones de operación ensayadas, generar flujos de permeado.
- La densidad de flujo de permeado disminuyó al aumentar la complejidad de la disolución, siendo superior para la disolución modelo Tipo I, a continuación la Tipo II y observándose el menor valor para la disolución Tipo III.
- El efecto de la velocidad tangencial sobre la densidad de flujo de permeado para la disolución Tipo I fue despreciable en el caso de las membranas NF 90 y NF 245. Sin embargo, un cierto efecto fue observado para la NF 270. Así, las densidades de permeado fueron mayores y similares para las velocidades de 1.5 m/s y 1 m/s (116.04 L/hm² y 124.27 L/hm² respectivamente) mientras que para 0.5 m/s los valores obtenidos fueron ligeramente inferiores (102.78 L/hm²), esto referido a 15 bar de presión.
- Para la disolución modelo Tipo II y las membranas NF 270 y NF 245, el efecto de la velocidad tangencial sobre la densidad de flujo de permeado fue proporcional a la velocidad tangencial ensayada. Sin embargo, para la disolución modelo Tipo III, el efecto de la velocidad sólo se observó en la membrana NF 270 (32.24 L/hm², 27.87 L/hm², 29.96 L/hm² a velocidades de 0.5 m/s, 1.0 m/s, 1.5 m/s respectivamente) mientras que tuvo un efecto nulo sobre la NF 245 (17.21 L/hm², 17.01 L/hm², 17.74 L/hm² a velocidades de 0.5 m/s, 1.0 m/s, 1.5 m/s respectivamente). Todos estos valores están referidos a 15 bar de presión.
- La presencia de sal en las disoluciones modelo II y III hace que el rechazo a los compuestos fenólicos disminuya, lo que se observó tanto para la membrana NF 270 como para la NF 245 y para todas las condiciones de operación. Así, para la

disolución Tipo I el rechazo varió entre un 16% y un 36% para la membrana NF 270 y entre el un 6% y un 15% para la membrana NF 245. En la disolución Tipo II el rechazo varió entre un 3% y un 8% y entre un 1% y un 5% para las membranas NF 270 y NF 245, respectivamente. Para la disolución tipo III varió entre un 1% y un 5% para la membrana NF 270 y entre un 1% y un 3% para la membrana NF 245.

- La presencia de ácido láctico en la disolución modelo tipo III redujo aún más el rechazo a los compuestos fenólicos tanto para la membrana NF 270 como para la membrana NF 245 en todas las condiciones de operación. La disminución de dicho rechazo varió entre un 1% y un 5% para la membrana NF 270 y entre un 1% y un 3% para la membrana NF 245.
- A mayor presión de operación y velocidad tangencial aumenta el rechazo a los compuestos fenólicos, lo que se observó para las tres membranas estudiadas y las diferentes disoluciones modelo.
- De igual manera, a mayor presión y velocidad tangencial se observó en todos los casos mayor rechazo a la sal. En el caso de la membrana NF 270 el rechazo a la sal varió entre el 7% y el 24% para la disolución modelo Tipo II y entre el 6% y el 20% para la disolución modelo Tipo III. En la membrana NF 245, el rechazo varió entre el 6% y el 18% para la disolución modelo Tipo II y entre 13% y el 24% para la disolución modelo Tipo III.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sánchez M.T., 2003. “Procesos de elaboración de alimentos y bebidas”. Editorial Mundi- Prensa. Madrid.
- [2] Moreno J., Moral R., García J., Pascual, Bernal M., 2014. “De residuo a recurso: El camino hacia la sostenibilidad”. Editorial Mundi- Prensa. Madrid.
- [3] Usaquen S., 2008. “Aprovechamiento y valorización del alperujo tratado térmicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol”. Tesis de Grado. Pontificia Universidad Javeriana.
- [4] Muñoz E., Grau M., 1998. “Ingeniería Química”, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid.
- [5] Hernandez A., Tejerina F., Arribas J., Martinez L., Martinez F., 1990. “Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa”, Universidad de Murcia Secretariado de Publicaciones, Murcia
- [6] Fierro D., Boschetti A., Abetz V., 2012. “The solution-diffusion with imperfections model as a method to understand organic solvent nanofiltration of multicomponent systems”. *Journal of Membrane Science* 413–414, 91–101.
- [7] Mohammad A., Teow Y., Ang W., Chung Y., Oatley-Radcliffe D., Hilal N., 2015. “Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects”. *Desalination*. 356, 26–254.
- [8] Ochando J., Verardo V., Segura A., Martinez A., 2015. “Analysis of the concentration polarization and fouling dynamic resistances under reverse osmosis membrane treatment of olive mill wastewater”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31, 132–141.
- [9] Corbatón M., 2015. “Limpieza de membranas de ultrafiltración aplicadas en la industria alimentaria por medio de técnicas no convencionales y caracterización del ensuciamiento de las membranas”. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- [10] Cuartas B., Vincent M., Álvarez S., Alcaina M., Soriano E., 2007. “Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using

