

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**

**Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo**



## **Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnología de membranas**

### **TESIS DOCTORAL**

**Presentada por:**

**Hernán Patricio Muñoz Guerrero**

**Dirigida por:**

**Dr. Daniel José Vidal Brotóns**

**Dr. José Manuel Barat Baviera**

**Valencia, Julio de 2010**





UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

**DANIEL JOSÉ VIDAL BROTONS Y JOSÉ MANUEL BARAT BAVIERA,  
CATEDRÁTICOS DE UNIVERSIDAD DEL DEPARTAMENTO DE  
TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE  
VALENCIA,**

**CONSIDERAMOS:** que la memoria titulada ***GESTIÓN MEDIOAMBIENTAL DE SALMUERAS DE DESALADO DE BACALAO. TRATAMIENTO MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS***, que presenta D. Hernán Patricio Muñoz Guerrero, para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Valencia, y que ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Tecnología de Alimentos (DTA) y en el Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IUIAD) de la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral, por lo que

**AUTORIZAMOS** al interesado su presentación.

Valencia, España, a 1 de julio de 2010

Fdo. Daniel José Vidal Brotóns  
Director de Tesis

Fdo. José Manuel Barat Baviera  
Director de Tesis



## *Dedicatoria*

Dedico el presente trabajo a:

A mi familia (Sigrid y Matías), quienes me han acompañado en este desafío. Gracias por vuestro cariño y constante apoyo.

A mis padres, Eliseo (QEPD) y María, por vuestro inmenso cariño, comprensión y constante aliento. Todo cuanto soy, se lo debo a ustedes.



## *Agradecimientos*

Al término del presente trabajo, se me viene a la memoria los inolvidables momentos vividos durante este tiempo en Valencia. Junto a ellos, muchas personas que me han ayudado al desarrollo de este trabajo y muchos también que, tanto a mi familia como a mí, nos han hecho sentir a Valencia como nuestra segunda casa, regalándonos su amistad y ocupando un lugar especial en nuestros corazones. Quiero agradecer:

- A mis directores de tesis, por darme su confianza y por todo el apoyo y enseñanzas entregada a lo largo del desarrollo de este trabajo
- A la Universidad de Antofagasta y a mis colegas del Departamento de Alimentos
- A los profesores y personal técnico de apoyo que, directa o indirectamente, contribuyeron en el desarrollo de este trabajo
- A mis compañeros, algunos ya han marchado y otros recién empiezan. A todos muchas gracias por vuestra ayuda y constante apoyo
- A mis grandes amigos, por vuestra fraternidad, confianza, generosidad y por lo grandes momentos vividos
- A mis familiares: hermanos, sobrinos, suegros. Quienes siempre han tenido una palabra de aliento y nos han apoyado desde la distancia

A todos les deseo éxito en vuestro desarrollo profesional y plenitud y felicidad en lo personal. Que la fortuna les acompañe, tal como me ha acompañado a mí.



## RESUMEN

El desalado de bacalao es una operación que involucra procesos de transferencia de materia, donde principalmente se transfieren iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y proteínas solubles, por lo que la gestión medioambiental de este vertido se hace necesaria. La tecnología de membranas es una opción que permite en forma simultánea concentrar estas disoluciones y separar selectivamente sus componentes.

El objetivo de este trabajo fue el estudio de la viabilidad técnica del tratamiento de una salmuera residual, proveniente del desalado de bacalao, a través de tecnología de membrana para su gestión medioambiental. La salmuera residual utilizada en las diferentes experiencias fue obtenida del desalado de filetes de bacalao salado, en una relación de 1:7 partes en masa bacalao:agua.

El análisis de los fenómenos de transferencia de materia indicaron que los principales componentes transferidos fueron agua y NaCl y, en menor proporción, proteínas y sustancias nitrogenadas. En las pruebas de filtración frontal se observó que el pH de la salmuera afecta directamente a la carga de las proteínas, y por tanto a las fuerzas repulsivas entre las moléculas. Se determinó las mejores condiciones (mayor flujo de permeado y menor presencia de SV en el permeado) se logran para un valor de pH de 6,5. Tanto en la MF como en la UF se estableció que la presión es determinante en la densidad de flujo de permeado y en el ensuciamiento de la membrana. La MF como pretratamiento amplía el rango de presiones en que J es manejado por la fuerza impulsora, sin embargo implica un costo adicional. Los resultados de las experiencias de UF en modo concentración mostraron que el índice de rechazo de proteínas fue superior al 98%, mientras que la DQO disminuyó en un  $27\pm 2$  % y la  $\text{DBO}_5$  en un  $74\pm 1$  %. Los resultados obtenidos demuestran la factibilidad tecnológica de la aplicación de la de tecnología de membrana en la remoción de las partículas coloidales presentes en la salmuera residual del desalado de bacalao. La efectividad y eficiencia de proceso dependerá de las condiciones de operación utilizadas, lo que resalta la importancia del estudio del efecto de estas en la densidad de flujo (J) y en el ensuciamiento de las membranas, logrando compatibilizar el rendimiento del proceso, con la vida útil de las membranas utilizadas.



## ABSTRACT

Cod desalting is an operation that involves mass transfer processes, where mainly  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions and soluble proteins are transferred. Thus environmental management of this effluent is needed. The membrane technology is an option that allows concentration of these solutions and the selective separation of its components.

The aim of this work was the study of the technical feasibility of membrane technology treatment of residual brine coming from the cod desalting for improving environmental management. The residual brine used in different experiments was obtained from the desalting of salted cod fillets in a mass ratio of 1:7 of cod:water.

Analysis of mass transfer phenomena suggested that the main components transferred during cod desalting were water and NaCl and to a lesser extent, proteins and nitrogenous substances. Dead-end filtration experiences showed that the pH of the brine directly affects the charge of proteins and therefore the electrostatic repulsion between molecules. We determined that the best pH condition (higher permeate flux and lower presence of SV in permeate) was 6.5. Both for the MF and the UF was established that the pressure is decisive in the permeate flux and membrane fouling. The MF as pretreatment has a wide pressure range in which J is driven by the driving force, however involves an additional cost. The results of the experiences of UF concentration mode showed that the protein rejection rate was over 98%, while COD dropped by  $27 \pm 2\%$  and  $\text{BOD}_5$  by  $74 \pm 1\%$ . The results demonstrate the technological feasibility of the application of membrane technology in the removal of colloidal particles present in the residual brine from the cod desalting. The effectiveness and efficiency of process will depend on the operating conditions used, which highlights the importance of studying the effect of these conditions on the flux density (J) and the fouling of membranes, achieving process performance compatible with membrane useful life.



## RESUM

El dessalat d'abadejo és una operació que involucra processos de transferència de matèria, on principalment es transfereixen ions  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  i proteïnes solubles, per la qual cosa la gestió mediambiental d'aquest abocament es fa necessària. La tecnologia de membranes és una opció que permet en forma simultània concentrar estes dissolucions.

L'objectiu d'aquest treball va ser l'estudi de la viabilitat tècnica del tractament d'una salmorra residual, provinent del dessalat d'abadejo, a través de tecnologia de membrana per a la seua gestió mediambiental. La salmorra residual utilitzada en les diferents experiències va ser obtinguda del dessalat de filets d'abadejo salat, en una relació de 1:7 parts en massa abadejo:aigua.

L'anàlisi dels fenòmens de transferència de matèria van indicar que els principals components transferits van ser aigua i NaCl i, en menor proporció, proteïnes i substàncies nitrogenades. En les proves de filtració frontal es va observar que el pH de la salmorra afecta directament la càrrega de les proteïnes, i per tant a les forces repulsives entre les molècules. Es va determinar les millors condicions (major flux de permeat i menor presència de SV en el permeat) s'aconsegueixen per a un valor de pH de 6,5. Tant en la MF com en la UF es va establir que la pressió és determinant en la densitat de flux de permeat i en l'embrutiment de la membrana. La MF coma pretractament amplia el rang de pressions en què J és manejat per la força impulsora, no obstant això implica un cost addicional. Els resultats de les experiències d'UF en mode concentració van mostrar que l'índex de rebuig de proteïnes va ser superior al 98%, mentre que la DQO va disminuir en un  $27 \pm 2$  % i la  $\text{DBO}_5$  en un  $74 \pm 1$  %. Els resultats obtinguts demostren la factibilitat tecnològica de l'aplicació de la de tecnologia de membrana en la remoció de les partícules col·loïdals presents en la salmorra residual del dessalat d'abadejo. L'efectivitat i eficiència del procés dependrà de les condicions d'operació utilitzades, la qual cosa ressalta la importància de l'estudi de l'efecte d'estes en la densitat de flux (J) i en l'embrutiment de les membranes, i s'aconsegueix compatibilitzar el rendiment del procés, amb la vida útil de les membranes utilitzades.



ÍNDICE



## ÍNDICE GENERAL

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.1. El desalado de bacalao .....</b>   | <b>3</b>  |
| 1.1.1. Antecedentes históricos.....  | 3         |
| 1.1.2. El mercado actual.....  | 5         |
| 1.1.3. El proceso de desalado de bacalao .....   | 7         |
| <b>1.2. La salmuera residual del desalado de bacalao .....</b>                                     | <b>9</b>  |
| 1.2.1. Problemática medioambiental de la salmuera residual .....                                   | 9         |
| 1.2.1.1. Recuperación de materias reutilizables .....  | 10        |
| 1.2.1.2. Reutilización .....   | 11        |
| 1.2.1.3. Estándares de vertido: Legislación europea y española .....                               | 11        |
| 1.2.2. Gestión ambiental de la salmuera residual del desalado de bacalao .....                     | 16        |
| <b>1.3. Tecnología de membranas.....</b>   | <b>18</b> |
| 1.3.1. Antecedentes .....  | 18        |
| 1.3.2. Procesos de membrana.....   | 20        |
| 1.3.3. Clasificación de las operaciones de membrana.....   | 22        |
| 1.3.4. Tipos de membranas y módulos .....  | 25        |
| 1.3.4.1. Naturaleza de las membranas.....  | 25        |
| 1.3.4.2. Composición de las membranas .....  | 26        |
| 1.3.4.3. Módulos de membranas.....   | 28        |
| 1.3.5. Procesos de microfiltración y ultrafiltración tangencial.....                               | 30        |
| 1.3.5.1. Microfiltración tangencial (MF).....  | 31        |
| 1.3.5.2. Ultrafiltración (UF).....   | 32        |
| 1.3.6. Fuerzas generalizadas para el transporte .....  | 33        |
| 1.3.7. Parámetros característicos en los procesos de membrana.....                                 | 35        |
| 1.3.8. Polarización por concentración .....  | 37        |
| <b>1.4. Aplicación de tecnología de membranas en el tratamiento de efluentes industriales.....</b> | <b>39</b> |
| 1.4.1. Recuperación de proteínas en efluentes.....   | 39        |
| 1.4.2. Ensuciamiento de la membrana en la separación de proteínas .....                            | 40        |
| <b>II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>2.1. Objetivos.....</b>   | <b>47</b> |
| 2.1.1. Objetivo General.....   | 47        |
| 2.1.2. Objetivos específicos (o parciales):.....   | 47        |
| <b>2.2. Plan de trabajo.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>III. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>   | <b>49</b> |
| <b>3.1. Obtención de la Salmuera Residual .....</b>  | <b>51</b> |
| <b>3.2. Determinaciones analíticas.....</b>  | <b>52</b> |
| 3.2.1. Sólidos totales y humedad .....   | 52        |
| 3.2.1.1. Humedad en muestra sólida (AOAC 24.002, 2000) .....                                       | 53        |
| 3.2.1.2. Sólidos totales en muestra líquida (APHA 2540B, 1998).....                                | 53        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.2. Sólidos volátiles y sólidos fijos (cenizas). (APHA 2540E, 1998).....                                     | 54         |
| 3.2.3. Contenido de Cloruro Sódico .....  | 55         |
| 3.2.4. Determinación de nitrógeno total y proteína bruta (AOAC 24.037, 1984) .....                              | 56         |
| 3.2.5. Determinación de proteína (método Bradford).....   | 59         |
| 3.2.6. Determinación de grasas (APHA 5520D, 1998).....  | 59         |
| 3.2.7. Determinación de la densidad.....  | 61         |
| 3.2.8. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) .....                              | 61         |
| 3.2.9. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).....  | 64         |
| 3.2.10. Determinación de la conductividad.....  | 65         |
| 3.2.11. Determinación del pH .....  | 65         |
| 3.2.12. Turbidez .....  | 66         |
| 3.2.13. Estudio Reológico.....  | 67         |
| 3.2.14. Análisis del Tamaño de Partícula .....  | 68         |
| 3.2.15. Potencial Zeta.....   | 69         |
| 3.2.16. Electroforesis de proteínas en geles de poliacrilamida .....  | 72         |
| <b>3.3. Filtración frontal (FF) de salmuera residual de desalado de bacalao a distintos valores de pH .....</b> | <b>72</b>  |
| <b>3.4. Procedimiento experimental general en filtración tangencial.....</b>                                    | <b>73</b>  |
| 3.4.1. Hidratación y limpieza inicial de la membrana .....  | 74         |
| 3.4.2. Ensayo de permeabilidad al agua .....  | 74         |
| 3.4.3. Acondicionamiento previo de la membrana.....   | 75         |
| 3.4.4. Retrolavado de la membrana.....  | 75         |
| 3.4.5. Medida de la resistencia por ensuciamiento interno y superficial.....                                    | 76         |
| 3.4.6. Limpieza de la membrana.....   | 76         |
| <b>3.5. Microfiltración tangencial (MF) .....</b>   | <b>77</b>  |
| <b>3.6. Ultrafiltración (UF) .....</b>  | <b>78</b>  |
| <b>3.7. Equipo y módulo de filtración.....</b>  | <b>80</b>  |
| 3.7.1. Módulo de filtración.....  | 80         |
| 3.7.2. Equipo experimental .....  | 82         |
| <b>IV. RESULTADOS - CARACTERIZACIÓN DE LA SALMUERA.....</b>   | <b>85</b>  |
| <b>4.1. Transferencia de Masa en el Proceso de Desalado .....</b>   | <b>87</b>  |
| <b>4.2. Caracterización de la Salmuera del Desalado de Bacalao .....</b>  | <b>89</b>  |
| 4.2.1. Estudio Reológico.....   | 89         |
| 4.2.2. Distribución del Tamaño de Partícula.....  | 94         |
| 4.2.3. Potencial Z .....  | 95         |
| 4.2.4. Electroforesis de proteínas .....  | 98         |
| <b>V. RESULTADOS - TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LA SALMUERA</b>  | <b>99</b>  |
| <b>5.1. Filtración frontal (FF) de salmuera residual de desalado de bacalao a distintos pH .....</b>            | <b>101</b> |
| 5.1.1. Variación del volumen de permeado en el tiempo .....   | 101        |
| 5.1.2. Determinación de la densidad de flujo de permeado .....  | 103        |
| <b>5.2. Determinación de los sólidos volátiles en el permeado.....</b>  | <b>105</b> |
| <b>5.3. Discusión de los resultados .....</b>   | <b>107</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>VI. RESULTADOS – MICROFILTRACIÓN TANGENCIAL DE LA SALMUERA .....</b>   | <b>109</b> |
| 6.1. Caracterización inicial de la membrana .....   | 111        |
| 6.2. Influencia de la fuerza impulsora ( $\Delta P$ ) sobre la densidad del flujo de permeado en la MF de salmuera residual ..... | 111        |
| 6.3. Influencia de la velocidad tangencial (VT) sobre la densidad de flujo de permeado.....                                       | 119        |
| 6.4. Análisis de la superficie de respuesta para las variables estudiadas ...   | 123        |
| 6.4.1. Efecto de los factores sobre la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) .....  | 124        |
| 6.4.2. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ).....   | 129        |
| 6.4.3. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ).....                                    | 133        |
| 6.4.4. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ) .....                               | 136        |
| 6.4.5. Optimización de las múltiples respuestas.....  | 142        |
| 6.5. Retención de proteínas .....   | 144        |
| 6.5.1. Contenido de proteínas en la salmuera residual.....  | 144        |
| 6.5.2. Retención de proteínas durante la filtración frontal (FF) .....  | 146        |
| 6.5.3. Retención de proteínas durante la MF .....   | 147        |
| 6.6. Discusión de los resultados .....  | 153        |
| <b>VII. RESULTADOS - ULTRAFILTRACIÓN DE LA SALMUERA.....</b>  | <b>155</b> |
| 7.1. Caracterización inicial de la membrana de UF.....  | 157        |
| 7.2. Ultrafiltración de salmuera previa FF y MF (UF-S <sub>1</sub> ).....   | 158        |
| 7.2.1. Efecto de la $\Delta P$ sobre la densidad de flujo de permeado .....   | 160        |
| 7.2.2. Efecto de la $\Delta P$ sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ , $R_{sf}$ , $R_{if}$ ).....                        | 164        |
| 7.2.3. Índice de rechazo de proteínas en UF-S <sub>1</sub> .....  | 164        |
| 7.2.3.1. Contenido de proteínas en la salmuera usada en UF-S <sub>1</sub> .....   | 164        |
| 7.2.3.2. Retención de proteínas durante la ultrafiltración en UF-S <sub>1</sub> .....   | 165        |
| 7.3. Ultrafiltración de salmuera previa FF (UF-S <sub>2</sub> ).....  | 166        |
| 7.3.1. Efecto de la $\Delta P$ sobre la densidad de flujo de permeado .....   | 167        |
| 7.3.2. Efecto de la $\Delta P$ sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ , $R_{sf}$ , $R_{if}$ ) ....                        | 168        |
| 7.3.3. Índice de rechazo de proteínas UF-S <sub>2</sub> .....   | 171        |
| 7.3.3.1. Contenido de proteínas en la salmuera usada en UF-S <sub>2</sub> .....   | 171        |
| 7.3.3.2. Retención de proteínas durante la ultrafiltración en UF-S <sub>2</sub> .....   | 172        |
| 7.4. Discusión de los resultados obtenidos en UF .....  | 174        |
| 7.5. Evaluación de UF en modo recirculación.....  | 178        |
| 7.5.1. Características de la salmuera inicial .....   | 178        |
| 7.5.2. Proceso de UF en modo recirculación.....   | 180        |
| 7.5.3. Características del permeado .....   | 184        |
| <b>VIII. CONCLUSIONES.....</b>  | <b>189</b> |
| <b>IX. BIBLIOGRAFÍA .....</b>   | <b>197</b> |
| <b>X. ANEXOS .....</b>  | <b>207</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 3. 1. Ecuaciones y notaciones utilizadas en la caracterización del proceso .....   | 51  |
| Tabla 3. 2. Volumen de muestra y dosificación de ATU según intervalo de DBO .....  | 63  |
| Tabla 3. 3. Disoluciones de nutrientes empleadas en la determinación de DBO... 64  |     |
| Tabla 4. 1. Valores de los índices y variables obtenidos en el proceso de desalado .....   | 87  |
| Tabla 4. 2. Valores de parámetros determinados en la salmuera residual..... 88   |     |
| Tabla 4. 3. Percentiles medios (10, 30, 50, 70, 90 y 95) y sus desviaciones estándar (en $\mu\text{m}$ ), en las tres muestras estudiadas. Por filas, las letras identifican grupos homogéneos ( $\alpha < 0,05$ )..... 95 |     |
| Tabla 5. 1. Coeficientes y parámetros de ajuste de la ecuación (5.1)..... 101  |     |
| Tabla 5. 2. Valores medios de sólidos volátiles (% p/v) encontrados en los permeados a los valores de pH estudiados..... 105   |     |
| Tabla 5. 3. Análisis de varianza factorial para sólidos volátiles..... 107   |     |
| Tabla 6. 1. Análisis de varianza para J .....  | 125 |
| Tabla 6. 2. Análisis de varianza para $R_f$ ..... 130  |     |
| Tabla 6. 3. Análisis de varianza para $R_{if}$ .....   | 134 |
| Tabla 6. 4. Análisis de varianza para $R_{sf}$ ..... 138   |     |
| Tabla 7. 1. Rechazo de proteínas en los permeados al inicio ( $P_0$ ), a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y al término ( $P_{180}$ ) de la UF-S <sub>1</sub> ..... 165  |     |
| Tabla 7. 2. Rechazo de proteínas en los permeados al inicio ( $P_0$ ), a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y al término ( $P_{180}$ ) de la UF-S <sub>2</sub> ..... 172  |     |
| Tabla 7. 3. Valores de los índices y variables obtenidos en el proceso de desalado .....   | 178 |
| Tabla 7. 4. Valores de los parámetros analizados en la salmuera residual proveniente del desalado de bacalao..... 179  |     |
| Tabla 7. 5. Valores de los parámetros analizados en el permeado..... 185   |     |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. 1. Competencias administrativas en materia de autorización de vertidos .....   | 14 |
| Figura 1. 2. Demanda anual de membranas en USA por área de aplicación (Fuente: Freedonia Group Inc.).....  | 20 |
| Figura 1. 3. Comparación entre la filtración frontal y tangencial: a) Figura esquemática del proceso de filtración frontal, b) Figura esquemática del proceso de filtración tangencial, c) Variación en el tiempo de la densidad de flujo y espesor de la torta en la filtración frontal, d) Variación en el tiempo de la densidad de flujo y espesor de la torta en la filtración tangencial..... | 22 |
| Figura 1. 4. Demanda de membranas en Estados Unidos 2009 (Fuente: Freedonia Group Inc.).....   | 23 |
| Figura 1. 5. Esquema representativo de los tamaños de separación en procesos de membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión ...  | 24 |
| Figura 1. 6. Esquema representativo de la clasificación de las membranas según su naturaleza .....   | 27 |
| Figura 1. 7. Módulo plano: (a) esquema, (b y c) fotografías del módulo (Millipore Corp.).....  | 28 |
| Figura 1. 8. Esquema de una membrana en arrollamiento en espiral .....   | 29 |
| Figura 1. 9. Módulo tubular: (a) Esquema de módulo con membrana de un canal; (b) Carcasas para varias membranas multicanal (Tami Ind).....   | 29 |
| Figura 1. 10. Módulo de membrana de fibra hueca .....  | 30 |
| Figura 1. 11. Fenómeno de polarización de concentración: (a) Sin depósito gel, (b) Con depósito gel.....   | 38 |
| Figura 3. 1. Equipo de digestión de muestras para determinación de nitrógeno total: (a) Digestor, (b) Unidad de depuración de vapores.....   | 57 |
| Figura 3. 2. Equipo de destilación/valoración de nitrógeno total: (a) Unidad de destilación/valoración, (b) y (c) Detalle de la bureta del equipo .....  | 58 |
| Figura 3. 3. Reómetro HAAKE Rheo Stress 1 (Thermo Scientific).....   | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3. 4. Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.).....  | 68 |
| Figura 3. 5. Representación esquemática de la estructura de la doble capa de Stern en una partícula de carga negativa.....  | 70 |
| Figura 3. 6. Esquema de la variación del potencial y denominaciones de las capas según la distancia desde coloide .....   | 71 |
| Figura 3. 7. Equipo Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments Ltd.).....  | 71 |
| Figura 3. 8. Esquema experimental general.....  | 73 |
| Figura 3. 9. Esquema de las experiencias realizadas en MF para las diferentes $\Delta P$ y VT utilizadas.....   | 77 |
| Figura 3. 10. Figura esquemática del diseño experimental utilizado en UF.....   | 79 |
| Figura 3. 11. Membranas cerámicas Inside Cerám® (Fuente: Tami Ind. Web).....  | 81 |
| Figura 3. 12. Características técnicas de las membranas utilizadas.....   | 81 |
| Figura 3. 13. Resistencia química de diferentes materiales:  resistente,  resistencia limitada,  no resistente,  sin datos (Fuente: Tami Industries) ..... | 82 |
| Figura 3. 14. del equipo experimental de filtración tangencial: (1) Depósito de alimentación, (2) Depósito de limpieza, (3) Filtro de cartucho, (4) Bomba centrífuga, (5) Intercambiador de placas, (6) Medidor de caudal electromagnético, (7) Válvulas de tres vías, (8) Módulo de membrana, (9) Manómetro, (10) Sonda para la medida de la temperatura, (11) Válvula de bola, (12) Retenido, (13) Permeado, y (14) Derivación del permeado para muestreo.....  | 84 |
| Figura 3. 15. Planta de MF/UF empleada en las experiencias.....   | 84 |
| Figura 4. 1. Reograma a 10°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao.....   | 90 |
| Figura 4. 2. Reograma a 20°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao.....   | 91 |
| Figura 4. 3. Reograma a 30°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao.....   | 91 |
| Figura 4. 4. Reograma a 40°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao.....   | 92 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4. 5. Curva de flujo ajustada de la salmuera de bacalao a distintas temperaturas .....  | 92  |
| Figura 4. 6. Datos experimentales y modelo ajustado para la variación de la viscosidad respecto a la temperatura en salmuera residual de desalado de bacalao.....  | 93  |
| Figura 4. 7. Distribución del tamaño de partículas en muestras de salmuera de desecho del desalado de bacalao.....   | 94  |
| Figura 4. 8. Variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) en muestras de salmuera residual de desalado de bacalao.....   | 96  |
| Figura 4. 9. SDS-PAGE de muestras de salmuera residual proveniente del desalado de bacalao (Pa = patrón, S = salmuera).....  | 98  |
| Figura 5. 1. Variación en el tiempo del volumen de permeado de salmuera residual a distintos valores de pH en tamaño de poro de 8,0 $\mu\text{m}$ (a) y 1,5 $\mu\text{m}$ (b). Datos en marcadores y modelo de ajuste en línea continua..... | 102 |
| Figura 5. 2. Flux de filtrado de salmuera residual a través del tiempo a distintos valores de pH en filtros de tamaño de poro de 8,0 $\mu\text{m}$ (a) y 1,5 $\mu\text{m}$ (b) .....   | 104 |
| Figura 5. 3. Valores medios e intervalos LSD (95%) para el contenido en sólidos volátiles del permeado, (a) filtro de 8 $\mu\text{m}$ y (b) filtro de 1,5 $\mu\text{m}$ .....  | 106 |
| Figura 6. 1. Variación de $J_w$ , a diferentes $\Delta P$ , en la membrana cerámica de 0,2 $\mu\text{m}$ nueva, después de una limpieza inicial básica-alcalina.....   | 111 |
| Figura 6. 2. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado (J) y de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ): (a) 0,15 bar; (b) 0,3 bar; (c) 0,5 bar.....   | 113 |
| Figura 6. 3. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado (J) y de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ): (a) 0,75 bar; (b) 1,0 bar y (c) 1,25 bar.....   | 114 |
| Figura 6. 4. Variación en el tiempo de la densidad flujo de permeado en MF .....   | 115 |
| Figura 6. 5. Densidad de flujo, en estado estacionario, a diferentes presiones de trabajo: J = densidad de flujo de permeado de la salmuera; $J_w$ = densidad de flujo de agua desionizada.....  | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 6. 6. Dependencia de las resistencias normalizadas ( $R_f = R_f \cdot R_m^{-1}$ ; $R_{sf} = R_{sf} \cdot R_m^{-1}$ y $R_{if} = R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) con la $\Delta P$ aplicada .....                | 117 |
| Figura 6. 7. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una $\Delta P$ de 0,15 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s .....  | 120 |
| Figura 6. 8. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una $\Delta P$ de 0,3 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s .....   | 120 |
| Figura 6. 9. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una $\Delta P$ de 0,5 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s .....   | 121 |
| Figura 6. 10. Dependencia de las resistencias normalizadas, $R_n$ ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ; $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$ y $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una $\Delta P$ de 0,15 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s ..... | 121 |
| Figura 6. 11. Dependencia de las resistencias normalizadas, $R_n$ ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ; $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$ y $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una $\Delta P$ de 0,3 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s .....  | 122 |
| Figura 6. 12. Dependencia de las resistencias normalizadas, $R_n$ ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ; $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$ y $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una $\Delta P$ de 0,5 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s .....  | 122 |
| Figura 6. 13. Diagrama de Pareto estandarizado para J .....  | 124 |
| Figura 6. 14. Gráfica de efectos principales para J .....  | 126 |
| Figura 6. 15. Diagrama de Pareto estandarizado para J. Efectos considerados en el modelo .....   | 127 |
| Figura 6. 16. Gráfica de interacción para J .....  | 127 |
| Figura 6. 17. Superficie de respuesta estimada para J .....  | 128 |
| Figura 6. 18. Contorno de la superficie de respuesta estimada para J .....   | 129 |
| Figura 6. 19. Diagrama de Pareto estandarizado para $R_f$ .....  | 129 |
| Figura 6. 20. Gráfica de efectos principales para $R_f$ .....  | 130 |
| Figura 6. 21. Diagrama de Pareto estandarizado para $R_f$ . Efectos considerados en el modelo .....  | 131 |
| Figura 6. 22. Gráfica de interacción para $R_f$ .....  | 131 |
| Figura 6. 23. Superficie de respuesta para $R_f$ .....   | 132 |
| Figura 6. 24. Contorno de la superficie de respuesta estimada para $R_f$ .....   | 133 |
| Figura 6. 25. Diagrama de Pareto estandarizado para $R_{if}$ .....   | 133 |
| Figura 6. 26. Diagrama de Pareto estandarizado para $R_{if}$ . Efectos considerados en el modelo .....   | 134 |
| Figura 6. 27. Gráfica de efectos principales para $R_{if}$ .....   | 135 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 6. 28. Superficie de respuesta estimada para $R_{if}$ .....  | 136 |
| Figura 6. 29. Contorno de la superficie de respuesta estimada para $R_{if}$ .....   | 136 |
| Figura 6. 30. Diagrama de Pareto estandarizada para $R_{sf}$ .....  | 137 |
| Figura 6. 31. Diagrama de Pareto estandarizado para $R_{if}$ . Efectos<br>considerados en el modelo.....  | 138 |
| Figura 6. 32. Gráfica de efectos principales para $R_{sf}$ .....  | 139 |
| Figura 6. 33. Detalle de la tasa de variación de $R_{sf}$ por VT.....   | 139 |
| Figura 6. 34. Gráfica de interacción para $R_{sf}$ .....  | 140 |
| Figura 6. 35. Superficie de respuesta estimada para $R_{sf}$ .....  | 141 |
| Figura 6. 36. Contorno de la superficie de respuesta estimada para $R_{sf}$ .....   | 142 |
| Figura 6. 37. Superficie de respuesta estimada para la optimización de D.....   | 144 |
| Figura 6. 38. Contorno de la superficie de respuesta estimada para la<br>optimización de D.....   | 144 |
| Figura 6. 39. Contenido de proteínas en las salmueras residuales utilizadas en<br>MF.....   | 145 |
| Figura 6. 40. Relación ( $N_{proteico} / NT$ ) en salmueras residuales del desalado de<br>bacalao expresado en tanto por ciento.....                              | 145 |
| Figura 6. 41. Índice de rechazo de proteínas ( $S_p$ ) en diferentes filtraciones<br>frontales a través de cartucho de polipropileno bobinado de 10 $\mu m$ ..... | 147 |
| Figura 6. 42. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,15 bar.....                           | 148 |
| Figura 6. 43. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,30 bar.....                           | 148 |
| Figura 6. 44. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,50 bar.....                           | 149 |
| Figura 6. 45. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,75 bar.....                           | 149 |
| Figura 6. 46. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 1,0 bar.....                            | 150 |
| Figura 6. 47. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera,<br>filtrado y diferentes permeados, en la MF a 1,25 bar.....                           | 150 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 6. 48. $S_p$ (en tanto por ciento) en la salmuera filtrada y en los permeados obtenidos a diferentes tiempos de proceso.....  | 151 |
| Figura 6. 49. Resultados obtenidos en la separación de proteínas mediante SDS-PAGE: (S) Salmuera, (F) Filtrado por cartucho de 10 $\mu\text{m}$ , ( $P_{MF}$ ) Permeado de la MF ..... | 152 |
| Figura 7. 1. Variación de $J_w$ a diferentes $\Delta P$ en la membrana cerámica de 3 kD nueva, después de una limpieza inicial básica-alcalina .....                                   | 157 |
| Figura 7. 2. Comparación de las resistencias hidráulica de la membrana cerámica de MF (marcador cuadrado) y de UF (marcador circular).....   | 158 |
| Figura 7. 3. Densidad de flujo de permeado a diferentes $\Delta P$ en la UF de salmuera residual previamente sometida a FF y MF ( $UF-S_1$ ).....                                      | 159 |
| Figura 7. 4. $J$ en estado estacionario para las diferentes $\Delta P$ ( $UF-S_1$ ).....   | 160 |
| Figura 7. 5. Variación de $R_f$ en el tiempo para las distintas $\Delta P$ ( $UF-S_1$ ) .....  | 161 |
| Figura 7. 6. Resistencias normalizadas ( $R_n$ ) a las diferentes presiones en $UF-S_1$ .....  | 162 |
| Figura 7. 7. Gráfico de columna apilada para las componentes de $R_f$ (■ $R_{if}$ y □ $R_{sf}$ ) en $UF-S_1$ .....   | 163 |
| Figura 7. 8. Contenido de proteínas (mg/L) en las salmueras utilizadas en $UF-S_1$ previamente sometidas a MF .....  | 164 |
| Figura 7. 9. Contenido de NT (mg/L) en las salmueras utilizadas en $UF-S_1$ previamente sometidas a MF.....  | 165 |
| Figura 7. 10. Rechazo de NT ( $S_{NT}$ ) en tanto por uno, al inicio ( $P_0$ ) a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y el término ( $P_{180}$ ) de la $UF-S_1$ .....                         | 166 |
| Figura 7. 11. Densidad de flujo de permeado a diferentes $\Delta P$ en la UF de salmuera residual previamente sometida a FF ( $UF-S_2$ ) .....   | 167 |
| Figura 7. 12. $J$ en estado estacionario para las diferentes $\Delta P$ en ( $UF-S_2$ ).....   | 168 |
| Figura 7. 13. Variación de $R_f$ en el tiempo para las distintas $\Delta P$ en ( $UF-S_2$ ).....   | 169 |
| Figura 7. 14. Resistencias normalizadas ( $R_n$ ) a las diferentes presiones ( $UF-S_2$ ).....   | 170 |
| Figura 7. 15. Gráfico de columna apilada para las componentes de $R_f$ (■ $R_{if}$ y □ $R_{sf}$ ) en $UF-S_2$ .....  | 171 |

---

|   |     |
|---|-----|
| Figura 7. 16. Contenido de proteínas (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S <sub>2</sub> .....  | 171 |
| Figura 7. 17. Contenido de NT (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S <sub>2</sub> .....   | 172 |
| Figura 7. 18. Rechazo de NT (S <sub>NT</sub> ) en tanto por uno, al inicio (P <sub>0</sub> ) a los 100 minutos (P <sub>100</sub> ) y el término (P <sub>180</sub> ) de la UF-S <sub>2</sub> .....   | 173 |
| Figura 7. 19. Variación de J, en estado estacionario, con $\Delta P$ .....  | 175 |
| Figura 7. 20. Densidad de flujo de permeado (J) y resistencia por ensuciamiento (R <sub>f</sub> ) en el tiempo a una $\Delta P = 3$ bar y $V_T = 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .....   | 181 |
| Figura 7. 21. Comparación de curvas J. Curva 3 bar (B) (señalada con flechas) representa la repetición de UF-S <sub>2</sub> a una $\Delta P = 3$ bar y $V_T = 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en modo concentración .....  | 182 |
| Figura 7. 22. Variación de J con el FRV.....  | 183 |
| Figura 7. 23. Comparación de las resistencias normalizadas (R <sub>n</sub> ) a las diferentes presiones en UF-S <sub>1</sub> . Datos en abscisa 3(B) corresponde a repetición a una $\Delta P = 3$ bar y $V_T = 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en modo concentración..... | 184 |
| Figura 7. 24. Variación de la DBO (mgO <sub>2</sub> / L) durante 5 días.....  | 186 |
| Figura 7. 25. Muestras de salmuera post FF (cartucho de 10 $\mu\text{m}$ ) y permeado ..  | 187 |
| Figura 7. 26. Bandas en gel de poliacrilamida, en electroforesis (SDS-PAGE) de muestras de UF: S = Salmuera alimento, P <sub>UF</sub> = Permeado, Rechazo = Salmuera concentrada al final del proceso .....   | 188 |



## I. INTRODUCCIÓN



## **1.1. EL DESALADO DE BACALAO**

### **1.1.1. Antecedentes históricos**

Desde el albor de la humanidad, la alimentación ha sido una necesidad condicionante para su existencia y desarrollo. Es así que como hace ya entre unos ocho a diez mil años se dio la primera revolución que transformó la economía humana: el control del ser humano sobre su propio abastecimiento de alimentos. Fue esta la revolución neolítica, que implicó el primer periodo de cambios radicales en la historia de la civilización, cambiando su organización social de una vida nómada a la sedentaria, origen de la civilización moderna. La agricultura, la domesticación de animales, la invención de la alfarería y la industria textil, la aparición de tecnología compleja, la sofisticación de las creencias mágico-religiosas y otros adelantos en el desarrollo de las comunidades humanas sucedieron durante esta época (Nougier et al., 1989). En esta economía más organizada es probable que surgiera, durante la Edad de Bronce (4500 a.C.), la conservación mediante la sal e indirectamente la explotación industrial de este mineral (Gallart et al., 2004).

Aunque es difícil atribuir con exactitud el descubrimiento del proceso de curado de alimentos con sal, de lo que no hay duda es que los egipcios fueron los primeros en utilizarla para conservar, abarcando todos los ámbitos de su vida cotidiana. Los restos de comida hallados en una tumba anterior al año 2000 a.C., reflejan el avanzado conocimiento de los egipcios sobre la elaboración y conservación de los alimentos. Tampoco hay que olvidar a la milenaria cultura china, cuyos testimonios narran la utilización de la sal en la conservación del pescado (2000 a.C.). La leyenda atribuye a este pueblo el desarrollo de la piscicultura, asociada durante siglos a zonas productoras de sal, lo que impulsó la manufactura de pescado seco-salado (Gallart et al., 2004).

El comercio desarrollado por los egipcios con Mesopotamia permitió la promoción de la conservación de alimentos, principalmente la salazón de alimentos, a través de los fenicios produciendo una gran expansión comercial en el antiguo Mediterráneo. A los fenicios se les reconoce el aporte que realizaron

respecto al sector económico de la salazón en el Mediterráneo lo que, apoyado por sus factorías (asentamientos almacenes amurallados esparcidos por casi toda la costa del Mediterráneo) propiciaron el intercambio entre fenicios y griegos (siglo IV a.C.).

Ya en la época romana la incorporación de las ciudades fenicias permitió que éstas, a partir del siglo I d.C., aprovecharan y multiplicaran la producción de salazones y salsas de pescado, las que llegaron a alcanzar elevadas cotas de aceptación gastronómica tanto en la cocina griega como en la romana, siendo además la industria de salazones uno de los tres pilares fundamentales de la economía en Hispania. Tal fue la importancia de la sal en los primeros tiempos de Roma, que a sus soldados se les pagaba con sal, utilizando esta como moneda de cambio (salario) (Gallart et al., 2004).

Sin embargo, y por obra de la Iglesia, fue el pescado quien tuvo un mayor protagonismo en la dieta de entonces, principalmente debido a la rigurosa exigencia impuesta por esta de ayuno y abstinencia de comer carne. Así las cosas, la dieta del pueblo se limitaba a vegetales, huevos y al cecial o pescado salado (Sanz and Ubaldo, 2001). Naturalmente esto trajo consigo un gran desarrollo de la industria de la salazón, haciendo del pescado salado un producto indispensable para la alimentación. Se elaboraban por entonces varias categorías y calidades de cecial, tales como cecial de: congrio, pescada, atún, cazón, pulpo, mielga, lija, sardina, arenque, ballena, etc. (Gallart et al., 2004).

En los siglos XV y XVI, probablemente a raíz del desarrollo de la tipografía por Johannes Gutenberg, se empiezan a crear libros de cocina lo que indudablemente extendió y perpetuó la tradición del salado. También durante el siglo XVI se produce un aumento de la demanda de pescado, producto del constante incremento de la población, lo que trae consigo carestía y un encarecimiento de las especies tradicionalmente consumidas. En este contexto, le necesidad de búsqueda de nuevas especies, lleva a los marinos vascos a la pesca en los caladeros de Terranova, dando con esto paso a la introducción de una nueva especie, el bacalao (Rodríguez, 2003, Sanz and Ubaldo, 2001). Si bien el pescado cecial es aún un producto demandado, la reciente introducción del

bacalao salado empieza ya a dominar el mercado en el siglo XVII, presentando una tendencia al alza durante la segunda mitad del siglo XVIII (Sanz and Ubaldo, 2001).

En el presente la salazón aún sigue siendo importante en países donde se presenta una precaria infraestructura para el manejo seguro de alimentos en fresco. Sin embargo, en países con disposición de mayor tecnología, los productos salados, más que por una necesidad de conservación, hoy día responden a una demanda debida a sus particulares características sensoriales, muy apetecidas por sus consumidores. En este contexto España goza de una gran tradición en la salazón, la que está fuertemente ligada a la dieta mediterránea (Martínez, 2002, Rodríguez, 2003).

En definitiva, la conservación de alimentos a través de la salazón ha sido importante para la humanidad desde sus inicios hasta bien entrado el siglo XX, al permitir el consumo de alimentos muy perecederos, como la carne y el pescado, y por tanto, garantizar su supervivencia en épocas de escasez.

### **1.1.2. El mercado actual**

En el año 1999 España fue el segundo país con mayor consumo, representando el 14% del mercado (Barat et al., 2004b, Martínez, 2002, Rodríguez-Barona et al., 2003). El bacalao consumido en España proviene principalmente de la producción en barcos factorías españoles (bacalao nacional) o de importaciones realizadas principalmente de Noruega e Islandia (Barat et al., 2004b, Andrés et al., 2005b). Sin embargo las exportaciones de bacalao salado desde Noruega a España han sufrido una significativa disminución desde más de 12.000 toneladas el año 1997 hasta alrededor de 6.000 toneladas en el año 2003 (Norge, 2008). Este comportamiento es un reflejo del retroceso en la demanda de este producto en el mercado español debido, entre otras causas, al laborioso proceso de desalado necesario para su preparación.

Los hábitos de compra y consumo de productos pesqueros de la población española revela que estos son comprados principalmente por mujeres mayores de 35 años, que trabaja fuera de casa en jornada continua, siendo los productos

pesqueros en conserva y congelados comprados mayoritariamente en los supermercados (FROM, 2008).

La mejora en la calidad de vida, acompañada con un importante aumento en el consumo de bienes materiales y de servicios, ha implicado un aumento en el costo de la vida. Esto, a su vez, ha hecho que el salario aportado por la mujer se haga imprescindible para el núcleo familiar, alargando su periodo dedicado al trabajo remunerado fuera del hogar. Todo ello ha contribuido a una cierta redefinición de los roles femeninos en la división sexual del trabajo, aunque en buena medida, las tareas domésticas sigan siendo desempeñadas por las mujeres y con una casi nula participación de los hombres. Esta circunstancia ha sido aparentemente paliada por una extraordinaria tecnificación del hogar en general y de la cocina en particular, proliferando el uso de electrodomésticos diversos y aumentando del consumo de alimentos-servicio producido por la industria. Hoy en día se buscan aquellos alimentos que exigen menor tiempo de preparación y de limpieza. Estas son, precisamente, las grandes ventajas de los alimentos-servicios que han supuesto un número enorme de las innovaciones alimentarias desde hace cinco décadas. Las tareas de limpiar, pelar, troceada, hervir y otras muchas, incluso guisar han sido desplazada de la cocina a la fábrica. Las comidas listas para servir no sólo ahorran tiempo en preparación; evitan, también, los aspectos sucios del tratamiento de las materias primas (Contreras, 2008). Este fenómeno ha generado un nicho de mercado de tamaño creciente en el que están luchando por posicionarse las principales empresas del sector agroalimentario, aprovechando las oportunidades que se generan a través del desarrollo de nuevos productos como respuesta a la demanda generada por estas nuevas tendencias y que, a su vez, encausan a la industria a buscar la diferenciación industrial como reto económico.

Ante esta situación, la industria alimentaria ha introducido el bacalao desalado de fácil consumo, considerando la operación de desalado como una nueva etapa industrial y optimizando las condiciones de proceso (Rodríguez-Barona et al., 2003).

### 1.1.3. El proceso de desalado de bacalao

El proceso de desalado persigue la disminución del alto contenido de sal en el músculo del bacalao (alrededor de un 20%) y en la rehidratación de éste. A nivel doméstico el método tradicional de desalado consiste básicamente en el remojo del pescado salado en agua potable por alrededor de 24 a 36 horas, en refrigeración o a temperatura ambiente, con varios recambios de agua (Gallart, 2006, Rodríguez-Barona et al., 2003). Como operación unitaria el desalado no había sido investigado profundamente, lo que despertó el interés de su estudio tal como lo demuestran algunas publicaciones al respecto (Andrés et al., 2005a, Barat et al., 2004b, Barat et al., 2004a, Magnússon et al., 2006). De manera general los trabajos en la materia han evaluado la relación pescado/agua, el número de cambios de agua, la temperatura de proceso y el manejo y composición de la disolución de desalado.

Magnússon et al. (2006) describen un proceso para lograr un contenido de sal de un 1% en el producto final, utilizando una relación de filetes:agua de 1:5, desalados en refrigeración (3°C a 5°C) por 72 horas, con agitación del agua dos o tres veces al día y con recambio de agua a las 7 y 24 horas. Otro proceso similar habla de una relación de filetes:agua de 1:4, bajo las mismas condiciones de temperatura, sin agitación, por 94 horas y con un recambio total del agua a la mitad del proceso (Erikson et al., 2004). Andrés et al. (2005a) realizaron pruebas de desalado usando una relación de filetes:agua de 1:9, obteniendo variaciones de masa total de un  $26,6 \pm 0,3$  % en filetes con piel y de un  $26,4 \pm 0,1$  % en filetes sin piel, luego de 12 horas de desalado, estableciendo que bajo las mismas condiciones de proceso no existieron diferencias estadísticamente significativas en el rendimiento obtenido en filetes sin piel respecto a los con piel. La relación pescado:agua es una variable sensible desde el punto de vista tecnológico. Una mayor cantidad de agua acortaría el proceso; mientras que una baja cantidad de agua saturaría demasiado pronto el agua de desalado con la sal, lo que obligaría a recambios frecuentes. Resultados de estudios de la relación pescado:agua mostraron que no existían diferencias estadísticamente significativas al comparar relaciones 1:6 y 1:9, sin embargo es recomendable una mayor cantidad para

prevenir la disminución de agua y el aumento del tamaño del producto que suceden como consecuencia del propio proceso (Rodríguez, 2003). El recambio de agua también puede jugar un rol importante en las primeras etapas del proceso de desalado, dado que la velocidad de desalado dependería en gran medida del gradiente de concentración existente entre el agua y el pescado, por lo que se recomienda cambios frecuentes al comenzar el proceso de desalado, ya que en las primeras fases, la diferencia de concentraciones entre el agua y el músculo hace que éste libere una gran cantidad de sal (Martínez, 2002). No obstante Barat y otros (2004b) en experiencias realizadas desalando bacalao con una relación de 1:9 pescado:agua con y sin recambio de agua por 24 horas, demostraron que los mejores resultados fueron obtenidos para un desalado sin recambio de agua, obteniendo un producto "listo para su uso" y con una concentración de NaCl en la fase líquida del músculo aceptable para su consumo. Obteniendo la ventaja adicional de generar menor volumen de salmuera de desecho y buenos rendimientos.