the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partitioning models”. *Separation and Purification Technology* 56, 38–46.

[11] Hidalgo A., León G., Gómez M., Murcia M., Gómez E., Gómez J., 2013. “Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes”. *Desalination* 315, 70–75.

[12] Santafé A., Gozávez J., Lora J., 2008. “Applicability of the DSPM with dielectric exclusion to a high rejection nanofiltration membrane in the separation of nitrate solutions”. *Desalination* 221, 268–276.

[13] Suarez L., 2014. “Reutilización de detergentes industriales: Aplicación de la tecnología con membranas en disoluciones modelo de detergentes”, Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

[14] Labbez C., Fievet P., Thomas F., Szymczyk A., Vidonne A., Foissy A., Pagetti P., 2003. “Evaluation of the “DSPM” model on a titania membrane: measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability”. *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 200–211.

[15] Al-Amoudi A., Lovitt R., 2007. “Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency”. *Journal of Membrane Science* 303, 4–28.

[16] Martínez L., Hodaifa G., Rodríguez, S., Giménez, J., Ochando J., 2011. “Degradation of organic matter in olive oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction”. *Chemical Engineering Journal*. 173 (2), 503–510.

[17] Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzcu M., 2004. “Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation”. *Separation and Purification Technology*. 36 (1), 23–31.

[18] Conidi C., Cassano A., Drioli E., 2012. “Recovery of phenolic compounds from orange press liquor by nanofiltration”. *Food and Bioproducts Processing*. 90, 867–874.

[19] Cassano A., Conidi C., Giorno L., Drioli E., 2013. “Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques”. *Journal of Hazardous Materials* 248–249, 185–193.

- [20] Garcia E., Cassano A., Criscuoli A., Conidi C., Drioli E., 2010. “Recovery and concentration of polyphenols from olive mil wastewaters by integrated membrane system”, *Water Research* 44, 3883- 3892.
- [21] Russo C., 2007. “A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)”, *Journal of Membrane Science* 288, 239–246.
- [22] Coskun T., Debik E., Manav M., 2010. “Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *Desalination* 259, 65–70.
- [23] Carbonell C., Corbatón M., Álvarez S., Bes A., Mendoza J., Pastor L., 2016. “Determination of fouling mechanisms in polymeric ultrafiltration membranes using residual brines from table olive storage wastewaters as feed”, *Journal of Food Engineering* 187, 14-23.
- [24] Singleton V., Orthofer R., Lamuela-Raventós R., 1999. “Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent”. *Methods in Enzymology* 299, 152-178.
- [25] Liang C., Chien C., Ji L., 2015. “Effect of esterification condensation on the Folin–Ciocalteu method for the quantitative measurement of total phenols”. *Food Chemistry* 170, 10–15.