Otro factor importante es la temperatura que en principio influiría en relación directa con la velocidad de desalado (Martínez, 2002), sin embargo algunas pruebas experimentales realizadas en desalado de bacalao han demostrado que a una temperatura de 5°C las variaciones de masa en la rehidratación fueron mayores que a 10°C y 15°C, revelando que a temperatura de refrigeración (5°C) se favorece la transferencia de masa, probablemente al efecto que tendría sobre la estructura del músculo ya que la rigidez estructural de los tejidos se vería favorecida a bajas temperaturas, mientras que el entramado proteico retendría mejor el agua en su interior (Andrés et al., 2005a). Por otra parte a medida que se aumenta la temperatura se disminuye la vida útil del producto, favoreciendo el desarrollo microbiano y el aumento de la velocidad de las reacciones bioquímicas. Por tanto es recomendable trabajar con temperaturas de refrigeración entre los 2°C a 5°C lo que por un lado favorece la transferencia de materia en el sistema y a su vez se contribuye al control microbiológico (Barat et al., 2006b, Magnússon et al., 2006, Martínez, 2002, Barat et al., 2006a).

El medio en el cual se lleva a cabo el desalado suele ser normalmente agua potable, aunque se pueden emplear disoluciones con ciertas finalidades tecnológicas. Así, por ejemplo, el uso de soluciones tampones de pH básico durante el proceso aumentaría la capacidad de retención de agua de las proteínas del músculo, mejorando el rendimiento final del proceso e influyendo también en la textura y jugosidad del producto. La utilización de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) durante las primeras 5 horas del desalado de bacalao (en concentraciones inferiores al 1%) ayudaría a incrementar la vida útil del producto debido a que limita el desarrollo de microorganismos viables, mejorando además el aspecto ya que provoca un ligero blanqueamiento del músculo (Martínez, 2002). Otros investigadores han estudiado el efecto conservante de disoluciones posteriores al desalado. Magnússon y otros (2006) probaron tratamientos con ácido cítrico y sorbato, sumergiendo los filetes en disoluciones posterior al desalado y justo antes de su envasado en atmósfera modificada, obteniendo como resultado que el uso conjunto de ácido cítrico y sorbato en el producto envasado en atmósfera modificada es el más afectivo, incrementando la vida útil de los filetes de salados al menos por 33 días.

## **1.2. LA SALMUERA RESIDUAL DEL DESALADO DE BACALAO**

### **1.2.1. Problemática medioambiental de la salmuera residual**

Considerando el desalado como una operación de extracción sólido-líquido, se transfieren principalmente, del bacalao salado al agua de desalado, iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Además esta pérdida de sal implica una lixiviación del sistema muscular del pescado, por lo que además se transfieren proteínas solubles (Rodríguez-Barona et al., 2003). Por lo tanto la salmuera residual, generada industrialmente en el desalado de bacalao, es un agua residual, con sólidos tanto disueltos como en suspensión, que sin una gestión efectiva representa un problema ya que no pueden ser vertidos directamente al medioambiente, mientras que su descarga en la red de saneamiento puede ocasionar problemas en la planta municipal de tratamiento de aguas residuales (Garrido-Fernández et al., 2001).

El control del potencial contaminante de los efluentes a nivel industrial, requiere de un tratamiento para su gestión. Actualmente este tratamiento puede perseguir algunos de los siguientes objetivos:

- Recuperación de materias que sean reutilizables o con valor comercial
- Reciclaje de agua para disminuir su consumo, ya sea directamente o después de un proceso de purificación, a otros procesos u operaciones que toleren el nivel de calidad de ésta.
- Cumplir con los estándares necesarios, requeridos por la autoridad competente, para que sea autorizado el vertido del efluente en la red de saneamiento respectiva.
- Reducir la cuota tributaria, impuestos por las autoridades municipales, por el servicio de vertido y depuración de aguas residuales.

### **1.2.1.1. Recuperación de materias reutilizables**

Los efluentes de procesos productivos deben en parte su condición de residuo potencialmente contaminante a una o más sustancias en suspensión o disolución que, analizado el caso, pueden, una vez recuperadas, representar un valor tecnológico o comercial importante. Así por ejemplo la recuperación de proteínas en efluentes provenientes de la elaboración de surimi, de la elaboración de harina de pescado o del procesamiento de calamares (Afonso and Bórquez, 2002, Afonso et al., 2004, Correa das Navesa et al., 2006, Lin et al., 1995) y la recuperación de compuestos saborizantes del agua de cocción de productos marinos (Vandanjon et al., 2002), son algunos ejemplos de valoración de materias que en principio formaban parte de un efluente residual contaminante. En estos casos se presenta la doble ventaja que el tratamiento de recuperación diseñado consigue, por un lado, la valorización de un subproducto, mientras que por otro se disminuye o elimina la materia contaminante, pudiendo gestionar de mejor forma el agua residual.

### **1.2.1.2. Reutilización**

En la industria pesquera la reutilización o reciclaje del agua de proceso va adquiriendo cada vez más importancia debido al costo de este recurso, a su disponibilidad (cada vez más limitada) y a los problemas medioambientales asociados al vertido como agua residual (Lin et al., 1995). En otras áreas de la industria de alimentos, se han estudiado con éxito la reutilización de salmueras residuales provenientes de la fermentación de pepino y del curado del limón (Canal and Hernández, 1975). Otro ejemplo lo representa las salmuera utilizada en las aceitunas verdes tratadas con lejía, en la que la regeneración de la salmuera de la fermentación puede ser utilizada como medio de empaque en el producto final (Romero Barranco et al., 2001).

En todos estos casos la reutilización es posible necesariamente previa aplicación de un tratamiento cuyo alcance dependerá de las características finales deseadas, y que pueden considerar la eliminación parcial o total de, por ejemplo, sólidos en suspensión, lípidos, proteínas, etc., e incluso la aplicación de tratamientos químicos o térmicos para lograr y asegurar los estándares deseados (Garrido-Fernández et al., 2001).

### **1.2.1.3. Estándares de vertido: Legislación europea y española**

A nivel de la comunidad europea, el vertido de aguas residuales es un área temática de trascendencia, considerando que los vertidos de aguas residuales urbanas constituyen, por su importancia, la segunda fuente de contaminación de medios acuáticos en forma de eutrofización.

El Consejo de las comunidades europeas, con el objetivo de proteger al medioambiente de los efectos negativos de los vertidos de aguas residuales, adoptó la Directiva 91/271/CEE (CE, 1991) del Consejo, modificada por la Directiva 98/15/CE (CE, 1998). La Directiva tiene por objeto la recogida, el tratamiento y el vertido de las aguas residuales urbanas y el tratamiento y vertido de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales. En esta se establece (entre otras) las siguientes consideraciones:

- la contaminación debida a un tratamiento insuficiente de las aguas residuales de un Estado miembro repercute a menudo en las de otros Estados miembros y que, por tanto, es necesaria una acción comunitaria
- es necesario un tratamiento secundario de las aguas residuales urbanas para evitar que la evacuación de dichas aguas tratadas de manera insuficiente tenga repercusiones negativas en el medio ambiente
- es necesario exigir un tratamiento más riguroso en las zonas sensibles mientras que un tratamiento primario puede ser adecuado en algunas zonas menos sensibles
- los sistemas colectores de entrada de aguas residuales industriales así como la evacuación de aguas residuales y lodo procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas deberían ser objeto de normas generales, reglamentaciones y/o autorizaciones específicas
- deben someterse a requisitos adecuados los vertidos de aguas residuales industriales biodegradables, procedentes de determinados sectores industriales, que no entran en las plantas de tratamiento de las aguas residuales urbanas antes del vertido a las aguas receptoras
- debe fomentarse el reciclado de los lodos producidos por el tratamiento de las aguas residuales; que debe suprimirse progresivamente la evacuación de lodos a las de aguas superficiales
- es necesario controlar las instalaciones de tratamiento, las aguas receptoras y la evacuación de lodos para garantizar la protección del medio ambiente de las repercusiones negativas de los vertidos de aguas residuales

La Directiva europea establece además que: "Las aguas residuales industriales que entren en los sistemas colectores y en las instalaciones de

tratamiento de aguas residuales urbanas serán objeto del tratamiento previo que sea necesario para:

- proteger la salud del personal que trabaje en los sistemas colectores y en las instalaciones de tratamiento
- garantizar que los sistemas colectores, las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y los equipos correspondientes no se deterioren;
- garantizar que no se obstaculice el funcionamiento de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales y de lodos;
- garantizar que los vertidos de las instalaciones de tratamiento no tengan efectos nocivos sobre el medio ambiente y no impidan que las aguas receptoras cumplan otras Directivas comunitarias;
- garantizar que los lodos puedan evacuarse con completa seguridad de forma aceptable desde la perspectiva medioambiental".

La Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas, sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, fue incorporada al Ordenamiento español por Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, y desarrollado por Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, modificado a su vez por Real Decreto 2.116/1998, de 2 de octubre.

En España existen tres ámbitos legislativos en materia de vertidos, distribuyendo las competencias administrativas según el medio receptor del mismo (Fig. 1.1). Así:

- La **Administración General del Estado** tiene como competencia exclusiva sobre la legislación, ordenación y concesión de recursos y aprovechamientos hidráulicos cuando las aguas discurran por más de una Comunidad Autónoma.
- La **Administración de la Comunidad Autónoma**, es competente en la gestión de la calidad de aguas interiores y vertidos al mar desde tierra,

incluida la ejecución de los convenios internacionales suscritos por España. (OSPAR Y Convenio de Barcelona).

- La **Administración Municipal**, le corresponde autorizar y regular los vertidos al alcantarillado público, a través de Ordenanzas Municipales y respectivos Decretos, sobre vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado, de ámbito autonómico fijando los criterios mínimos a los que deben atenerse todas las ordenanzas municipales.

Las competencias de los ayuntamientos en la gestión del ciclo del agua vienen establecidas por la Ley de Bases de Régimen Local, no limitándose únicamente al suministro de agua potable a sus habitantes, sino también al tratamiento de las aguas residuales urbanas, ampliada desde los decretos de transferencia por las Comunidades Autónomas.

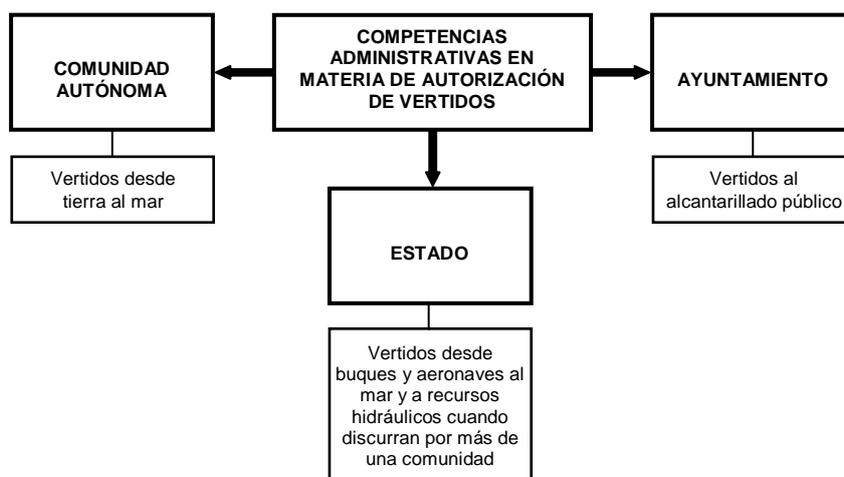


Figura 1. 1. Competencias administrativas en materia de autorización de vertidos

En el municipio de Valencia, la regulación de vertidos de aguas residuales no domésticas se realiza a través de la Ordenanza de Saneamiento (BOP162, 1995), la que establece, entre otros, las condiciones de los vertidos a la red de saneamiento municipal quedando su autorización supeditada al cumplimiento de los estándares establecidos en la ordenanza (Tabla 1.1).

Tabla 1. 1. Concentración máxima permisible para los parámetros físico – químicos característicos que deben ser considerados en un vertido a la red municipal de alcantarillado – Ordenanza de saneamiento de Valencia (BOP 162 de 10-07-95)

| PARÁMETRO                           | CONCENTRACIÓN                       |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| pH                                  | 5,50 - 9,00                         |
| Sólidos en suspensión [mg/L]        | 500                                 |
| Materiales sedimentables [mL/L]     | 15                                  |
| Sólidos gruesos                     | Ausente                             |
| DBO5 [mg/L]                         | 500                                 |
| DQO [mg/L]                          | 1000                                |
| Temperatura [°C]                    | 40                                  |
| Color                               | Inapreciable a una dilución de 1/40 |
| Aluminio [mg/L]                     | 10                                  |
| Arsénico [mg/L]                     | 1                                   |
| Bario [mg/L]                        | 20                                  |
| Boro [mg/L]                         | 3                                   |
| Cadmio [mg/L]                       | 0,5                                 |
| Cromo III [mg/L]                    | 3                                   |
| Cromo IV [mg/L]                     | 0,5                                 |
| Hierro [mg/L]                       | 5                                   |
| Manganeso [mg/L]                    | 5                                   |
| Niquel [mg/L]                       | 5                                   |
| Mercurio [mg/L]                     | 0,1                                 |
| Plomo [mg/L]                        | 1                                   |
| Selenio [mg/L]                      | 0,5                                 |
| Estaño [mg/L]                       | 10                                  |
| Cobre [mg/L]                        | 1                                   |
| Cinc [mg/L]                         | 5                                   |
| Cianuro [mg/L]                      | 0,5                                 |
| Cloruros [mg/L]                     | 2000                                |
| Sulfuros [mg/L]                     | 2                                   |
| Sulfatos [mg/L]                     | 1000                                |
| Fluoruros [mg/L]                    | 12                                  |
| Fósforo total [mg/L]                | 15                                  |
| Amoniaco [mg/L]                     | 25                                  |
| Nitrógeno nítrico [mg/L]            | 20                                  |
| Aceites y grasas [mg/L]             | 100                                 |
| Fenoles [mg/L]                      | 2                                   |
| Aldehidos [mg/L]                    | 2                                   |
| Detergentes [mg/L]                  | 6                                   |
| Pesticidas [mg/L]                   | 0,05                                |
| Toxicidad [equitox/m <sup>3</sup> ] | 30                                  |

### **1.2.2. Gestión ambiental de la salmuera residual del desalado de bacalao**

La normativa comunitaria, nacional y local busca evitar el efecto nocivo en el medio ambiente y la protección del recurso hídrico. En el marco de la concepción de que el agua es un recurso escaso se tiene que evaluar la gestión del ciclo del agua, en primer lugar, desde el punto de vista del ahorro y la eficiencia en el uso que se hace de ella. En segundo lugar, cerrar el ciclo a través de la depuración de las aguas residuales como medio para evitar la contaminación de este recurso escaso y, finalmente, replantearse la reutilización para diferentes usos según la calidad de las mismas.

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) declara que los esfuerzos durante las últimas décadas muestra una clara evolución, en sentido positivo, en la actitud general de los gobiernos y la industria en materia de protección del medio ambiente. Esto es quizás consecuencia de la elaboración de estrategias beneficiosas para todos, como la “Producción Más Limpia”, la que, por una parte, describe un enfoque preventivo para la gestión medioambiental, abarcando lo que se denomina eco-eficiencia, minimización de residuos, prevención de la contaminación, o la productividad verde; pero llegando también a sensibilizar respecto al logro de una mentalidad en la producción de bienes y servicios con un mínimo impacto ambiental, bajo los actuales límites tecnológicos y económicos. Por lo tanto al hablar de “Producción Más Limpia”, se habla de un crecimiento que sea ecológicamente sostenible, con beneficios tanto ambientales como económicos.

La industria alimentaria es un sector productivo que tiene un considerable impacto sobre el medio ambiente, generando diferentes residuos, de acuerdo al área de desempeño en particular, los que pueden afectar la atmósfera (emisión de gases, humo, finos), el agua (DBO, DQO, eutrofización, etc.), el suelo (residuos), los recursos naturales (consumo de agua, energía y combustibles) e incluso el entorno urbano inmediato (molestias por polvo, olores, vibraciones, etc.). Una de las estrategias posibles de implementar en la industria alimentaria, para minimizar el impacto ambiental, es la incorporación de nuevas tecnologías al proceso

productivo que permitan tanto reducir la generación de residuos como, en la medida de lo posible, aumentar la productividad y generar beneficios (Restrepo Gallego, 2006).

En este sentido, la aplicación de la tecnología de membranas en la industria alimentaria ha sido objeto de estudio por varios autores en la gestión de aguas residuales (Afonso and Bórquez, 2003, Afonso et al., 2002, Almas, 1985, Huang and Morrissey, 1998), siendo una importante herramienta en la gestión medioambiental, mejorando además la calidad y productividad, con una amplia posibilidad de aplicación a nivel industrial (Tabla 1.2). En el tratamiento de aguas residuales, la tecnología de membranas es también utilizada en combinación con otros métodos de purificación (Pinnekamp and Friedrich, 2006).

*Tabla 1. 2. Aplicaciones de la tecnología de membranas en la industria alimentaria (Restrepo Gallego, 2006)*

| Proceso/Industria                     | Separación/Aplicación   |
|---------------------------------------|---|
| Tratamiento de agua de uso industrial | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Clarificación, desinfección y esterilización de aguas residuales (MF, UF)</li> </ul>   |
| Producción de agua de calidad         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Agua de refrigeración para torres de enfriamiento, condensadores e intercambiadores de calor (OI)</li> <li>• Agua para calderas y para el lavado de gases (OI)</li> </ul>  |
| Industria láctea                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de fermentos lácticos con la eliminación de los inhibidores del crecimiento celular y concentración de la biomasa hasta los niveles del producto comercial</li> <li>• Extracción y concentración de proteínas del suero adecuadas para las industrias cosméticas o farmacéutica, como emulsionante (UF, OI)</li> </ul>  |
| Bebidas                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperación de colorantes y aromas de las aguas residuales</li> </ul>   |
| Procesado de carne y pescado          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamiento de heces. Separación de la biomasa (UF)</li> <li>• Tratamiento de sangre. Preconcentrado del suero sanguíneo (UF, OI)</li> <li>• Concentración de proteínas en la fabricación de gelatinas</li> <li>• Concentración/recuperación de proteínas de la salmuera residual del curado de carnes y pescados</li> <li>• Concentración/recuperación de proteínas de aguas de lavado de carnes y pescados</li> <li>• Eliminación de pelos y piel de animales en el agua residual</li> </ul> |
| Procesado de frutas y hortalizas      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Biorreactores con membranas para la conversión de residuos de patata</li> <li>• Recuperación de proteínas vegetales</li> <li>• Recuperación de productos del procesado</li> <li>• Recuperación de productos y subproductos de aguas de lavado (azúcares, aceites esenciales, proteínas)</li> </ul>   |
| Procesado de azúcar                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desmineralización de melazas</li> <li>• Recuperación de azúcar de las aguas de lavado antes de la etapa de evaporación/concentración</li> </ul>  |
| Procesado de aceites y grasas         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperación de aceites de agua de lavado</li> <li>• Recuperación de disolventes</li> </ul>  |

Como se comentó anteriormente, la salmuera residual proveniente del desalado de bacalao no debe ser vertida directamente, tanto al medioambiente como a la red de saneamiento. Por lo que la incorporación de una nueva tecnología en el proceso de desalado, en este caso la tecnología de membranas, no sólo podría disminuir el impacto negativo que causaría el vertido de este tipo de efluente, sino que además, considerando la salmuera como un residuo intermedio, podría tratarse y reutilizarse, generando beneficios medioambientales y económicos.

### **1.3. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**

#### **1.3.1. Antecedentes**

La tecnología de membrana ha tenido un importante desarrollo convirtiéndose en una importante tecnología de separación en los últimos decenios. Si bien existen referencias sobre la investigación en este campo que datan de mediados del siglo XVIII, no es hasta el siglo XX cuando se comercializan las primeras membranas. En el año 1936 John D. Ferry presenta en una revista científica una revisión acerca de la ultrafiltración, describiendo el uso de la tecnología de membranas para la concentración de enzimas, análisis de bacteriófagos y virus y preparación de ultrafiltrados libres de células y proteínas a partir de soluciones biológicas, sin embargo era un proceso restringido a escala de laboratorio debido a la importante limitación respecto a la disponibilidad de membranas y módulos para una aplicación a mayor nivel (Van Reis and Zydney, 2007). Ya durante la época de los 50 a los 60 se desarrollan las membranas de primera generación del tipo asimétrica de acetato de celulosa, consiguiendo su aplicación en osmosis inversa permitiendo producir agua dulce a partir de agua de mar o salobre. Este tipo de membranas presentaban la limitación de ser sensibles al ataque biológico y a los cambios de pH, además de no soportar los oxidantes y las temperaturas elevadas (Applegate, 1984). Las membranas de segunda generación, fabricadas a partir de polímeros, eran anisótropas y presentaron mejores resistencias que las de primera generación, sin embargo todavía eran muy sensibles al pH, a las temperaturas extremas, al cloro y a las elevadas

presiones. Ya en la década de los 70 aparecen las membranas de tercera generación, de características asimétricas y de estructura compuesta con una fuerte cohesión interatómica que le conferirían una gran resistencia a la temperatura y a los agentes químicos (Vera, 1998).

El desarrollo que ha tenido la tecnología de membranas estas últimas décadas se evidencia en los numerosos trabajos de investigación que se realizan en la materia, abarcando tanto el desarrollo de nuevos materiales para membranas, como la modelización de diversos procesos de separación por membranas y en el análisis de las variables de dichos procesos.

Por otra parte, este avance ha impulsado un sólido mercado que experimenta un constante crecimiento. Estudios recientes (Fredonia Group Inc., 2006) proyectan un crecimiento de la demanda de materiales para membrana de un 8,7% por año hasta alcanzar, en Estados Unidos, los 3,7 billones de dólares en el año 2010 (Fig. 1.2), mientras que a nivel mundial se proyecta una demanda con un incremento anual de un 8,6% para alcanzar los 15,1 billones de dólares en el año 2012 (Fredonia Group Inc., 2009). Los avances en esta área se verán impulsados por la continua penetración de las membranas en mercados claves como el agua, tratamiento de aguas residuales, alimentos y bebidas, en gran medida a expensas de los equipos de filtración convencional que no pueden compararse con las ventajas en el rendimiento de las membranas. De acuerdo a estos estudios, esta tendencia ha sido impulsada por la necesidad de cumplir con estrictas normas relativas a la calidad del agua y aguas residuales, así como un creciente interés en fluidos de procesos con mayor nivel de pureza en mercados tales como la fabricación de semiconductores y de transformación farmacéutica.

Este desarrollo será promovido por el incremento en el uso de membranas con alto rendimiento, entre las que se incluyen las de ultrafiltración y osmosis inversa. Este avance también es estimulado por un gradual desplazamiento de varios tipos de productos ya establecidos, tales como el acetato de celulosa, hacia membranas de polímeros de mayor valor que son más fiables y menos susceptibles de ensuciamiento. Adicionalmente, las membranas basadas en

materiales no poliméricos, tales como cerámica y plata, se espera que registren un crecimiento mucho más rápido que el promedio global.

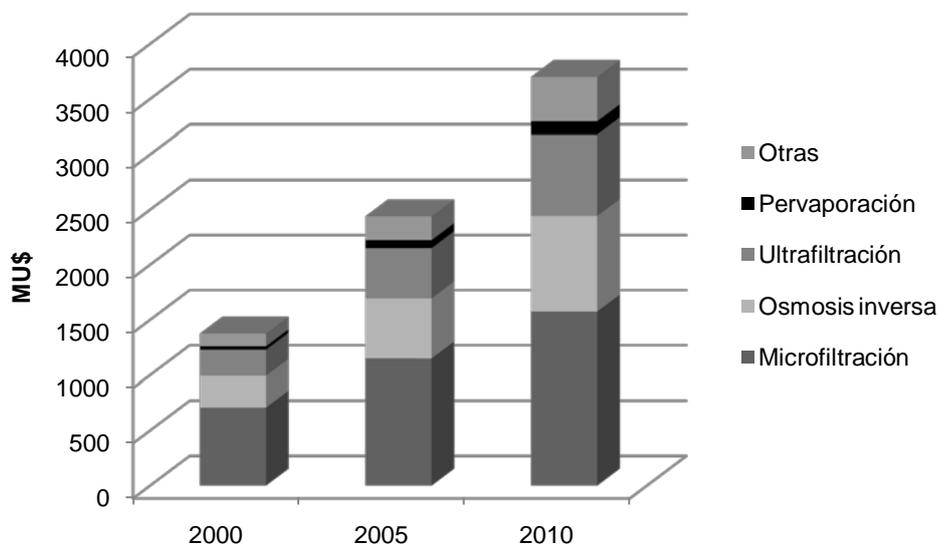


Figura 1. 2. Demanda anual de membranas en USA por área de aplicación (Fuente: Freedonia Group Inc.)

Entre las principales aplicaciones, existe la perspectiva de un mayor crecimiento en las membranas de ultrafiltración, que se utilizan en una amplia variedad de sistemas como una etapa de separación primaria y/o como un pre-tratamiento antes de un nivel de separación mayor (superior). Este aumento se prevé que también será fuerte para las membranas de osmosis inversa. Las membranas de microfiltración, al presentar una mayor aplicación y estar más establecidas, se benefician indirectamente por su uso como membranas de tratamiento previo.

### 1.3.2. Procesos de membrana

La tecnología de membrana es un proceso de separación física entre dos fases en el que la membrana actúa como un filtro, limitando el transporte a su

través de alguna o algunas de las especies presentes. En términos simples, una membrana puede ser descrita como una interface, usualmente heterogénea, que actúa como una barrera selectiva al flujo molecular o de especies iónicas presentes en el líquido y/o vapor en contacto con la superficie de separación (Saxena et al., 2009, Mulder, 1996). El flujo a través de la membrana puede venir determinada por diferentes fuerzas impulsoras, siendo las principales: el gradiente de presión, concentración y potencial eléctrico.

Una característica importante de este tipo de proceso es que las sustancias separadas no sufren ningún tipo de modificación térmica, química o biológica, limitando así, por ejemplo, la desnaturalización, desactivación y/o degradación de productos biológicos.

Existe una sustancial diferencia en el modo de operación entre los procesos de filtración convencional (filtración frontal) y los de membrana (filtración tangencial).

Un proceso de filtración convencional opera bajo el principio de filtración estática, donde la fuerza impulsora es la caída de presión hidrostática de la suspensión de la alimentación (la presión sólo se aplica para acelerar el proceso) y la dirección del flujo es perpendicular al medio filtrante (Fig. 1.3 a). Bajo esta configuración, las especies retenidas se acumulan en la interfase membrana-disolución en una capa o torta que se opone a la fuerza impulsora y que va creciendo a medida que aumenta el tiempo del proceso. En consecuencia, la densidad de permeado va disminuyendo si la diferencia de presión se mantiene constante (o causa el aumento de la diferencia de presión si la densidad de permeado se mantiene constante) (Fig. 1.3 c). Por el contrario un proceso de membranas es un proceso de filtración dinámico en el que el fluido a ser filtrado fluye paralelo a la superficie de la membrana (flujo tangencial), mientras que el permeado atraviesa la membrana debido a la acción de la fuerza impulsora (Fig. 1.3 b). Por lo tanto, en todo proceso de membrana, la corriente alimento se divide en dos corrientes: permeado y retenido. La selectividad de la membrana permitirá enriquecer o empobrecer una corriente en una o varias sustancias. Respecto a la filtración convencional, los procesos de membrana presentan la

gran ventaja de reducir la formación de torta de filtrado, manteniéndola a niveles bastante bajos, logrando un proceso de separación continuo, luego de alcanzar el estado estacionario (Fig. 1.3 d), y con una duración significativamente superior (Cuartas-Uribe et al., 2009, Saxena et al., 2009, Charcosset, 2006).

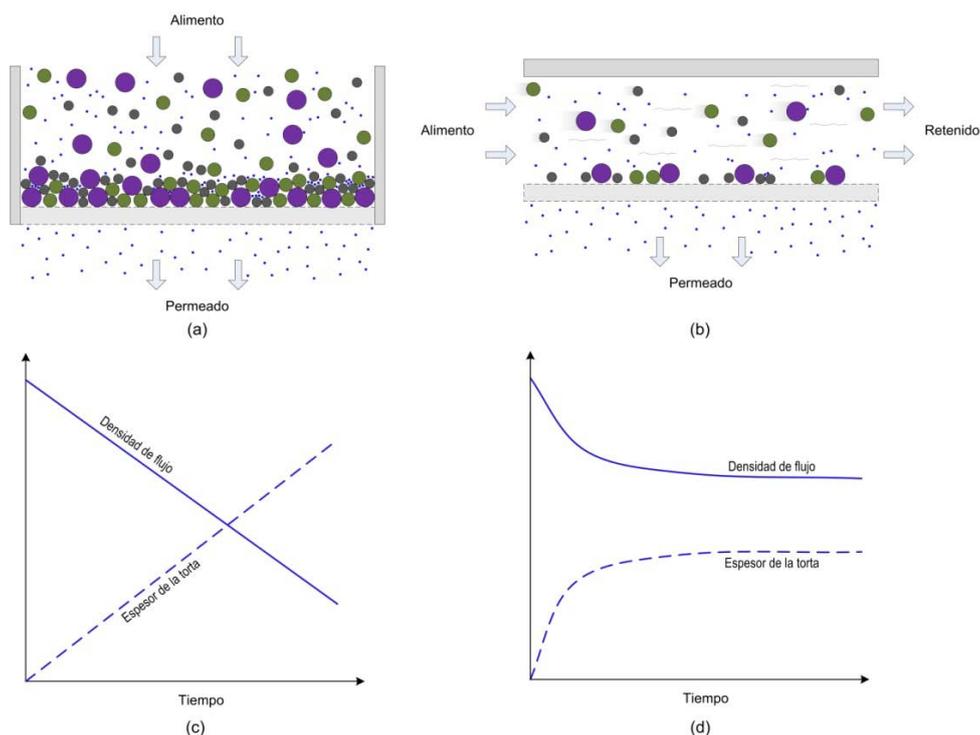


Figura 1. 3. Comparación entre la filtración frontal y tangencial: a) Figura esquemática del proceso de filtración frontal, b) Figura esquemática del proceso de filtración tangencial, c) Variación en el tiempo de la densidad de flujo y espesor de la torta en la filtración frontal, d) Variación en el tiempo de la densidad de flujo y espesor de la torta en la filtración tangencial

### 1.3.3. Clasificación de las operaciones de membrana

Los procesos de membranas son el resultado de las diferentes velocidades de transporte de las especies químicas en la interfase de la membrana. La velocidad de transporte está determinada por la fuerza impulsora, o

las fuerzas que actúan sobre los componentes individuales, y su movilidad y concentración cerca de la interfase. La movilidad y concentración del soluto en la interfase de la membrana determina la cantidad (o tasa) de flujo que se produce mediante una determinada fuerza impulsora. La movilidad está principalmente determinada por el tamaño molecular del soluto y la estructura física de la membrana, mientras que la concentración del soluto en la interfase está determinada por la compatibilidad química del soluto y la membrana (Najafpour, 2007, Mulder, 1996).

Por lo tanto los procesos de membrana pueden ser clasificados atendiendo a la fuerza impulsora, al mecanismo de separación, estructura de la membrana o de acuerdo al rango de tamaño o masa molar de las partículas que logran separar (Tabla 1.3). A nivel industrial, los principales procesos de separación son la: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), osmosis inversa (OI) y la electrodiálisis (ED) (Fig. 1.4), siendo los más estudiados aquellos en los que la fuerza impulsora es el gradiente de presión (MF, UF, NF y OI).

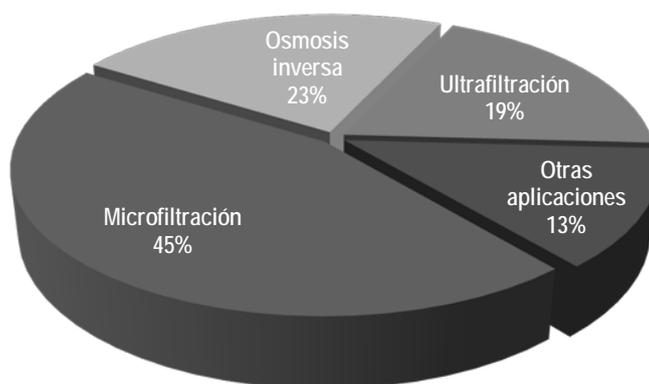


Figura 1. 4. Demanda de membranas en Estados Unidos 2009 (Fuente: Freedonia Group Inc.)

## I. Introducción

Tabla 1. 3. Clasificación de los procesos de membrana

| Proceso de membrana | Fuerza impulsora                  | Mecanismo de separación         | Estructura de membrana |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Microfiltración     | Diferencia de presión             | Cribado                         | Macroporos             |
| Ultrafiltración     | Diferencia de presión             | Cribado                         | Mesoporos              |
| Nanofiltración      | Diferencia de presión             | Cribado + disolución/difusión   | Microporos             |
| Osmosis inversa     | Diferencia de presión             | Disolución/difusión + exclusión | Densa                  |
| Permeación de gases | Diferencia de presión parcial     | Disolución/difusión             |                        |
| Pervaporación       | Diferencia de presión parcial     | Disolución/difusión             | Densa                  |
| Diálisis            | Diferencia de concentración       | Difusión                        | Mesoporos              |
| Electrodíálisis     | Diferencia de potencial eléctrico | Intercambio iónico              | Intercambio iónico     |

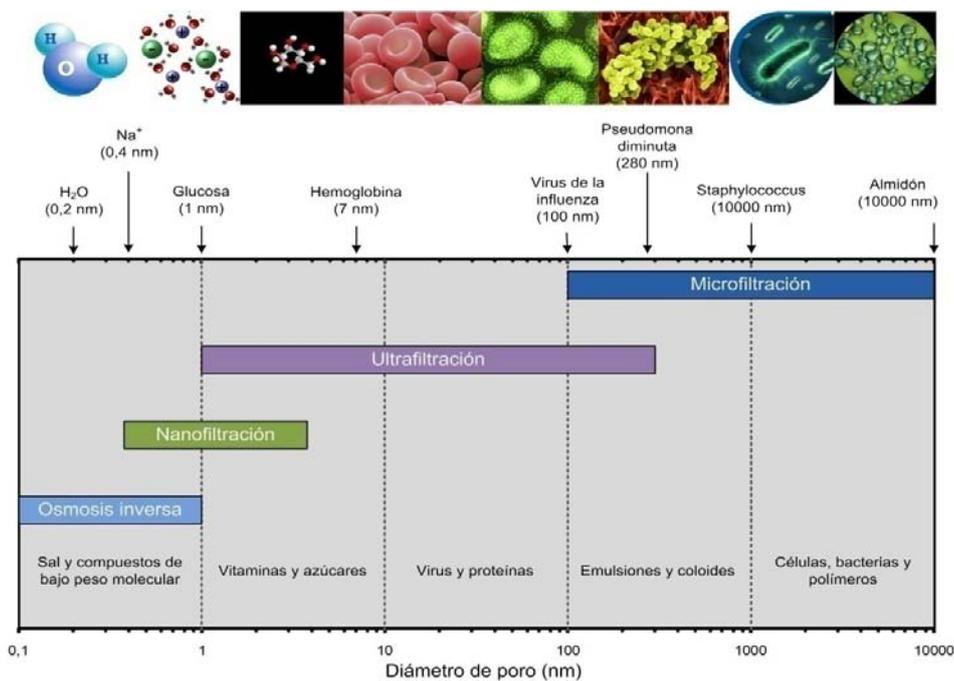


Figura 1. 5. Esquema representativo de los tamaños de separación en procesos de membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión

### **1.3.4. Tipos de membranas y módulos**

Los materiales y configuraciones que se utilizan en muchos procesos de membrana pueden ser muy diferentes, ofreciendo varias posibilidades de clasificación según sea el elemento de referencia. Así, entre otros, los criterios de clasificación pueden ser: la naturaleza (biológicas y sintéticas), la composición (inorgánicas, orgánicas o poliméricas y mixtas), función (separación de gases, destilación de agua, diálisis, ultrafiltración, electrodiálisis, etc.), forma (laminar, fibra hueca, tubular), estructura (homogénea, asimétrica o compuesta), aplicación (separación gas-gas, líquido-gas, líquido-líquido), etc.

A fin de describir las membranas de mayor interés en esta área de trabajo, se utilizará como clasificación general la basada en la naturaleza y composición, centrandó la atención en las membranas sintéticas (Fig. 1.6).

#### **1.3.4.1. Naturaleza de las membranas**

Una primera diferenciación esencial es la naturaleza de la membrana, lo que enmarca las membranas en dos grandes grupos: membranas de naturaleza biológica y membranas de naturaleza sintética. Estos dos tipos de membranas se diferencian completamente en su estructura y funcionalidad (Raventós Santamaría, 2005).

Las membranas biológicas son aquellas que encontramos en los seres vivos a distintos niveles (celular, pluricelular). A nivel pluricelular son láminas finas de tejidos que recubren órganos, cavidades, canales, etc., y mantienen un funcionamiento y comportamiento muy variado, como consecuencia de la variedad de órganos y niveles en los que están presente (Palacio Martínez, 1999). Son variados los mecanismos que encontramos en la naturaleza que cumplen con la definición de membrana y son considerados barreras biológicas. En general, tienen una importante función reguladora celular o de intercambio entre el medio interno de los seres vivos y el medio externo (Raventós Santamaría, 2005).

Las membranas sintéticas corresponden a aquellas que el hombre ha sido capaz de crear con polímeros o compuestos inorgánicos, y que pueden ser utilizadas en numerosos procesos dentro la industria.

### **1.3.4.2. Composición de las membranas**

En función de su composición, las membranas sintéticas se enmarcan dentro de dos grupos: orgánicas e inorgánicas (Fig. 1.6). En general las orgánicas son más fáciles de procesar y por lo tanto más barata, mientras que las inorgánicas suelen ser más caras pero presentan importantes ventajas sobre las orgánicas.

Las membranas orgánicas son las primeras que aparecieron en el mercado, alcanzando un gran nivel de desarrollo. Están fabricadas a partir de polímeros homogéneos tales como: poliamidas, polieter sulfona, polivinil alcohol, acetato de celulosa y derivados, polisulfonas, poliacrilonitrilo y poliamidas aromáticas. La técnica más común de preparación es mediante el método de inversión de fases. Este método consiste básicamente en precipitar en forma controlada un polímero disuelto añadiendo un "no disolvente" a la disolución, de modo que el disolvente migra en el "no disolvente" y el polímero se va concentrando progresivamente. Los materiales con los que están fabricadas estas membranas tienen característica hidrófila, lo que les confiere una buena afinidad con el agua.

Las membranas inorgánicas son más recientes, siendo sus primeras aplicaciones a nivel nuclear en los años 50 y no nuclear, orientada hacia procesos de microfiltración y ultrafiltración, en los años 80. En este grupo destacan principalmente dos tipos de membranas: las metálicas y las cerámicas. Las primeras han sido utilizadas durante varias décadas para obtener gases puros; mientras que las cerámicas son las más importantes, presentando un amplio grado de aplicación tanto en microfiltración como en ultrafiltración. Pueden obtenerse mediante el procedimiento sol-gel, consistente en polimerizar compuestos organometálicos en condiciones muy controladas. Se fabrican a partir

de materiales como el óxido de zirconio, óxido de titanio, mezclas de ambos o alúmina.

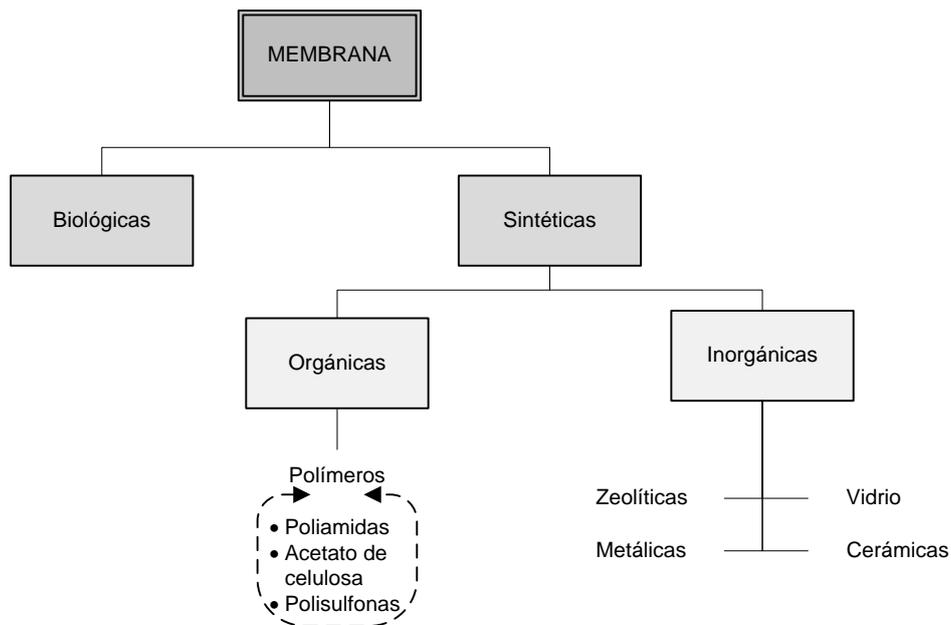


Figura 1. 6. Esquema representativo de la clasificación de las membranas según su naturaleza

Dentro del grupo de las membranas inorgánicas se encuentran las membranas cerámicas, que presentan la ventaja de ser extremadamente inertes desde el punto de vista químico, además de que son capaces de soportar elevadas temperaturas de trabajo, condiciones en las que las membranas poliméricas fracasan. En general, las propiedades de los materiales base le confieren a este tipo de membranas características tales como: estabilidad térmica (muy superior a las membranas poliméricas), estabilidad química (son más resistentes al pH que las membranas orgánicas), facilidad de limpieza (resisten la acción de agentes de limpieza energéticos, tales como ácidos y bases fuertes) y estabilidad mecánica. Las numerosas ventajas de de las membranas cerámicas hacen que éstas sean muy superiores a las orgánicas, sin embargo sus dos

grandes desventajas son su elevado precio, que limita notablemente su uso, y su fragilidad.

### 1.3.4.3. Módulos de membranas

Las membranas, para su funcionamiento, se disponen en una unidad de operación que se denomina módulo, siendo éste la unidad física que alberga la membrana. Los factores a considerar en su elección son la facilidad de montaje, la compactibilidad y la modulación. Principalmente son cuatro los tipos de módulos:

*Módulo plano.* Esta configuración es una de las más antiguas desarrolladas a escala comercial. Son placas de soportes planas y rígidas entre las que se disponen las membranas individualmente (tipo "sándwich") (Fig. 1.7). Son fácilmente desmontables, pero presentan la desventaja de tener una baja densidad de compactado.

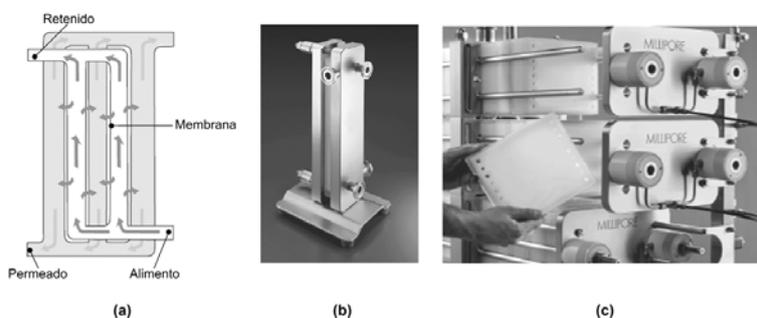


Figura 1. 7. Módulo plano: (a) esquema, (b y c) fotografías del módulo (Millipore Corp.)

*Enrollamiento en espiral.* Está conformado por un tubo en cuyo interior se alojan varias capas de membranas planas, separadas unas de otras por un espaciador. Los espaciadores no sólo mantienen abierto un canal de flujo para la alimentación, sino que también proporcionan turbulencias y de esta forma reducen el efecto de la polarización por concentración. A causa de su diseño compacto y su magnitud de área de membrana por elemento, este tipo de módulo se utiliza principalmente para aplicaciones de alto flujo con cantidades mínimas de sólidos en suspensión. Su ventaja reside en su bajo costo material y operativo (Fig. 1.8).

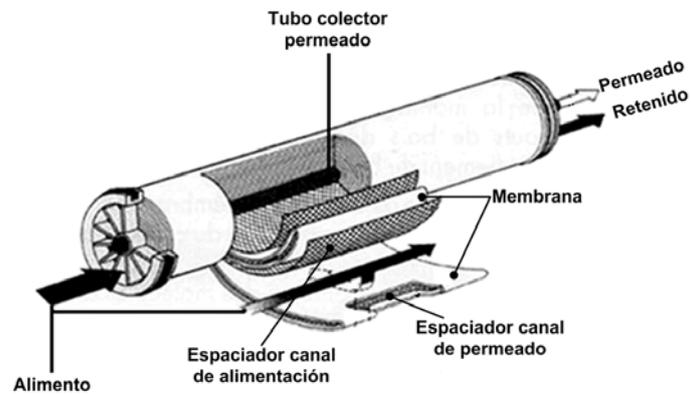
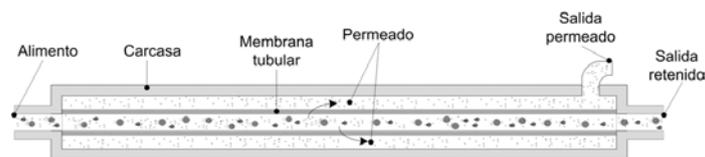


Figura 1. 8. Esquema de una membrana en arrollamiento en espiral

*Tubulares.* Son cilindros en cuyo interior se disponen las membranas, las que también tienen forma cilíndrica. Son muy poco compactos pero muy robustos, y pueden procesar corrientes de gran velocidad (Fig. 1.9). Altamente resistentes a taponarse al procesar corrientes con grandes cantidades de sólidos en suspensión o componentes fibrosos.



(a)



(b)

Figura 1. 9. Módulo tubular: (a) Esquema de módulo con membrana de un canal; (b) Carcasas para varias membranas multicanal (Tami Ind)

*Fibra hueca.* Está formado por un haz de varios miles, incluso millones, de fibras huecas (Fig. 1.10). El flujo de alimentación puede realizarse bien por dentro de las fibras (configuración interior-exterior) o bien por fuera de las fibras (configuración exterior-interior). Son muy compactas, lo cual proporciona grandes densidades de flujo de permeado. Particularmente son adecuadas para flujos líquidos con bajos sólidos.



Figura 1. 10. Módulo de membrana de fibra hueca

### 1.3.5. Procesos de microfiltración y ultrafiltración tangencial

Tal como se observa en la Tabla (1.4), la microfiltración (MF) y la ultrafiltración (UF) tangencial son procesos cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión y, junto a la nanofiltración y osmosis inversa, se encuentran en el grupo de procesos de membrana más estudiados. En ambos casos (MF y UF) la separación está basada en el tamaño de partícula, característica que establece la principal diferenciación entre ambos procesos. También se pueden encontrar diferencias en los procesos a niveles de la estructura de la membrana, diferencia de presión de trabajo aplicada y espesor específico de la membrana. Una comparación de las principales características en MF y UF se presenta en la Tabla (1.4).

Tabla 1. 4. Comparación entre MF y UF

| Microfiltración                              | Ultrafiltración                                   |
|--|---|
| Separación de partículas (bacterias, hongos) | Separación de macromoléculas (proteínas)          |
| Presión osmótica despreciable                | Presión osmótica despreciable                     |
| Presión aplicada baja ( $\Delta P < 2$ bar)  | Presión aplicada baja ( $\Delta P$ de 1 a 10 bar) |
| Estructura simétrica (no siempre)            | Estructura asimétrica                             |
| Espesor efectivo (10 – 150 $\mu\text{m}$ )   | Espesor efectivo (0,1 – 1,0 $\mu\text{m}$ )       |
| Separación basada en el tamaño de partículas | Separación basada en el tamaño de partículas      |

En el tratamiento de agua residual, la MF y UF han sido utilizadas para la separación y retención de partículas y constituyentes emulsificados. A nivel del tratamiento de las aguas residuales municipales su aplicación incluye: la separación de lodo y agua, desinfección, como pretratamiento a la osmosis inversa, en la remoción de fosfato luego de su precipitación. En el tratamiento de aguas residual de origen industrial el campo de aplicación incluye: reciclado y reutilización de agua residual como agua de proceso para diferentes propósitos, tratamiento, en conjunto con una etapa biológica, de lixiviado de vertedero, recuperación por concentración de pintura al agua de los efluentes provenientes de las cabinas de pintura en rocío (Pinnekamp and Friedrich, 2006)

#### 1.3.5.1. Microfiltración tangencial (MF)

La MF es un importante proceso de separación por membrana con muchas aplicaciones en diferentes campos incluyendo las industrias de alimentos, la biotecnología y medioambiente. Trabaja en la separación de coloides y partículas suspendidas, con un intervalo de corte que va desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 0,1  $\mu\text{m}$  (Baker, 2000). Es un proceso de flujo a baja presión (< 2 bar). Entre otras

aplicaciones, se utiliza para la clarificación de caldos, clarificación y recuperación de biomasa, como pretratamiento en la remoción de materia en suspensión (industria del vino y la cerveza) y en la esterilización por filtración, como por ejemplo la remoción de virus y bacterias en la formulación final de proteínas terapéuticas. (Kuca and Szaniawska, 2009, Vyas et al., 2000b, Vyas et al., 2000c, Charcosset, 2006). Las membranas utilizadas en MF tiene una estructura microporosa y la separación de partículas se realiza en función del tamaño de los poros, desde la fase líquida o gaseosa. El mecanismo de separación es el efecto cribado o tamiz. Por lo tanto, la separación se limita a la superficie de la membrana, por lo que la estructura de poros de la membrana debe tener una distribución del tamaño de los poros estrecha, a fin de garantizar la retención cuantitativa de las partículas de un tipo y tamaño determinado. Otra característica importante es la alta porosidad de las membranas, lo que le otorga la ventaja de alcanzar altas tasas de filtración con pequeñas diferencias de presión (Ripperger and Altmann, 2002).

### **1.3.5.2. Ultrafiltración (UF)**

La UF es un proceso empleado para separar macromoléculas y sustancias coloidales (partículas de alto peso molecular). Normalmente es utilizada en la separación, clarificación o fraccionamiento de macromoléculas tales como las proteínas. Las membranas utilizadas presentan un intervalo de poro que va desde 0,1  $\mu\text{m}$  hasta 0,001  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, aunque también se suelen describir por el tamaño de corte molecular que varían entre 1 y 300 kDa.

La UF es utilizada para separar contaminantes microbiológicos, coloides y en general moléculas de gran tamaño. Las principales aplicaciones se encuentran en el campo de la separación y/o concentración de proteínas, remoción de emulsificantes en antibióticos y tratamiento de aguas residuales, entre otras (Afonso and Bórquez, 2002, Dumon and Barnier, 1992, Orozco et al., 2008). Al igual que la MF, el mecanismo predominante por el cual las moléculas son retenidas por la membrana es la diferencia de tamaño entre los poros de la membrana y las sustancias a retener (cribado o tamiz); aunque también influyen

---

otros factores como la naturaleza de la membrana y las interacciones entre la membrana y las moléculas de soluto (Cheryan, 1998).

### 1.3.6. Fuerzas generalizadas para el transporte

El transporte a través de una membrana ocurre como resultado de la acción de una fuerza impulsora sobre los componentes del alimento. La magnitud de dicha fuerza, está determinada por el gradiente de potencial a través de la membrana ( $\Delta X$ ) dividido por el espesor de la membrana ( $\ell$ ). En el caso que no se aplique ninguna fuerza adicional sobre el sistema, se alcanzará el equilibrio cuando la diferencia de potencial sea igual a cero. Sin embargo, si se aplica una fuerza externa que mantenga la fuerza impulsora constante, una vez alcanzado el estado estacionario se obtendrá un flux de permeado constante a través de la membrana. Por lo tanto existe una relación proporcional entre el flux ( $J$ ) y la fuerza impulsora ( $X$ ) la que queda descrita matemáticamente como:

$$\text{Flux } (J) = \text{Factor de proporcionalidad } (A) \cdot \text{Fuerza impulsora } (X) \quad (1.1)$$

Cuando una membrana separa dos fases fluidas, varias fuerzas generalizadas pueden ser la causa del flujo de moléculas o especies iónicas a través de ella. Desde el punto de vista industrial, tres son las fuerzas que podemos señalar como fundamentales (Hernández et al., 1990):

**Diferencia de presión hidrostática** entre las dos fases que separa la membrana, la que puede producir un flujo de volumen, y con ello la separación de especies químicas, si la permeabilidad de la membrana es diferente para los distintos permeantes.

**Diferencia de concentración** entre las dos fases que separa la membrana, la que puede ocasionar un transporte de materia, y con ello la separación de varias especies químicas, si las difusividades y concentraciones en la membrana difieren de unas a otras especies químicas permeantes.

**Diferencia de potencial eléctrico**, la que irá acompañada de separación, cuando las diferentes especies cargadas presentan diferentes movilidades en el interior de la membrana.

Para el caso de los procesos de separación en que la fuerza impulsora aplicada es un gradiente de presión, el flujo a través de un lecho poroso puede ser descrito por la Ley de Darcy (Ec. 1.2), según la cual la densidad del flux de permeado ( $J$ ) es directamente proporcional a la diferencia entre la presión hidrostática aplicada ( $\Delta P$ ) y la presión osmótica ( $\Delta\pi$ ), siendo  $K$  el coeficiente de permeabilidad de la membrana, que depende tanto de factores estructurales (porosidad, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro en la membrana), como de factores de la disolución (viscosidad del fluido).

$$J = K \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1.2)$$

En la MF y UF, a diferencia de la osmosis inversa, las partículas a separar corresponden principalmente a macromoléculas y partículas coloidales de peso molecular relativamente alto, por lo que generalmente no presentan presiones osmóticas importantes de considerar que sean necesarias de ser compensada por la diferencia de presión hidrostática. Debido a esto la ecuación (1.2) puede ser simplificada, despreciando la presión osmótica (Ec. 1.3), mientras que la presión hidrostática ( $\Delta P$ ), también denominada presión transmembranal, queda definida tanto por la presión de entrada ( $P_e$ ), como por la de la salida ( $P_s$ ) del módulo de la membrana a través de la ecuación (1.4).

$$J = K \cdot \Delta P \quad (1.3)$$

$$\Delta P = \frac{(P_e + P_s)}{2} \quad (1.4)$$

Por otra parte  $K$ , que depende tanto de factores estructurales de la membrana como de factores de la disolución, se puede expresar como función de

---

la viscosidad del fluido ( $\mu$ ) y de la resistencia total producida al flux ( $R_t$ ) (Ec. 1.5) (Élysée-Collen and Lencki, 1997).

La viscosidad produce un efecto proporcional inverso debido a que a medida que esta aumenta el fluido disminuye su capacidad para fluir, disminuyendo y dificultando su paso a través de la membrana.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (1.5)$$

Por otra parte, en un supuesto ideal, lo único que opondría resistencia al paso del fluido sería la propia estructura de la membrana ( $R_m$ ). Sin embargo en el transcurso del proceso de separación, parte de las moléculas o partículas retenidas se depositan tanto en la superficie de la membrana como en el interior de esta, contribuyendo con esto a una resistencia adicional producto del ensuciamiento de la membrana ( $R_f$ ) (Hernández et al., 1990). Así la resistencia total queda definida tanto por la resistencia generada por la propia membrana como por la resistencia generada por el ensuciamiento durante el proceso de separación (Ec. 1.6).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (1.6)$$

### 1.3.7. Parámetros característicos en los procesos de membrana

Una membrana, como ya se ha indicado, se considera como una barrera que separa dos fases, restringiendo el transporte de varias sustancias de manera selectiva. En un sistema de filtración tangencial, entonces, un fluido alimento (corriente de entrada) es separado en dos efluentes: retenido y permeado (filtrado). Así la efectividad de una determinada membrana puede ser determinada, principalmente, a través de dos parámetros: selectividad en la separación de fases y el flujo a través de la membrana.

Si el objetivo de la membrana es evitar la transferencia de masa de un determinado componente, la selectividad, es decir la retención de ciertos componentes y el paso de otros, es una característica importante de medir para evaluar la efectividad y eficacia del proceso (Hernández et al., 1990). Un parámetro comúnmente utilizado, que permite medir esta característica de la membrana, es el coeficiente de rechazo ( $S$ ), que designa la capacidad de la membrana para retener un determinado compuesto. Este queda definido por la Ec. (1.7), donde  $S_i$  es el coeficiente de retención del componente "i",  $c_{i,0}$  es la concentración del componente "i" en el alimento y  $c_{i,p}$  es la concentración del componente "i" en el permeado. El valor de  $S$  puede variar entre 0 y 1. El valor es 0 cuando no hay rechazo del componente respectivo, pasando a través de la membrana junto al solvente, y tomará valor 1 cuando el rechazo del componente sea completo.

$$S_i = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,0}} \quad (1.7)$$

El flujo a través de la membrana ( $J$ ) muestra la capacidad de operación de la membrana bajo ciertas condiciones específicas, y se define como el ratio de flujo volumétrico de permeado por unidad de área y tiempo. Normalmente suele expresarse como:  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$ ;  $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Este flujo volumétrico se puede convertir a flujo másico o flujo molar utilizando la densidad o el peso molecular.

Otro parámetro importante es el coeficiente de permeabilidad de la membrana ( $K$ ), definido como el cociente entre el flujo y la presión transmembranal ( $\Delta P$ ) correspondiente. Por una parte  $K$  permite tener una idea del tipo de membrana, así valores entorno a  $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  se pueden asociar a membranas densas, mientras que valores de  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  podrían corresponderse más a membranas abiertas (Mulder, 1996). Por otro lado la permeabilidad de la membrana nueva puede ser utilizada como parámetro de referencia para determinar tanto el ensuciamiento de la membrana como la recuperación alcanzada luego de una limpieza de esta.

### 1.3.8. Polarización por concentración

La capacidad de la membrana de actuar como una barrera selectiva provoca la retención de ciertas partículas que se acumularán cerca de la superficie de la membrana. En una primera etapa se transfiere materia desde el seno de la solución concentrada hasta la pared de la membrana, sin embargo este no atraviesa la membrana. Este suceso produce en el tiempo un aumento de la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana formando una capa de elevada concentración, fenómeno denominado polarización por concentración, que genera una resistencia adicional a la transferencia de materia (Alvarez et al., 1989).

Si  $C_m$  es la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana y  $C_0$  la correspondiente al seno de la solución, se define el factor de polarización como el cociente entre ambas concentraciones:

$$\gamma = \frac{C_m}{C_0} \quad (1.8)$$

El efecto de esta capa es desfavorable en el proceso global de transferencia de materia, ya que el aumento de concentración de esta capa ( $C_m > C_0$ ) provoca corrientes difusivas desde ella hacia el seno de la disolución. Al mismo tiempo provoca un aumento de la presión osmótica, con lo que el flujo de permeado disminuirá. Otro factor negativo es que debido al aumento de la concentración se produzca precipitación de soluto sobre la pared de la membrana, lo que interferirá en el proceso global de transferencia de materia (Mulder, 1996).

Inicialmente como resultado del transporte convectivo de soluto hacia la membrana y de su retención, éste se acumula sobre la superficie sólida. A continuación, el soluto se difunde en la dirección contraria hasta que, en el estado estacionario, ambos efectos se equilibran (Fig. 1.11, a). Esto da lugar a un perfil de concentración que podemos suponer extendido a lo largo de una distancia  $\delta$  (capa límite) (Hernández et al., 1990).

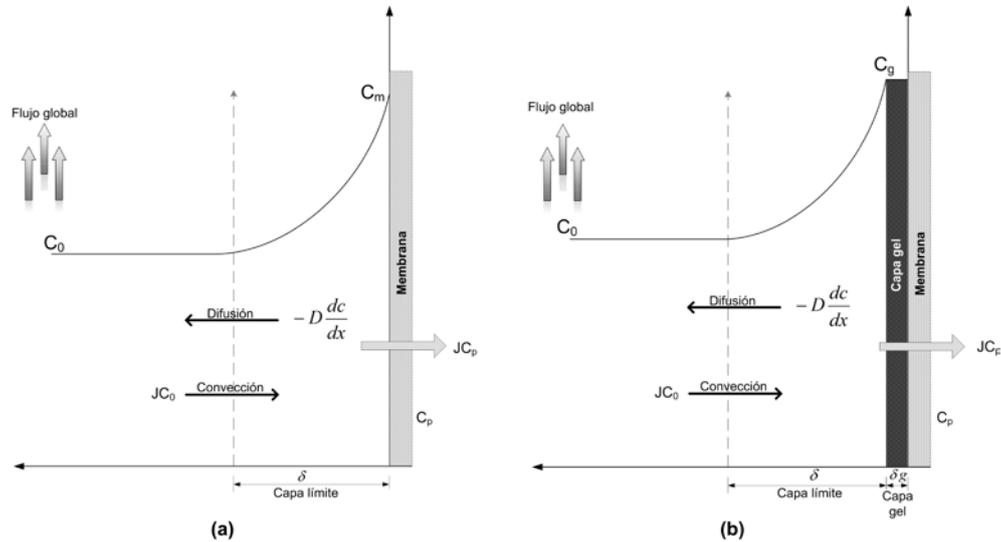


Figura 1. 11. Fenómeno de polarización de concentración: (a) Sin depósito gel, (b) Con depósito gel

Por otra parte, la concentración en la capa de polarización alcanza un valor determinado y dependiente de la naturaleza del soluto en contacto con la membrana, lo que puede provocar una degeneración de la capa límite y llegar a formar una capa de gel como consecuencia de haberse alcanzado una situación en que las moléculas se hallan dispuesta de modo más compacto posible, donde la movilidad de las partículas es prácticamente nula (Fig. 1.11, b). Esta capa se comporta como una verdadera membrana dinámica superpuesta a la membrana de operación, lo que dificulta la transferencia de materia. La restricción que esta capa ofrece a la movilidad de las moléculas acumuladas en la capa límite, hace que se hallen en una configuración de empaquetamiento más o menos compacto. Alcanzada la concentración de gel, un aumento posterior de la presión de operación no mejora ni aumenta el flujo de permeado; su único efecto será el aumento del espesor de dicha capa (Andrés et al., 1991).

---

## **1.4. APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

Cómo se mencionó anteriormente la salmuera, proveniente del desalado de bacalao, es una disolución con sólidos disueltos (principalmente NaCl) y sólidos en suspensión. Estos corresponderían principalmente a proteínas provenientes de la lixiviación de la musculatura del filete de bacalao salado.

Así ya sea con la finalidad de recuperar materias, reciclar el agua o cumplir con los estándares de vertido, el objetivo de la tecnología de membranas debería apuntar a concentrar los sólidos en suspensión que en su mayoría corresponderían a proteínas.

### **1.4.1. Recuperación de proteínas en efluentes**

La recuperación de proteínas en el tratamiento de algunos efluentes provenientes de la industria ha sido estudiada por algunos autores.

Lin y otros (1995) estudiaron el reacondicionamiento del agua residual proveniente de un proceso comercial de elaboración de surimi, aplicando micro y ultrafiltración (30 kDa). El análisis del agua residual colectada de las diferentes etapas del proceso evidenció la presencia de bandas de proteínas de bajo peso molecular (29 a 45 kDa), principalmente en las primeras etapas de lavado, y una menor pero considerable cantidad de proteínas miofibrilares, actina y miosina, proveniente de etapas posteriores. Los resultados obtenidos de los permeados obtenidos de la ultrafiltración, demostraron que el proceso aplicado logró reducir la DQO inicial (6.000 a 27.000 mg/L) entre un 89 a 94%, notando además una significativa disminución de la actividad de la proteasa (de 28 kDa). Los permeados obtenidos fueron muy traslúcidos alcanzando un porcentaje promedio de 97,8 de transmitancia, valor muy cercano al del agua de grifo usada para el proceso (98,4%T). Los resultados obtenidos indicaron un potencial de recuperación de proteínas y el reciclaje del agua en el proceso de elaboración de surimi. Ninomiya y otros (1985) también investigaron la aplicación de la UF para la recuperación de proteínas, con un peso molecular entre 4 a 50 kDa. Utilizando una

membrana tubular de 20 kDa, elevaron la concentración de proteínas en los extractos de 0,1-2% a 0,4-18%, obteniendo rendimientos cercanos al 90% en la recuperación de proteínas con un peso molecular superior a 10 kDa. También observaron algunos efectos de formación de torta sobre la superficie de la membrana.

El tratamiento de efluentes proveniente de una planta de producción de harina de pescado a nivel industrial fue estudiado por Afonso y Bórquez (2002). Debido al alto contenido de sólidos en suspensión, diseñaron un procedimiento considerando una microfiltración frontal (aproximadamente  $\mu\text{m}100$  como tratamiento previo. Posteriormente el efluente fue sometido a una ultrafiltración, utilizando una membrana mineral tubular de 15 kDa (Carbose M2). Las condiciones de operación se optimizaron en modo de recirculación total, y los experimentos de concentración posterior se llevó a cabo a 4 bares, 4 m/s, a temperatura ambiente y al pH natural. Los resultados mostraron que la UF redujo la carga orgánica de las aguas residuales de harina de pescado, lo que permitiría la recuperación de materias primas valiosas que comprende las proteínas.

En la investigación de la viabilidad de la utilización de la ultrafiltración para recuperar proteínas de las aguas residuales provenientes del procesamiento de aves de corral (Lo et al., 2005), utilizando una membrana de polisulfona con un peso molecular de corte de 30 kD , se obtuvo la retención de casi la totalidad de las proteínas, reduciendo la demanda química de oxígeno (DQO) a menos de 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y alcanzando flujos promedios de 100  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . A pesar del fuerte ensuciamiento de la membrana, se logró recuperar el rendimiento en más de un 90% de su capacidad original, a través del lavado de la membrana con hipoclorito de sodio (200 ppm).

### **1.4.2. Ensuciamiento de la membrana en la separación de proteínas**

La ventaja de los procesos de membrana se pueden ver perjudicada por la limitación en las densidades de flujo de permeado que se puede obtener en el tratamiento de una determinada disolución. Así el ensuciamiento y colmatación de la membrana representa la gran desventaja de este tipo de proceso, resultando en

una caída de la productividad tal como la disminución en el tiempo de la densidad de flujo de permeado. Sin embargo el estudio del efecto que tienen los parámetros de operación en el rendimiento de proceso, pueden prevenir y limitar este negativo impacto.

Una torta formada durante una filtración tangencial continuará acumulando materia hasta que su crecimiento es detenido por la velocidad hidrodinámica de corte, momento en el que el estado de equilibrio se alcanza. Sin embargo dicho estado estacionario raramente se produce y el flux de permeado sigue disminuyendo a largo plazo (Doshi and Trettin, 1981).

El ensuciamiento de membranas de MF y/o UF, durante el proceso de separación de proteínas, puede estar provocado por una adsorción de las partículas en la superficie de la membrana, incrementando significativamente la resistencia hidráulica, reduciendo la tasa de flujo e induciendo a un desfavorable efecto en la eficiencia del proceso de recuperación de proteínas.

En general existe un consenso respecto a que el ensuciamiento de una membrana puede responder a uno o más de los siguientes mecanismos (Saxena et al., 2009):

- (a) adsorción /deposición superficial de solutos
- (b) cambio gradual e irreversible de la capa polarizada debido, por ejemplo, a la consolidación de la torta formada
- (c) adsorción/deposición de solutos al interior de la membrana

Kim y otros (1992) estudiaron los mecanismos de ensuciamiento de varias membranas de ultrafiltración a través de microscopia electrónica de campo de emisión de barrido (FESEM) examinando los depósitos formados durante la ultrafiltración de BSA. Se ensayaron 6 tipos de membranas de ultrafiltración utilizando una célula de UF con agitación y con un área de 15.2 cm<sup>2</sup>. Las experiencias se realizaron a una presión de 100 kPa (1 bar) y una velocidad de agitación de 400 rpm. La temperatura de trabajo fue de 25 ± 1 °C. Los resultados mostraron que el ensuciamiento superficial de la membrana se

producía por dos tipos de depósitos: torta y agregados. Mientras que las membranas con un alto flux inicial mostraron agregados proteicos, en aquellas con un flux inicial bajo había formación de una torta en la superficie. La agregación parece haber sido iniciada por la rápida sobresaturación de las moléculas de proteínas en la boca de los poros de la membrana, por las altas corrientes convectivas. Esto muestra la importancia de controlar las condiciones de partida del proceso. No se encontraron proteínas dentro de los poros.

Sin embargo datos experimentales obtenidos por Huang y Morrissey (1998) en la microfiltración del agua de lavado proveniente del proceso de elaboración de surimi (conteniendo tanto sólidos solubles como suspendidos) mostraron que el desarrollo de ensuciamiento de la membrana es un proceso dinámico partiendo con el bloqueo de poros (etapa inicial a filtración), y seguido por una continua formación de torta. Similares resultados observó Vyas y otros (2000b) al realizar experiencias de MFT de una suspensión de lactoalbúmina en un módulo de membrana tubular cerámica. Las experiencias mostraron que tanto la resistencia superficial ( $R_{sf}$ ) y la resistencia interna ( $R_{if}$ ) cambiaban con el tiempo, revelando un patrón de progresión desde un ensuciamiento interno a uno superficial. Inicialmente una alta penetración de partículas pequeñas en los poros de la membrana limpia resultó en el ensuciamiento interno dominante. Sin embargo partículas más grandes encontradas en la torta se cree que se hayan también depositado en el periodo inicial de la filtración bajo las altas fuerzas de flujo.

Existen también factores operacionales cuya acción repercute en el ensuciamiento y en los resultados obtenidos durante los procesos de membrana. Estos factores son principalmente la presión transmembranal ( $\Delta P$ ) y la velocidad tangencial ( $VT$ ) aplicada.

De acuerdo a la Ley de Darcy (Ec. 2.3) el flujo de volumen debería ser proporcional a la diferencia de presión a través de la membrana. Sin embargo en la mayoría de los casos, exceptuando las pruebas con solventes puros, la situación experimental muestra que existe una región para la cual el flujo no depende de la presión transmembranal aplicada. Así, sobre cierto valor de presión

comienza a ser importante algún o algunos procesos que limitan el flujo, los que básicamente se agrupan en tres categorías (Hernández et al., 1990): concentración por polarización, límite osmótico y ensuciamiento de la membrana. El primero, que ya ha sido explicado en el apartado 1.3.8, es especialmente importante en ultrafiltración, el segundo lo es para osmosis, mientras que el último se presenta siempre, en mayor o menor grado, incluso a bajas presiones siendo, por lo general, más intenso a altas presiones.

En pruebas de MF de proteínas Vyas y otros (2000b) observaron que el flux ( $J$ ) aumentaba con la presión transmembranal ( $\Delta P$ ) sólo hasta alcanzar 1 bar. Sobre este valor  $J$  ya no se incrementa mostrando un comportamiento casi estacionario independiente de la  $\Delta P$ . También observaron que el ensuciamiento superficial e interno de la membrana aumentaba con el aumento de la presión, al igual que lo hacía la masa y altura de la torta formada. De esto se deduce el efecto que puede llegar a tener la diferencia de presión aplicada alcanzando ciertos valores, afectando negativamente el rendimiento de la membrana.

Por otra parte la VT aplicada tiene un efecto positivo en el rendimiento del proceso, siendo a la vez la base del éxito de este tipo de filtración. El flujo tangencial alarga la vida útil de la membrana ya que dificulta la deposición de partículas sobre la membrana, ya que estas son arrastradas paralelamente y llevadas fuera de ella (Mulder, 1996). Por consiguiente una mayor VT aumentaría la efectividad de arrastre. En efecto, la experiencia demuestra por una parte la disminución de la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ) y superficial ( $R_{sf}$ ) mientras que, además, una alta VT genera valores de Reynolds mayores debilitando el efecto de la polarización por concentración (Vyas et al., 2000a, Hua et al., 2007).



## II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO



## **2.1. OBJETIVOS**

### **2.1.1. Objetivo General**

Estudiar la viabilidad técnica del tratamiento de una salmuera residual, proveniente del desalado de bacalao, a través de tecnología de membrana para su gestión medioambiental.

### **2.1.2. Objetivos específicos (o parciales):**

- Caracterización de la salmuera residual obtenida del desalado experimental de bacalao para conocer su carga contaminante y realizar un seguimiento y posterior evaluación de los tratamientos aplicados
- Evaluación y selección de un pretratamiento del efluente mediante la combinación de filtración frontal y modificación del pH
- Estudio del comportamiento de la microfiltración tangencial (MF) y de la ultrafiltración tangencial (UF) en el tratamiento del efluente, analizando la influencia de parámetros característicos sobre el rendimiento del proceso y los resultados obtenidos

## **2.2. PLAN DE TRABAJO**

Para el logro de los objetivos establecidos se llevó a cabo el siguiente plan de trabajo:

- 1) Revisión bibliográfica. A través del servicio prestado por la biblioteca y hemeroteca de la Universidad Politécnica de Valencia y de la base de datos Science Direct.
- 2) Proceso de desalado de bacalao. Determinar el balance de materia del proceso y de parámetros característicos para cuantificar su potencial contaminante y el seguimiento a través de los tratamientos aplicados.
- 3) Pretratamiento del efluente. Evaluar la aplicación de filtración frontal en combinación con la variación del pH, determinando el efecto de este en el proceso.

## II. Objetivos y plan de trabajo

---

- 4) Microfiltración tangencial de la salmuera. Determinar el efecto de la fuerza impulsora ( $\Delta P$ ) y la velocidad tangencial del fluido ( $VT$ ), como factores controlables, sobre las variables respuesta: densidad de flujo de permeado ( $J$ ), resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ), resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ) y resistencia por ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ), determinando además, el índice de rechazo de proteínas en el permeado obtenido.
- 5) Ultrafiltración tangencial de la salmuera. Evaluar la ultrafiltración de salmuera, trabajando a concentración constante, sometida a dos posibles pretratamiento previos: una combinación de filtración frontal (a través de cartucho de polipropileno) y microfiltración frontal (bajo las condiciones operativas determinadas previamente) (UF-S<sub>1</sub>) y sólo una filtración frontal a través de cartucho de polipropileno (UF-S<sub>2</sub>). Determinar el efecto de los pretratamientos en las variables respuestas: densidad de flujo de permeado ( $J$ ), resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ), resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ) y resistencia por ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ), determinando además, el índice de rechazo de proteínas en el permeado obtenido.
- 6) Ultrafiltración final. Evaluar el proceso de ultrafiltración de la salmuera en modo concentración, a través de la determinación de parámetros característicos tanto en la salmuera, como en el permeado obtenido.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS



### 3.1. OBTENCIÓN DE LA SALMUERA RESIDUAL

La salmuera residual fue obtenida del desalado de filetes de bacalao salado tipo mariposa, adquiridos en el mercado local, utilizando como medio de desalado agua de la red de distribución de agua potable, en una relación de 1:7 partes en masa bacalao:agua. El proceso se realizó a 4°C, por un tiempo total de 72 horas, sin renovación del agua de desalado.

Tabla 3. 1. Ecuaciones y notaciones utilizadas en la caracterización del proceso

| Variable/Índice   | Notación/Ecuación  |
|---|--|
| Masa de bacalao al inicio (0) y término (t) del proceso (kg)                      | $M_0^c$ ; $M_t^c$  |
| Fracción másica de agua en los filetes al inicio (0) y término (t) del proceso    | $x_0^w$ ; $x_t^w$  |
| Fracción másica de NaCl en los filetes al inicio (0) y al término (t) del proceso | $x_0^{NaCl}$ ; $x_t^{NaCl}$  |
| Índice de variación de la masa total de bacalao                                   | $IM^c = \left( \frac{M_t^c - M_0^c}{M_0^c} \right)$  |
| Índice de variación de la masa de agua  | $IM^w = \left( \frac{M_t^c \cdot x_t^w - M_0^c \cdot x_0^w}{M_0^c} \right)$                |
| Índice de variación de la masa de NaCl  | $IM^{NaCl} = \left( \frac{M_t^c \cdot x_t^{NaCl} - M_0^c \cdot x_0^{NaCl}}{M_0^c} \right)$ |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del músculo al inicio del proceso        | $Z_0^{NaCl} = \left( \frac{x_0^{NaCl}}{x_0^{NaCl} + x_0^w} \right)$                        |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del músculo al término del proceso       | $Z_t^{NaCl} = \left( \frac{x_t^{NaCl}}{x_t^{NaCl} + x_t^w} \right)$                        |

Previamente al proceso de desalado se dispuso agua de red en un contenedor de polipropileno, en cantidad según el peso de filetes bacalao a desalar, y se enfrió hasta 4°C en una cámara de refrigeración. El proceso de desalado se realizó sumergiendo los filetes en el contenedor con el agua enfriada. El conjunto contenedor, agua y filetes de bacalao permaneció en cámara de refrigeración a 4°C durante 72 h. Tanto al inicio como al término del proceso se registraron las masas de: filetes de bacalao salado, filetes de bacalao desalado y agua de red. Los filetes, una vez desalados, se sacaron en bandejas perforadas y se dejaron escurrir por tres minutos sobre el contenedor con la salmuera residual (Gallart Jornet, 2006). Se realizaron dos experiencias para la caracterización del proceso, cada una analizada por triplicado. Para algunas determinaciones fue necesario preparar muestra especialmente, lo que se indica en el apartado correspondiente.

Para la cuantificación se utilizaron los parámetros y ecuaciones usuales en este tipo de procesos (Tabla 3.1), que establecen la variación de masa durante el desalado (Barat et al., 2006b, Andrés et al., 2005a, Barat et al., 2004b).

## **3.2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS**

### **3.2.1. Sólidos totales y humedad**

“Sólidos totales” es un término aplicado a la materia residual que queda en un recipiente, luego que una muestra es evaporada y secada en una estufa a una determinada temperatura. Los sólidos totales incluyen: los sólidos totales suspendidos y los sólidos totales disueltos. La humedad se obtiene por diferencia de peso entre la muestra seca y la muestra húmeda, y corresponde a la pérdida de peso que afecta a la muestra por su secado.

La determinación se realizó mediante secado en estufa hasta peso constante. El procedimiento varió dependiendo si la muestra tratada era sólida (filetes de bacalao) ó líquida (salmuera residual). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

**3.2.1.1. Humedad en muestra sólida (AOAC 24.002, 2000)**

Cápsulas de evaporación, con arena de mar (calidad p.a.) y una varilla de vidrio se secaron en estufa a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante dos horas. Después de llevarlas a temperatura ambiente en un desecador, se pesaron en una balanza analítica ( $m_1$ , en gramos). Se pesó entre 5 a 10 g de muestra homogenizada y se añadió a la placa donde se mezcló con la arena mediante la ayuda de la varilla de vidrio, para favorecer la disgregación de la muestra y la posterior salida del agua. Se tomó el peso del conjunto muestra, placa, arena de mar y varilla de vidrio ( $m_2$ , en gramos). Posteriormente se introdujo en estufa a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas hasta peso constante. Transcurridas 24 horas, la placa con la muestra se enfrió en desecador, registrando posteriormente el peso ( $m_3$ , en gramos) (AOAC, 2000).

El contenido de humedad en la muestra se determinó por diferencia de peso entre la muestra seca y la muestra húmeda, según la siguiente ecuación:

$$x^w \left[ \frac{g_{H_2O}}{g_{muestra}} \right] = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (3.1)$$

**3.2.1.2. Sólidos totales en muestra líquida (APHA 2540B, 1998)**

Cápsulas de evaporación fueron secadas en estufa a  $103\text{-}105^{\circ}\text{C}$  por 1 h. Posteriormente fueron enfriadas y mantenidas en un desecador hasta su pesaje inmediatamente antes de su uso. Se tomaron 10 mL de muestra de salmuera residual, previamente homogenizada, y se añadió a la cápsula. La muestra en la cápsula fue llevada a evaporación en una estufa de secado a una temperatura de  $98^{\circ}\text{C}$ , para prevenir las salpicaduras por ebullición. Una vez evaporada el agua, la muestra se terminó de secar, por 24 h, en estufa a una temperatura de  $103$  a  $105^{\circ}\text{C}$ . La muestra una vez seca se enfrió en un desecador y luego se pesó (APHA, 1998).

El contenido de sólidos totales (% p/v) se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$ST = \frac{(m_{cs} - m_c)}{v_s} \cdot 100 \quad (3.2)$$

donde:

ST = Sólidos totales (% p/v)

$m_{cs}$  = peso de la cápsula con la muestra seca (g)

$m_c$  = peso de la cápsula (g)

$v_s$  = volumen de muestra agregado (mL)

### 3.2.2. Sólidos volátiles y sólidos fijos (cenizas). (APHA 2540E, 1998)

“Sólidos fijos” es un término aplicado al residuo remanente luego que se calcina una muestra seca por un tiempo y temperatura específica. La pérdida de peso producida por la ignición es llamada “sólidos volátiles”.

Para la determinación, cápsulas de porcelana previamente se llevaron a ignición en mufla a 550°C por 1 h. Posteriormente las cápsulas fueron enfriadas y almacenadas en un desecador. Estas fueron pesadas inmediatamente antes de su uso.

Se tomaron 20 mL de muestra, previamente homogenizada, y se vertió en una cápsula tarada. La muestra es llevada a secado de acuerdo a lo descrito en el apartado (3.2.1.2). Una vez la muestra seca, se llevó a una mufla para su calcinación a 550°C hasta peso constante. La muestra, una vez calcinada, se enfrió en un desecador (APHA, 1998). La determinación se realizó por triplicado. El cálculo de sólidos volátiles y fijos se realizó con las siguientes ecuaciones:

$$S_v = \frac{(m_{mc} - m_{cs})}{v_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$S_f = \frac{(m_{ms} - m_c)}{v_s} \cdot 100 \quad (3.4)$$

donde:

$S_V$  = Sólidos volátiles (% p/v)

$S_F$  = Sólidos fijos (% p/v)

$m_{mc}$  = peso de la cápsula con la muestra calcinada (g)

$m_{cs}$  = peso de la cápsula con la muestra seca (g)

$m_c$  = peso de la cápsula (g)

$v_s$  = volumen de muestra agregado (mL)

### 3.2.3. Contenido de Cloruro Sódico

Para la determinación del cloruro se utilizó un analizador automático marca Sherwood, modelo 926 (Sherwood Scientific Ltd., Cambridge, UK). El análisis se realizó mediante un método argentométrico, para lo cual un volumen de muestra, convenientemente homogenizada en agua destilada, fue adicionado a una disolución tampón compuesta por ácido nítrico y ácido acético. El equipo lee automáticamente los iones cloruros presentes en la muestra. Mediante la generación de una corriente constante entre dos electrodos de plata, estos iones se combinan con los iones cloruros de la muestra y forman AgCl, que es mantenido en suspensión por el estabilizador de coloides. Cuando todos los iones  $Cl^-$  de la muestra han sido precipitados como AgCl, comienzan a aparecer iones  $Ag^+$  en la disolución, lo que hace que cambie la conductividad de la misma. Este cambio es detectado por los sensores y se detiene la lectura. El valor obtenido por el equipo es dado en  $mg_{Cl^-}/L$ . El rango de lectura del equipo está entre los 10 y los 999  $mg_{Cl^-}/L$ .

Para las determinaciones se tomó una cantidad de muestra (1 g en el caso de bacalao salado, 2 g para bacalao desalado y 1 mL cuando se trató de salmuera residual de desalado), y se diluyeron aforando a 500 mL, 250 mL y 250 mL, para las muestras de bacalao salado, bacalao desalado y salmuera de desalado, respectivamente. En el caso de las muestras sólidas, previamente se realiza una trituración y homogenización en agua destilada, con un equipo Ultraturax modelo T25 (Janke & Kunkel, Satufen, Alemania). Las muestras, ya diluidas y homogenizadas, fueron filtradas (filtro Whattmann N° 1) y una alícuota de 500  $\mu$ l del filtrado fue adicionada a un tampón ácido para su medición en el equipo. Las

muestras fueron analizadas por triplicado. La cantidad de NaCl en la muestra sólida, se calculó a partir de los cloruros determinados por el equipo, aplicando la siguiente ecuación:

$$x^{NaCl} = \frac{L \cdot V \cdot PM_{NaCl}}{m \cdot f \cdot PA_{Cl^-}} \quad (3.5)$$

donde:

$x^{NaCl}$  = fracción másica de NaCl ( $g_{NaCl}/g_{muestra}$ )

$L$  = lectura medida en el equipo ( $mg_{Cl^-}/L_{disolución}$ )

$V$  = volumen de la dilución aforada (L)

$PM_{NaCl}$  = 58,443 (g/mol)

$PA_{Cl^-}$  = 35,453 (g/mol)

$m$  = cantidad de muestra (g)

$f$  = factor de conversión de unidades = 1000 mg/g

Para el caso de las muestras de salmuera residual, en la ecuación (3.5)  $m$  es la cantidad de muestra en mL, mientras que la fracción de NaCl estará dada en este caso como  $g_{NaCl}/mL_{muestra}$ .

#### 3.2.4. Determinación de nitrógeno total y proteína bruta (AOAC 24.037, 1984)

La determinación se realizó a través del método Kjeldahl. La muestra fue sometida un ataque con ácido sulfúrico concentrado, utilizando como catalizador una mezcla de sulfato de potasio y sulfato de cobre, con el cual se transforma el nitrógeno orgánico en iones amonio que, en un medio fuertemente básico, permite la destilación del amoniaco, el que es recogido sobre ácido bórico. La posterior valoración con ácido sulfúrico permite el cálculo de la cantidad de nitrógeno presente en la muestra.

El procedimiento de análisis contempló las tres etapas siguientes:

- *Digestión*: En un tubo kjeldahl se introdujo 1 a 2 g (en muestras sólidas) o 10 mL (en muestras de salmuera residual) y se añadió una tableta de

catalizador Kjeldahl, compuesto por una mezcla de  $K_2SO_4$  y  $CuSO_4$ . Se adicionaron 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado (98%) y 5 mL de  $H_2O_2$  (30% v/v). El tubo se introdujo en una unidad de digestión automática (Tecator™ Digestion system, Foss, Deanmark), conectada a una unidad de depuradora de vapores (Tecator Scrubber, Foss, Deanmark), y se calentó a  $450^\circ C$  hasta completar la digestión (aproximadamente 60 minutos).

- *Destilación y valoración:* Una vez finalizada la digestión el tubo fue enfriado, añadiéndole posteriormente 50 mL de agua destilada. A continuación se dispuso en una unidad de destilación automática (Kjeltec™ 2300 AnalySys Unit, Foss, Deanmark). Esta unidad realiza automáticamente la adición del álcali (NaOH), destilación por arrastre con vapor del amoníaco (el cual es recibido en una disolución de ácido bórico) y valoración con ácido clorhídrico (HCl, 0,1N).

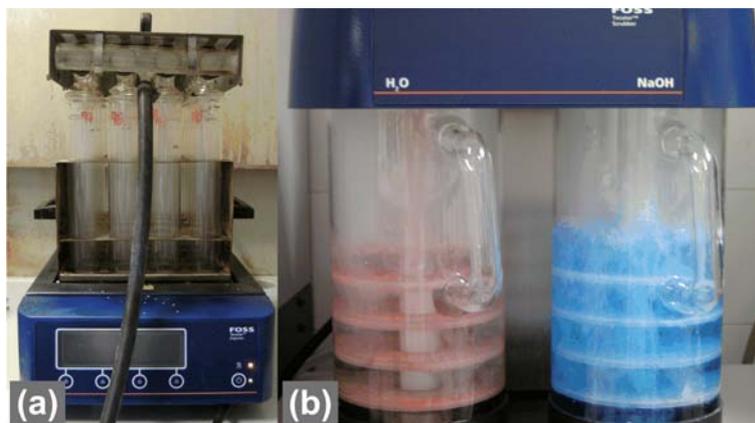


Figura 3. 1. Equipo de digestión de muestras para determinación de nitrógeno total:

(a) Digestor, (b) Unidad de depuración de vapores

De forma paralela se preparó un blanco con el catalizador, al que se le dio el mismo tratamiento que la muestra.

El contenido de nitrógeno y proteína bruta en la muestra se calculó con las siguientes ecuaciones:

### III. Materiales y métodos

---

$$NT = \frac{(V_m - V_b) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot PE_N}{m_s} \cdot 1000 \quad (3.6)$$

$$P_B = \frac{(V_m - V_b) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot PE_N \cdot f}{m_b \cdot 1000} \cdot 100 \quad (3.7)$$

donde:

$NT$  = contenido de nitrógeno total (mg/L)

$P_B$  = contenido de proteínas bruta (% p/p)

$V_m$  = volumen de ácido sulfúrico utilizado en la valoración de la muestra (mL)

$V_b$  = volumen de ácido sulfúrico utilizado en la valoración del blanco (mL)

$N_{H_2SO_4}$  = normalidad del ácido sulfúrico

$PE_N$  = peso equivalente del nitrógeno (14 g/equivalente)

$m_s$  = volumen de muestra de salmuera añadida (mL)

$m_b$  = masa de la muestra de músculo de bacalao añadida (g)

$f$  = factor de conversión de nitrógeno a proteínas (6,25  $\frac{g_{proteínas}}{g_{nitrógeno}}$ )

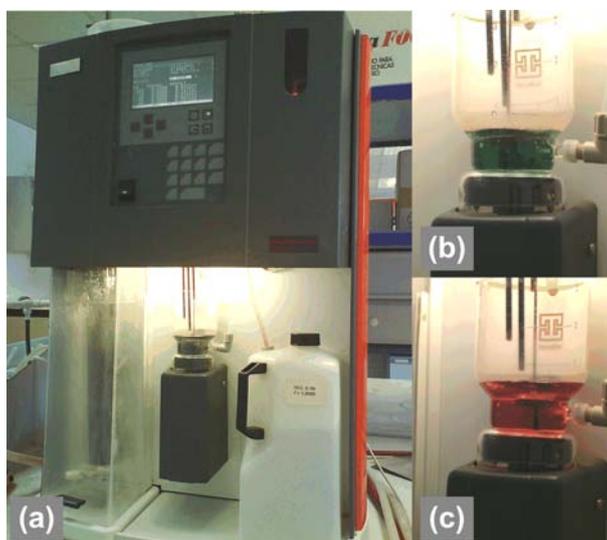


Figura 3. 2. Equipo de destilación/valoración de nitrógeno total: (a) Unidad de destilación/valoración, (b) y (c) Detalle de la bureta del equipo

### **3.2.5. Determinación de proteína (método Bradford)**

La estimación del contenido de proteína bruta presente en la muestra, presenta la desventaja de que no todo el nitrógeno determinado sea proteico. Por esta razón, en las pruebas de MF y UF se determinó el contenido de proteínas por un método más específico.

El método Bradford se basa en la unión de un colorante, Azul Brillante G Comassie a las proteínas. El colorante, en solución ácida, existe en dos formas una azul y otra naranja. Las proteínas se unen a la forma azul para formar un complejo proteína-colorante con un coeficiente de extinción mayor que el colorante libre. El máximo de absorción del colorante se produce desde 465 nm a 595 nm, mientras que el cambio de la absorbancia a 595 nm es proporcional a la concentración de proteína en la muestra. Este método es sensible (1-15 µg), simple, rápido, barato y pocas sustancias interfieren en su determinación. Entre las sustancias que interfieren están los detergentes y las soluciones básicas.

Los ensayos se realizaron en cubetas macro desechables PS, de 4,1 mL. Se utilizaron 0,1 mL de muestra y 3 mL de reactivo Bradford (Sigma-Aldrich, US) por cada cubeta, la que se homogenizó suavemente para producir la mezcla sin introducir aire y posteriormente se mantuvo a temperatura ambiente (20°C aproximadamente) por 15 minutos. Dentro de los 60 minutos desde la adición del reactivo, tiempo durante el cual el complejo es estable, se midió la absorbancia a 595 nm en un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz modelo Helios Zeta (Thermo Scientific, USA). En forma paralela se prepararon muestras con un estándar de concentración conocida y un blanco (desde 1,4 mg/L a 0 mg/L). Las muestras de concentración conocida fueron preparadas por dilución a partir de un estándar proteico de BSA (2 mg/mL).

### **3.2.6. Determinación de grasas (APHA 5520D, 1998)**

La muestra a analizar se acidificó (con HCl 1+1) hasta pH 2 o menor. Se preparó un filtro con disco de muselina cubierto con papel filtro (Whatman N°40). Se dispuso el filtro en un embudo Büchner, humedeciéndolo y presionando los bordes contra el embudo. Posteriormente, utilizando vacío, se pasó a través del

### III. Materiales y métodos

---

filtro preparado 100 mL de una suspensión de tierra de diatomeas (10 g/L), de modo de formar una capa uniforme. Posteriormente 100 mL de salmuera se pasó a través del filtro preparado, lavando a continuación con 1 L de agua destilada en frasco contenedor de la muestra. Con la ayuda de pinzas, se transfirió todo el material filtrante a un vidrio de reloj, limpiando, con papel filtro embebido en disolvente (hexano) Se limpiaron las paredes internas del embudo y el frasco contenedor de la muestra con trozos de papel filtro previamente impregnado de disolvente (hexano), teniendo cuidado de remover la película de grasa y los sólidos impregnados sobre las paredes. Los trozos también fueron dispuestos en el vidrio reloj. Se enrolló el filtro que contenía la muestra filtrada junto a los trozos de papel filtro y se introdujo en un cartucho de extracción; el vidrio reloj se limpió con otro trozo de papel filtro impregnado con solvente que también se agregó al cartucho. El cartucho se secó en estufa a 103°C – 105°C por 30 min. Posteriormente el cartucho se relleno con lana de vidrio y se llevó a una unidad de extracción automática Soxhlet™ 2055 Tecator (FOSS, Denmark), realizando la extracción de grasas y aceites a una velocidad de 20 ciclos/h, durante 4 h, recogiendo el disolvente con la grasa extraída en el vaso de recuperación del equipo. Una vez terminada la extracción, el equipo recuperó automáticamente el solvente del vaso. Finalmente el vaso se enfrió en desecador por, al menos, 30 minutos y luego se pesó. El contenido de grasas y aceites en la muestra se determinó por la siguiente ecuación:

$$G = \frac{(m_2 - m_1)}{v_s} \cdot 10^6 \quad (3.8)$$

donde:

- $G$  = Contenido de grasas y aceites (mg/L)
- $m_2$  = peso del vaso de recuperación con la grasa (g)
- $m_1$  = peso del vaso de recuperación (g)
- $v_s$  = volumen de muestra de salmuera analizada (ml)

### 3.2.7. Determinación de la densidad

La densidad absoluta de un líquido a una temperatura determinada ( $\rho$ ) se define como el cociente entre su masa y su volumen a dicha temperatura. Es una magnitud intensiva, que no depende de la cantidad de materia que compone el cuerpo, sino sólo de su composición.

Para la determinación de la densidad se utilizó el método del picnómetro, de acuerdo al procedimiento que continuación se señala:

- Un picnómetro vacío, perfectamente limpio y seco, se pesó con una precisión de 0,1 mg. Posteriormente el picnómetro fue llenado con la muestra a ensayar evitando la formación de burbujas
- Se introdujo el picnómetro a un baño de agua a la temperatura a la cual ha sido calibrado. Se enrazó sistemáticamente el picnómetro hasta que no se observaron variaciones de volumen
- Finalmente el picnómetro se limpió exteriormente con disolvente adecuado y una vez limpio y seco se pesó con precisión de 0,1 mg

La densidad absoluta se obtuvo por la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{v} \quad (3.9)$$

donde:

$\rho$  = densidad absoluta (g/mL)

$m_1$  = masa del picnómetro limpio y seco (g)

$m_2$  = masa del picnómetro con la muestra (g)

$v$  = volumen del picnómetro (mL)

### 3.2.8. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>)

La demanda bioquímica de oxígeno después de n días (DBO<sub>n</sub>) se define como la concentración másica de oxígeno disuelto consumida, en condiciones definidas, por la oxidación bioquímica (o biológica) de las materias orgánicas y/o

inorgánicas en el agua, donde  $n$  es el período de incubación que es igual a 5 o a 7 días (UNE-EN 1899-1, 1998; ISO 6107-2, 2006). Fundamentalmente se determina la masa de oxígeno consumida en una muestra que contiene un inóculo de microorganismos aerobios, con supresión de la nitrificación y que es incubada a 20°C, durante un periodo fijo de 5 o 7 días, en un recipiente completamente lleno y cerrado. La mayoría de las normativas especifican metodológicamente un tiempo de incubación de 5 días (ISO 5815, 2003; UNE-EN 1899, 1998), sin embargo en varios países nórdicos se ha aplicado por muchos años una incubación de 7 días ( $DBO_7$ ). Una incubación por un periodo de 7 días tendrá valores de  $DBO$  superiores a una realizada por 5 días, aunque existe un método modificado de incubación a 7 días con resultados de  $DBO$  idénticos a los obtenidos con el método de determinación de  $DBO_5$ , sin embargo aún se espera obtener más datos comparativos que validen la metodología modificada y pueda ser considerada dentro de la normativa vigente.

La  $DBO_5$  fue determinada en un equipo BOD-Oxidirect (Aqualytic, Dortmund, Germany) por medición de la diferencia de presión en un sistema cerrado (determinación respirométrica de la  $DBO$ ) por un periodo de 5 días ( $DBO_5$ ). Las muestras fueron sometidas a análisis durante las primeras 24 horas desde su obtención.

El análisis se llevó a cabo de acuerdo a las especificaciones del fabricante del equipo, siguiendo en cada muestra los siguientes pasos:

- a. Se comprobó que el pH de la muestra se encontrara entre 6,5 y 7,5; ajustando si era necesario con HCl o NaOH según correspondiese
- b. De acuerdo al intervalo de medición que se esperaba se midió exactamente el volumen de la muestra homogenizada según lo indicado en la Tabla (3.2), adicionando esta al frasco de incubación. A fin de prevenir la ausencia o cantidades insuficientes de nutrientes (nitrógeno, fósforo y micronutrientes) que limiten el desarrollo regular de la flora bacteriana, se le adicionó a la muestra 1 mL por cada litro de muestra de disolución A, B, C y D (ver Tabla 3.3). Si el valor de  $DBO_5$

esperado para la muestra supera el valor máximo del intervalo superior, se realizó una dilución. En este último caso los nutrientes se adicionan al agua de dilución, según se explica en el paso c

- c. Para la dilución, en muestras con valores cercanos o superiores al límite superior de medición (mayores a 900-950 ppm), se empleo agua destilada a la que previamente se le hubo adicionado nutrientes (1 mL de cada disolución A, B, C y D por cada litro de agua destilada)
- d. Para inhibir la nitrificación se adicionó alitiourea (ATU) en cantidad de acuerdo al volumen de muestra empleada (Tabla 3.2)
- e. En cada frasco se introdujo una barra de agitación magnética, incorporando luego un carcaj soportado en abertura de la botella, que previamente se llenó con escamas de hidróxido potásico para la absorción del CO<sub>2</sub>
- f. La muestra preparada fue llevada a 20±1°C en un armario termostatzado bajo agitación. Posteriormente se colocó el sensor de medición sobre el frasco, atornillando cuidadosamente de manera de asegurar que el sistema quedara absolutamente estanco. A continuación el frasco se puso en su respectivo soporte con agitación, dentro del armario termostatzado, se programó el equipo y se incubó por un periodo de 5 días

Tabla 3. 2. Volumen de muestra y dosificación de ATU según intervalo de DBO

| Intervalo de medida DBO<br>[mg O <sub>2</sub> /L] | Volumen de la muestra<br>[mL] | Dosificación ATU<br>[mL] |
|---|-------------------------------|--------------------------|
| 0 – 90  | 400                           | 1,3                      |
| 0 – 250   | 250                           | 0,8                      |
| 0 – 600   | 150                           | 0,5                      |
| 0 – 1000  | 100                           | 0,3                      |

Tabla 3. 3. Disoluciones de nutrientes empleadas en la determinación de DBO

| Disolución | Contenido (por litro de disolución)   |
|------------|---|
| A          | 0,25 g de Cloruro Férrico Hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )  |
| B          | 27,5 g de Cloruro Cálcico anhídrido ( $\text{CaCl}_2$ )   |
| C          | 22,5 g de Sulfato Magnésico Heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )   |
| D          | 8,5 g de Fosfato potásico monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )<br>33,4 g de Fosfato di-Sódico Heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )<br>21,7 g de Fosfato di-Potásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )<br>1,7 g de Cloruro amónico ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) |

Al terminar el periodo de incubación, se realizó la lectura de la  $\text{DBO}_5$  directamente en pantalla, obteniendo los resultados en mg/L de  $\text{O}_2$ . Los valores fueron ajustados según la dilución empleada.

### 3.2.9. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

Se puede definir como la concentración másica de oxígeno equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y en suspensión, cuando una muestra de agua se trata con este oxidante en condiciones definidas. Por lo que la DQO determinada por el método del dicromato puede considerarse como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno consumida en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos para transformarse en productos finales inorgánicos (AENOR, 2002).

El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato de potasio como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador, bajo reflujo a  $148^\circ\text{C}$ . La DQO se calcula a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el remanente tras la oxidación.

La DQO se realizó por determinación fotométrica de la concentración de cromato tras oxidación de dos horas con dicromato potásico, ácido sulfúrico y sulfato de plata, utilizando un fotómetro Nanocolor modelo 300D (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG) y el Test 0-33 (Nanocolor DQO 300 – DIN 34409-H41-1 y conforme a ISO 15705). Debido a que un contenido de cloruros superior a 1500 mg/L produce interferencias en el método fue necesario diluir la muestra.

---

Un alícuota de 2,0 mL de muestra homogenizada, previamente diluida en agua destilada, fue adicionada lentamente al tubo del test, enroscando posteriormente el tapón correspondiente y agitando. El tubo se llevó a un calefactor para la digestión a 148°C por 2 h. Una vez terminada la oxidación se sacó el tubo del calefactor, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez frío el tubo, se midió en el fotómetro tomando directamente el valor en mg/L de O<sub>2</sub> y ajustando el valor final de acuerdo a la dilución empleada.

### 3.2.10. Determinación de la conductividad

La conductividad es una medida de la capacidad de una solución acuosa para conducir la corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración, movilidad y valencia, así como de la temperatura. Las soluciones de la mayoría de los compuestos inorgánicos son relativamente buenos conductores. Por el contrario, moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas presentan una conductividad muy baja.

La conductividad se midió en un multímetro Crison, modelo MM40 (Crison Instrument S.A., España), dotado de un multisensor 5059 con célula de dos electrodos de titanio y sensor de temperatura Pt1000 para la compensación de temperatura. El instrumento mide la conductividad eléctrica de los iones en una disolución. Para ello aplica un campo eléctrico entre dos electrodos (de titanio) y mide la resistencia eléctrica de la disolución. La calibración del equipo se realizó de acuerdo a las especificaciones del fabricante, utilizando patrones de 147  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La medición se realizó a 100 ml de muestra representativa, dispuesta en un vaso de precipitado de vidrio y sometida a agitación. La lectura del valor obtenido para la muestra se tomó directamente del equipo y se expresó como conductividad a 25°C ( $\gamma_{25}$ ) en mS/cm.

### 3.2.11. Determinación del pH

El pH es una medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H<sup>+</sup>. Es un importante parámetro de calidad tanto para aguas naturales como aguas

residuales, por un lado debido al impacto que puede tener medioambientalmente, mientras que por otro condiciona los posibles tratamientos para su gestión.

El método se basa en la determinación de la actividad de los iones hidronio por medición potenciométrica en una muestra preparada bajo condiciones específicas, empleando un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, previa calibración del instrumento con soluciones de pH estándar.

La medición se realizó en un multímetro Crison, modelo MM40 (Crison Instrument S.A., Barcelona, España), con multisensor 5059 con electrodo con diafragma cerámico, elemento de referencia Ag recubierto de AgCl y sensor de temperatura Pt1000 para la compensación de temperatura. La calibración del equipo se realizó de acuerdo a las especificaciones del fabricante, utilizando tampones de pH 7,00 y 4,01.

La medición se realizó a 100 ml de muestra representativa, dispuesta en un vaso de precipitado de vidrio y sometida a agitación. La lectura del valor obtenido para la muestra se tomó directamente del equipo.

### **3.2.12. Turbidez**

La turbidez es la expresión de la propiedad óptica de una muestra que causa que los rayos de luz sean dispersados y absorbidos en lugar de ser transmitidos en línea recta a través de ésta. La turbidez en el agua puede ser causada por la presencia de partículas suspendidas y disueltas, desde coloidales hasta partículas macroscópicas. Por lo tanto la turbidez puede ser usada como indicador de la presencia de materia orgánica y además ser de utilidad al comparar el efecto de tratamientos de clarificación y limpieza.

La medición de la turbidez se realizó en un fotómetro Nanocolor modelo 300D a 620 nm y con un  $\Delta\lambda$  de 10 nm (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co., KG). El método determina la turbidez fotométrica en comparación a una suspensión estándar de formazina.

Para la medición de utilizaron dos cubetas de 50 mm, una con agua destilada (blanco) y otra con la muestra a medir. La medición se realizó en una

muestra bien homogeneizada y de acuerdo a las instrucciones del fabricante, tomando la lectura directamente del aparato. Los resultados se expresaron en unidades de atenuación de formacina (FAU).

### 3.2.13. Estudio Reológico

El estudio reológico se realizó en un reómetro rotatorio HAAKE RheoStress 1 (Thermo Scientific, USA) con un sensor cilindro-cónico (Z34 DIN Ti) (Fig. 3.3) y con baño con control de temperatura (marca Thermo Scientific, modelo HAAKE Phoenix II). Las medidas fueron realizadas a cuatro temperaturas de operación: 10°C, 20°C, 30°C y 40°C, mientras que el gradiente de velocidad ( $\dot{\gamma}$ ) varió entre 0 y 70 s<sup>-1</sup>. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado en muestras obtenidas de la mezcla ponderada de las salmueras obtenidas para el proceso de caracterización.

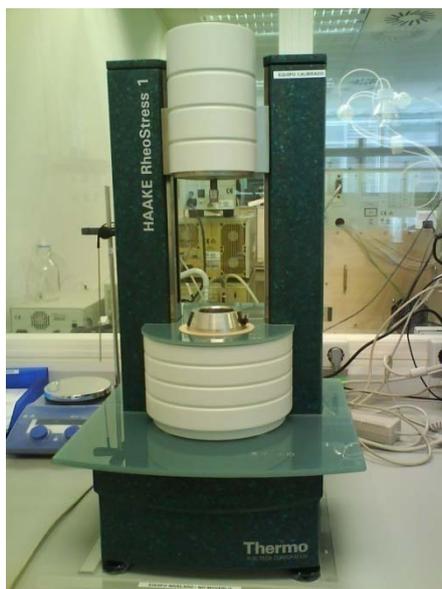


Figura 3. 3. Reómetro HAAKE Rheo Stress 1 (Thermo Scientific)

### 3.2.14. Análisis del Tamaño de Partícula

El análisis del tamaño de partícula fue realizado por difracción láser en un equipo modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK) Fig. 3.4), para un rango de medida entre 0,02 y 2.000  $\mu\text{m}$ . Los parámetros de medida fueron fijados de acuerdo a lo establecido en la norma ISO 13320-1, fijando una velocidad de bombeo y agitación de 1800 rpm y un nivel de obscuración entre 7 y 10%. Se aplicó la teoría Mie asumiendo un índice de refracción (I.R.) y una absorción (parte imaginaria del I.R.) de 1,520 y 0,1, respectivamente. Los datos fueron analizados utilizando el modelo para datos polidispersos. La distribución de tamaño de las partículas detectada en las muestras analizadas se expresó en tanto por ciento del volumen total. Para obtener una salmuera residual fresca, se realizaron tres experiencias de desalado adicionales a baja escala (1,27; 1,21 y 1,29 kg de filetes de bacalao en cada una). Los análisis se realizaron por triplicado a cada una de las muestras preparadas.



*Figura 3. 4. Equipo de difracción láser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.)*

### 3.2.15. Potencial Zeta

Las partículas presentes en una fase líquida, como el caso de las proteínas, desarrollan cargas eléctricas debido a sus características iónicas. De acuerdo al modelo de la doble capa, y considerando un coloide negativo, la superficie cargada de la partícula es rodeada por una capa compacta fija de contraiones (cationes en este caso) pegados por fuerzas electrostáticas y de van der Waals lo suficientemente fuertes para compensar la agitación térmica, denominada capa de Stern, en la que el potencial varía desde  $\psi_0$  (potencial superficial) a  $\psi_\delta$  (potencial de Stern). Una segunda capa, denominada capa difusa, se forma a continuación, en las proximidades de la partícula cargada, debido a que otros contraiones son también atraídos por la fuerte carga negativa del coloide pero rechazados a la vez por la capa de Stern, manteniendo una mayor concentración de este tipo de iones en las cercanías del coloide y disminuyendo con la distancia hasta lograr un equilibrio con los aniones en el seno de la disolución (Fig. 3.5). El potencial en la capa difusa disminuye exponencialmente desde  $\psi_\delta$  hasta cero (Schultz et al., 2008, Shaw, 1992).

Dentro de la capa difusa se genera un límite teórico, dentro del cual tanto el coloide como los contraiones forman una entidad estable, de tal forma que cuando la partícula se mueve, los iones dentro del límite se mueven con ella (plano de deslizamiento), mientras que los iones más allá del límite no se desplazan con la partícula (Fig. 3.6). El potencial que se genera, entre el plano de deslizamiento y la disolución de electrolito, se denomina potencial electrocinético o potencial zeta ( $\zeta$ ), y el comportamiento electrocinético de la partícula depende de este potencial (Schultz et al., 2008, Shaw, 1992, Belitz et al., 2004).

La estabilidad coloidal de las partículas en suspensión se ven afectadas por la magnitud del potencial zeta. Si las partículas en suspensión presentan un potencial positivo o negativo elevado se repelen unas a otras por lo que no tienden a flocular. En general, para un valor de potencial mayor a +30mV o menor a -30mV, la partícula se considera en una suspensión estable.

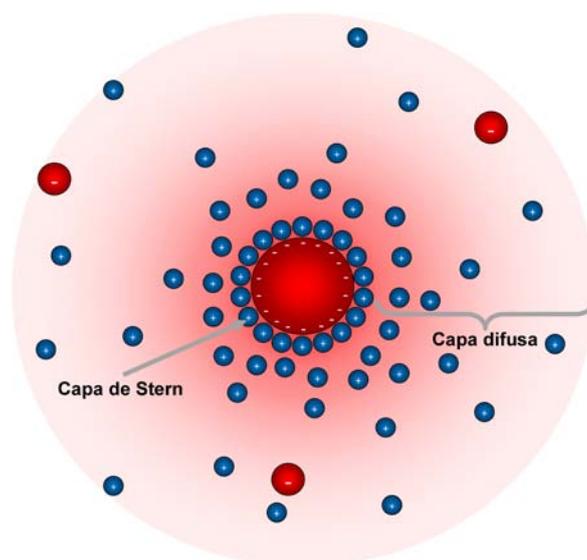


Figura 3. 5. Representación esquemática de la estructura de la doble capa de Stern en una partícula de carga negativa

El potencial zeta ( $\zeta$ ) fue medido a través de un equipo Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments Ltd.) (Fig. 3.7), trabajando a una temperatura de 20°C. El instrumento calculó el potencial zeta a través de la determinación de la movilidad electroforética y aplicando luego la ecuación de Henry (Ec. 3.10), donde:  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del dispersante,  $f(Ka)$  es la función de Henry y  $\mu$  es la viscosidad del fluido.

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f}{3 \cdot \mu} \quad (3.10)$$

La movilidad electroforética fue obtenida a partir de la velocidad alcanzada por una partícula de la muestra movida electroforéticamente (velocidad electroforética) y medida usando un *velocímetro laser doppler* del equipo (LDV). Se utilizó el modelo de aproximación de Smoluchowski, con un  $f(Ka)$  de 1,5. Se analizaron dos muestras de salmuera residual de desalado de bacalao, con tres

repeticiones cada una. La variación del pH en las muestras se realizó por adición de NaOH ó HCl (para aumentar o disminuir el pH, respectivamente).

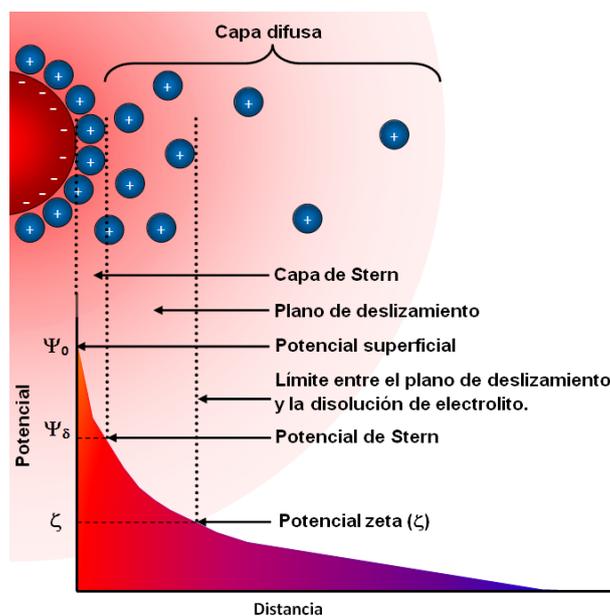


Figura 3. 6. Esquema de la variación del potencial y denominaciones de las capas según la distancia desde coloides



Figura 3. 7. Equipo Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments Ltd.)

### **3.2.16. Electroforesis de proteínas en geles de poliacrilamida**

La electroforesis en geles de poliacrilamida es uno de los métodos más utilizados para la purificación, análisis y caracterización de proteínas. La técnica permite separar moléculas cargadas a través de las diferencias en movilidad cuando se les somete a la acción de un campo eléctrico. La electroforesis se lleva a cabo sobre un soporte inerte, generalmente sobre geles de poliacrilamida (PAGE). En la SDS-PAGE, la separación es función del tamaño (masa molecular), lo que permite determinar el peso molecular de las proteínas. Para ello se compara la movilidad electroforética ( $Hf$ ) de la proteína de peso molecular desconocido con el de proteínas de referencia de peso molecular conocido.

El análisis de las muestras se realizó mediante electroforesis de proteínas en geles (SDS-PAGE). Las muestras, tomadas directamente, fueron conservadas con Sample buffer al 50%, diluyendo 100  $\mu$ l de la disolución de proteínas con 100  $\mu$ l de Sample buffer en tubos eppendorf. Inmediatamente se calentaron a 100°C durante 4 minutos y posteriormente se almacenaron en congelación a una temperatura aproximada de -20°C.

Para la determinación se utilizó proteogel al 30% para preparar un gel separador al 12%. Las bandas de proteínas, una vez terminada la electroforesis, se visualizaron a través de la tinción de los geles con una solución de azul de coomasie. Los geles se digitalizaron en un lector de geles (*Fujifilm Intelligent Dark Box II*).

### **3.3. FILTRACIÓN FRONTAL (FF) DE SALMUERA RESIDUAL DE DESALADO DE BACALAO A DISTINTOS VALORES DE PH**

Las pruebas de filtración frontal (FF) se realizaron para dos tamaños de poro: 1,5  $\mu$ m (microfibra de vidrio) y 8  $\mu$ m (celulosa). El sistema de filtración utilizado estaba constituido de un embudo de filtración con cuerpo de placa porosa, conectado a una probeta de 100 $\pm$ 0,5 mL. La FF se realizó por medio de bomba de vacío.

Para cada tamaño de poro se estudió la variación del caudal de filtrado en el tiempo, a tres pH: 6,5 (valor aproximado que presenta la salmuera); 4,0 y 3,0 (valores cercanos al P.I.). El pH fue ajustado utilizando ácido clorhídrico. En cada prueba se filtró 100 mL de salmuera residual, midiendo el volumen permeado cada 10 segundos. De los permeados obtenidos se tomaron muestras en las que se midió el contenido en sólidos volátiles.

Las pruebas y medidas se realizaron por triplicado, mientras que los datos fueron analizados estadísticamente a través del software Statgraphics Centurion XV, Versión 15.2.06 (StatPoint Technologies Inc., USA).

### 3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL EN FILTRACIÓN TANGENCIAL

El diseño experimental para la filtración tangencial de la salmuera residual de desalado de bacalao consideró la realización de pruebas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF). Un mayor detalle del diseño para cada una de estas pruebas se hace en los apartados correspondientes.

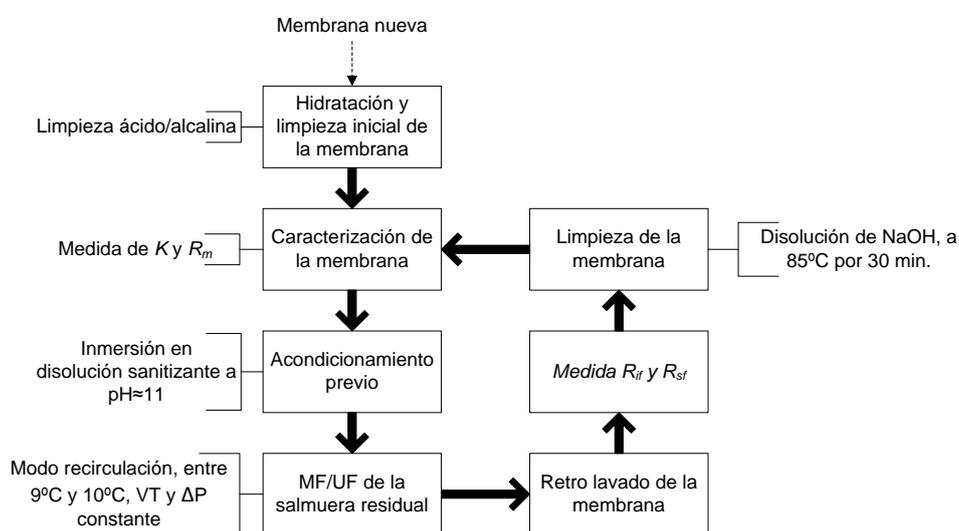


Figura 3. 8. Esquema experimental general

Sin embargo las pruebas de filtración tangencial (MF y UF) se realizaron siguiendo el mismo procedimiento general. Un esquema de las etapas de este procedimiento se presenta en la Fig. (3.8), mientras que una descripción más detallada de cada una de las etapas se presenta en los apartados siguientes.

#### **3.4.1. Hidratación y limpieza inicial de la membrana**

Antes del primer uso, se le aplicó a la membrana un proceso de hidratación, para lo cual se dispuso ésta en un contenedor tubular con agua desionizada por 24 h. Posteriormente, de acuerdo a la recomendación del fabricante, la membrana fue sometida a una secuencia completa de limpieza alcalina-ácida. La limpieza alcalina fue realizada con hidróxido de sodio (NaOH), a una concentración entre 15 a 20 g/L, una temperatura de 85°C y por un tiempo de 30 minutos; mientras que la limpieza ácida se realizó con ácido nítrico al 58% (adicionando 5 mL/L de disolución de limpieza), a una temperatura de 50°C por un tiempo de 15 minutos. Posterior a cada una de las limpiezas, la membrana se sometió a un enjuague hasta neutralidad.

#### **3.4.2. Ensayo de permeabilidad al agua**

La determinación de la permeabilidad hidráulica de la membrana se realizó sobre la base de la Ley de Darcy (Ec. 1.3) y el modelo de resistencias en serie (Ec. 1.6). De acuerdo a estas consideraciones,  $J$  es proporcional a la presión efectiva del proceso, e inversamente proporcional a la resistencia al flux. Esta resistencia es debida principalmente a la resistencia de la propia membrana ( $R_m$ ) y a la resistencia correspondiente al ensuciamiento de la membrana ( $R_f$ ) debido a la agregación de partículas tanto en la superficie de la membrana, como en el interior de ésta.

La filtración tangencial con agua desionizada permite la determinación de los parámetros característicos de la membrana. Bajo estas condiciones tanto la presión osmótica en el fluido como la resistencia por ensuciamiento, debido a la ausencia de partículas que puedan ensuciar la membrana, son despreciables. Por lo tanto, conociendo la relación entre  $J$  y  $\Delta P$  se puede obtener la permeabilidad

hidráulica de la membrana ( $K$ ) a partir de la pendiente de la recta y aplicando la Ec.(1.3), mientras que resistencia intrínseca de la membrana nueva o limpia (según corresponda) puede obtenerse a través la siguiente ecuación:

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot K} \quad (3.11)$$

La resistencia de la membrana se midió a través del flujo de agua desionizada a una velocidad tangencial ( $VT$ ) aproximada de 3 m/s, una temperatura media de 10°C y variando  $\Delta P$  entre 0,5 y 2 bar, midiendo la densidad de flujo de permeado de agua,  $J_w$ , para cada presión y determinando, a través de la pendiente de la gráfica resultante, la permeabilidad hidráulica ( $K$ ) (Ec.1.3) y la resistencia de la membrana ( $R_m$ ) (Ec.3.11).

### 3.4.3. Acondicionamiento previo de la membrana

El acondicionamiento es recomendado para que el estado inicial de la membrana en cada prueba sea siempre el mismo. Dada la característica anfotérica de la membrana y conociendo que el potencial zeta de las partículas coloidales de la suspensión es negativo, se realizó un acondicionamiento manteniendo la membrana, desde el día previo a la filtración, sumergida en una disolución de  $\text{NaN}_2$  (como agente sanitizante) y ajustándola a un pH aproximado de 11 (Cabero et al., 1999, Mourouzidis-Mourouzidis and Karabelas, 2008). Antes de cada experiencia, la membrana se sometió a un aclarado con agua desionizada para eliminar el exceso de disolución remanente.

### 3.4.4. Retrolavado de la membrana

Una vez finalizada la MF el equipo se sometió a un aclarado con agua desionizada, sin recirculación y sin pasar a través de la membrana, para eliminar el remanente de salmuera residual, a una temperatura aproximada de 20°C y durante 2 min.

Posteriormente se realizó un retrolavado de la membrana haciendo circular agua desionizada por el conducto del rechazo, con un caudal entre 3,2 y

$3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ( $VT$  aproximada de  $4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), a  $20^\circ\text{C}$  aproximadamente, sin recirculación y durante 10 min. La operación de retrolavado supone la eliminación de la mayor parte del ensuciamiento superficial de la membrana, que es el causante de la resistencia reversible o superficial ( $R_{sf}$ ), pero no de la resistencia debida al ensuciamiento interno de la misma ( $R_{if}$ ).

#### 3.4.5. Medida de la resistencia por ensuciamiento interno y superficial

Posteriormente al retrolavado se midió la densidad de flujo de permeado de agua desionizada ( $J_{w,if}$ ) bajo las mismas condiciones operadas en la  $MF$ . Este valor fue utilizado para estimar las resistencias por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ) y superficial ( $R_{sf}$ ), aplicando las ecuaciones siguientes:

$$R_{if} = \Delta P \cdot \mu^{-1} \cdot J_{w,if}^{-1} - R_m \quad (3.12)$$

$$R_{sf} = R_f - R_{if} \quad (3.13)$$

siendo en este caso  $R_f$  la resistencia por ensuciamiento estimada al final del proceso de microfiltración tangencial.

#### 3.4.6. Limpieza de la membrana

Considerando que el ensuciamiento de la membrana es principalmente de origen orgánico, se realizó una limpieza alcalina. Se prepararon 50 L de una disolución con una concentración de  $17,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$  (de acuerdo a recomendación del fabricante), la que se hizo recircular a través de la membrana a un caudal de  $2,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ( $VT$  de  $3,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), a  $85^\circ\text{C}$  durante 30 min, aplicando una  $\Delta P$  de 0,5 bar. Posteriormente se aplicó un aclarado con agua desionizada a temperatura ambiente, sin recirculación, hasta neutralidad (aproximadamente 10 minutos).

### 3.5. MICROFILTRACIÓN TANGENCIAL (MF)

Las experiencias de MF se realizaron con una membrana cerámica con tamaño de poro de  $0,2 \mu\text{m}$  (Tami Industries, FR) cuyas características se indican en el apartado (3.7.1). Se realizaron seis experiencias, cada una de ellas a una presión distinta. Un esquema del procedimiento seguido se presenta en la Fig. (3.9), mientras que una descripción más detallada de cada una de las etapas se presenta en los apartados siguientes.

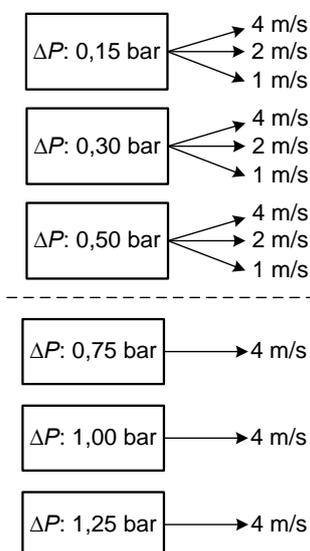


Figura 3. 9. . Esquema de las experiencias realizadas en MF para las diferentes  $\Delta P$  y VT utilizadas

La salmuera residual obtenida se dispuso en el estanque de alimentación y se mantuvo en recirculación, pasando a través de un cartucho de filtración en profundidad de tamaño de poro nominal de  $10 \mu\text{m}$  a fin de retener las partículas de mayor tamaño (principalmente restos de tejidos), sin pasar a través de la membrana, y hasta estabilizar la temperatura de trabajo. Posteriormente la salmuera se hizo circular a través de la membrana, aumentando gradualmente el caudal de alimentación para eliminar el aire alojado en su interior, hasta alcanzar las condiciones de operación.

Se llevaron a cabo seis experiencias para estudiar el efecto de la  $\Delta P$  en la densidad de flujo de permeado ( $J$ ). Estas experiencias se realizaron en modo recirculación (para mantener las características de la salmuera lo más homogénea posible durante el proceso), manteniendo la temperatura entre 9 y 10°C, una  $VT$  aproximada de 4 m·s<sup>-1</sup> y la  $\Delta P$  ensayada constante. Las presiones estudiadas en cada una de las seis experiencias fueron: 0,15; 0,3; 0,5; 0,75; 1,0 y 1,25 bar.

Posteriormente se realizaron cuatro experiencias adicionales, para estudiar el efecto de la  $VT$  sobre la densidad de flujo de permeado. Las experiencias se realizaron a tres presiones de trabajo: 0,15; 0,3 y 0,5 bar. Para cada presión se probaron adicionalmente dos  $VT$ : 1 m·s<sup>-1</sup> y 2 m·s<sup>-1</sup>. Estas experiencias también se realizaron en modo recirculación, manteniendo la temperatura entre 9 y 10°C y, la  $VT$  y la  $\Delta P$  ensayada constante.

Cada experiencia de  $MF$  se llevó a cabo durante 5 h, midiendo la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) cada 3 min durante la primera hora, y posteriormente cada 30 min. A partir de los valores experimentales de  $J$  se obtuvo un modelo empírico, con el cual se determinaron nuevos valores de densidad de flujo modelizados ( $J_m$ ), que fueron utilizados para estimar  $R_f$ , tal que:

$$R_f = \Delta P \cdot \mu^{-1} \cdot J_m^{-1} - R_m \quad (3.14)$$

El acondicionamiento, lavado y la caracterización de la membrana, así como la determinación de la resistencia por ensuciamiento interno y superficial de la membrana se realizaron de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.4 (Fig. 3.8).

### 3.6. ULTRAFILTRACIÓN (UF)

Se realizaron dos series de experiencias (UF-S<sub>1</sub> y UF-S<sub>2</sub>), de acuerdo a dos posibles pretratamientos (Fig. 3.10), partiendo de la salmuera residual obtenida según lo indicado en el apartado 3.1.

La primera serie (UF-S<sub>1</sub>) se realizó sometiendo previamente la salmuera a filtración frontal seguida de una MF como tratamientos previos a la UF. La filtración frontal se realizó mediante cartuchos de polipropileno bobinado de 10 pulgadas de

altura y con un tamaño de poro nominal de 10  $\mu\text{m}$ . La MF se llevó a cabo utilizando una membrana cerámica de 0,2  $\mu\text{m}$ , mientras que los parámetros operativos ( $VT$  y  $\Delta P$ ) utilizados fueron los determinados como óptimos en las experiencias de MF realizadas previamente.

La segunda serie experimental (UF-S<sub>2</sub>) sólo consideró la filtración frontal como tratamiento previo a la UF, utilizando, al igual que en la primera serie, cartuchos de polipropileno bobinado de 10 pulgadas de altura y con un tamaño de poro nominal de 10  $\mu\text{m}$ .

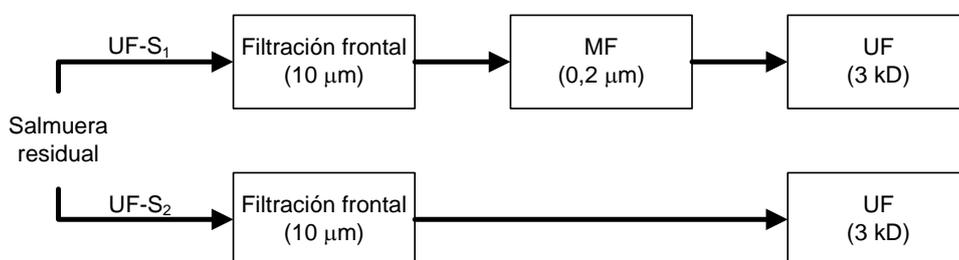


Figura 3. 10. Figura esquemática del diseño experimental utilizado en UF

En ambas series, las experiencias de UF fueron llevadas a cabo utilizando una membrana cerámica con un corte molecular (MWCO) de 3 kD (Tami Industries, FR) cuyas características se indican en el apartado (3.7.1). Se realizaron cinco experiencias para cada serie, cada una de ellas a una presión distinta, para estudiar el efecto de la  $\Delta P$  (fuerza impulsora) en la densidad de flujo de permeado ( $J$ ). Las presiones estudiadas fueron: 1, 2, 3, 4 y 5 bar. Estas experiencias se llevaron a cabo en modo recirculación (para mantener las características de la salmuera lo más homogénea posible durante el proceso). La temperatura de operación se mantuvo entre 9 y 10°C, mientras que la  $VT$  utilizada fue de 4 m/s, aproximadamente.

En cada experiencia la salmuera residual, pretratada según la serie correspondiente, se dispuso en el depósito de alimentación y se mantuvo en recirculación, sin pasar a través de la membrana, hasta estabilizar la temperatura de trabajo. Posteriormente la salmuera se hizo circular a través de la membrana,

aumentando gradualmente el caudal de alimentación para eliminar el aire alojado internamente, hasta lograr las condiciones de operación.

Cada experiencia de *UF* se realizó durante 3 h, midiendo la densidad de flujo de permeado (*J*) cada 3 min durante la primera hora, y posteriormente cada 20 min. Al igual que en la *MF*, se obtuvo un modelo empírico a partir de los valores de *J*, con el cual se obtuvieron nuevos valores de densidad de flujo modelizados (*J<sub>m</sub>*), los que fueron utilizados para estimar la variación de *R<sub>f</sub>* (Ec. 3.14) durante la experiencia.

El acondicionamiento, lavado y la caracterización de la membrana, así como la determinación de la resistencia por ensuciamiento interno y superficial de la membrana se realizaron de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.4 (Fig. 3.8).

### **3.7. EQUIPO Y MÓDULO DE FILTRACIÓN**

#### **3.7.1. Módulo de filtración**

Para las experiencias de microfiltración y ultrafiltración tangencial (*MF* y *UF*) se utilizaron membranas multicanal modelo Inside Céram<sup>®</sup> fabricadas por Tami Industries (Lyons, Francia). Este tipo de membranas están conformadas por un soporte multicanal constituido por 8 canales de óxido de titanio, mientras que la capa activa está constituida por óxido de zirconio y óxido de titanio, en las membranas de *MF*, y sólo de óxido de titanio para las membranas de *UF* (Fig. 3.11). Las características técnicas de las membranas se muestran en la Fig. (3.12), mientras que la resistencia química de los materiales se muestra en la Fig. (3.13).

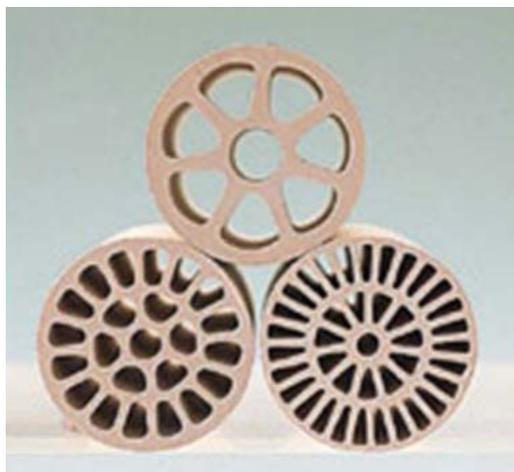


Figura 3. 11. Membranas cerámicas Inside Cerám® (Fuente: Tami Ind. Web)

|  |  |
|--|--|
| Fabricante                             | : TAMI Industries                        |
| Modelo                                 | : Inside Ceram®                          |
| Tipo                                   | : Daisy                                  |
| Soporte (MF y UF fina)                 | : Multicanal tubular de TiO <sub>2</sub> |
| Capa activa MF                         | : ZrO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub>    |
| Capa activa UF fina                    | : TiO <sub>2</sub>                       |
| Número de canales                      | : 8                                      |
| Diámetro externo (mm)                  | : 25                                     |
| Diámetro hidráulico de cada canal (mm) | : 6                                      |
| Longitud (mm)                          | : 580                                    |
| Área de membrana (m <sup>2</sup> )     | : 0,1                                    |
| Presión de ruptura (bar)               | : > 90                                   |
| Presión máxima de trabajo (bar)        | : 10                                     |
| Rango de pH                            | : 0 - 14                                 |
| Temperatura de trabajo (°C)            | : < 300                                  |

Figura 3. 12. Características técnicas de las membranas utilizadas

### III. Materiales y métodos

|                      | acid       |              |              |            |            | caustic                 |         |        | alcohol |          |         | acetate   |        |       | ether |         | miscellaneous    |         |            |                    |         |     |      |                               |        |       |
|----------------------|------------|--------------|--------------|------------|------------|-------------------------|---------|--------|---------|----------|---------|-----------|--------|-------|-------|---------|------------------|---------|------------|--------------------|---------|-----|------|-------------------------------|--------|-------|
|                      | acetic 90% | hydrochloric | hydrofluoric | nitric 67% | phosphoric | sulfuric (concentrated) | ammonia | potash | soda    | methanol | ethanol | benzyllic | methyl | ethyl | butyl | diethyl | tetrahydrofurane | benzene | chloroform | methylene chloride | acetone | DMF | DMSO | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | bleach | ozone |
| PVDF                 | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| PP                   | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| PVC                  | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Cellulosic ester     | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| PS                   | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| nylon                | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| PES                  | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| PTFE                 | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Acrylic              | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Glass Fiber          | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Alumina              | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Titania              | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| Zirconia             | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |
| SiC/SiO <sub>2</sub> | ■          | ■            | ■            | ■          | ■          | ■                       | ■       | ■      | ■       | ■        | ■       | ■         | ■      | ■     | ■     | ■       | ■                | ■       | ■          | ■                  | ■       | ■   | ■    | ■                             | ■      | ■     |

Figura 3. 13. Resistencia química de diferentes materiales: ■ resistente, ■ resistencia limitada, ■ no resistente, □ sin datos (Fuente: Tami Industries)

#### 3.7.2. Equipo experimental

Las pruebas experimentales se realizaron en un equipo de filtración tangencial cuyo montaje se esquematiza en la Fig. (3.14). Los componentes del equipo son los siguientes:

- Tanque de alimentación, térmicamente aislado, de 100 litros de capacidad y provisto con sistema de agitación.
- Tanque de 70 litros de capacidad, utilizado para preparar las disoluciones de limpieza. Está acondicionado con una resistencia eléctrica blindada estándar de 2000 W.
- Sistema de filtración frontal por cartuchos Petcart (Peter Taboada, ES) de 10", constituido por una carcasa con cuerpo de FDA Styrene-Acrilonitrile (SAN) y cabezal de polipropileno reforzado (HFPP-FDA). Los cartuchos utilizados fueron de polipropileno bobinado de 10".
- Bomba centrífuga multietapa carenada, de turbina cerrada, construida en

acero inoxidable (AISI 316), modelo CV53 (CSF Inox, IT) con motor eléctrico de 10 HP (Bronzoni, IT).

- Variador de velocidad Telemecanique, serie Altivar 31, modelo ATV31-HU75N4 (Schneider Electric SA, FR), para alimentación de 380Vac y potencia de motor de 7,5Kw.
- Intercambiador de calor con placas tipo L, modelo G28 (Swep Iberica S.A., ES), con sistema de refrigeración con agua, modelo E2.5CA/NE (R.A.A. Refrigerazione Industriale, IT).
- Medidor de caudal electromagnético Flomid, serie FX, modelo FX0D323/8H (Tecfluid, ES)
- Tubo de presión Mini-Filter (Tami Industries®) para membranas cerámicas tubulares de 600 mm de longitud y 25 mm de diámetro. La carcasa es de acero inoxidable (AISI 316L) y las conexiones tipo clamp DN 25 tanto en el permeado como en el retenido.
- Manómetros en acero inoxidable (AISI 316L) de 2,5 bar (presión máxima).
- Manómetros en acero inoxidable (AISI 316L) de 7 bar (presión máxima).

El equipo, antes de su primer uso y después de cada experiencia, se sometió a un procedimiento de lavado y desinfección del circuito. La limpieza se realizó en modo de recirculación con una solución al 2,1 % v/v de Bruspray Acid (detergente líquido en base a ácido fosfórico) (JohnsonDiversey, UK) a una temperatura de 40°C por 15 minutos. La desinfección fue realizada con una disolución de Divosan Mezzo (solución estabilizada de ácido paracético 2,5%) al 1,5% v/v (JohnsonDiversey, UK), a temperatura ambiente por 15 minutos. Después de cada lavado y desinfección se realizó un aclarado con agua desionizada monitoreando la conductividad.

### III. Materiales y métodos

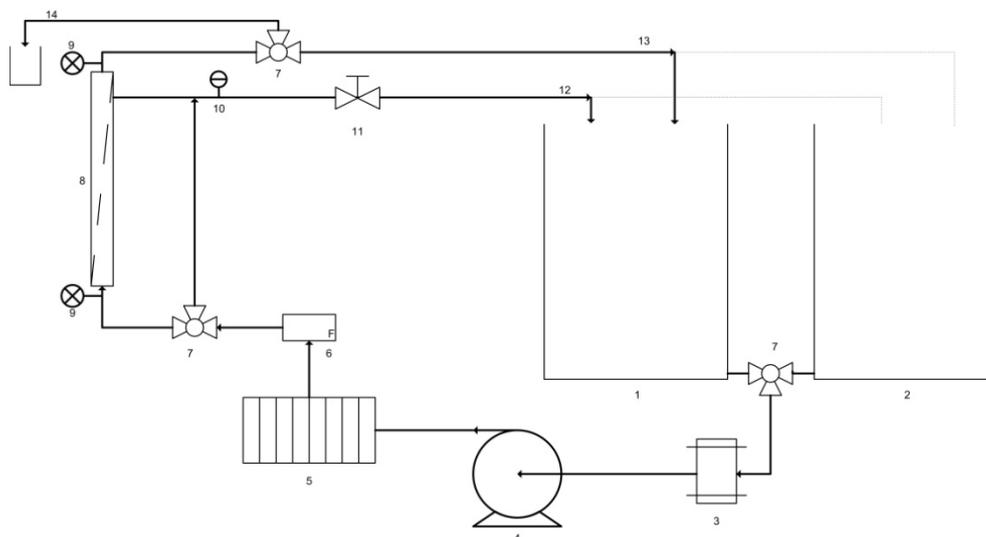


Figura 3. 14. del equipo experimental de filtración tangencial: (1) Depósito de alimentación, (2) Depósito de limpieza, (3) Filtro de cartucho, (4) Bomba centrífuga, (5) Intercambiador de placas, (6) Medidor de caudal electromagnético, (7) Válvulas de tres vías, (8) Módulo de membrana, (9) Manómetro, (10) Sonda para la medida de la temperatura, (11) Válvula de bola, (12) Retenido, (13) Permeado, y (14) Derivación del permeado para muestreo



Figura 3. 15. Planta de MF/UF empleada en las experiencias

#### **IV. RESULTADOS - CARACTERIZACIÓN DE LA SALMUERA**



#### 4.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL PROCESO DE DESALADO

La operación de desalado, entendida tanto como una extracción sólido-líquido como una rehidratación, involucra procesos de transferencia de materia (Rodríguez-Barona et al., 2003). La Tabla (4.1) muestra los valores obtenidos en los procesos de desalado y la media ponderada para cada uno de los parámetros estudiados. La incertidumbre para cada uno de los índices y de la media ponderada, fue calculada considerando las incertidumbres de las variables independientes y aleatorias (Taylor, 1997). Los estimadores de las incertidumbres se muestran en el Anexo X.

Tabla 4. 1. Valores de los índices y variables obtenidos en el proceso de desalado

| Variable / Índice  | Notación     | Proceso 1 <sup>(*)</sup> | Proceso 2 <sup>(*)</sup> | Media ponderada <sup>(**)</sup> |
|--|--------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Masa de bacalao al inicio del proceso (kg)                                 | $M_0^C$      | 27,04 ± 0,010            | 15,94 ± 0,010            | 42,98 ± 0,014 <sup>(***)</sup>  |
| Masa de bacalao al término del proceso (kg)                                | $M_t^C$      | 33,77 ± 0,005            | 19,96 ± 0,08             | 53,73 ± 0,08 <sup>(***)</sup>   |
| Fracción másica de agua en filetes al inicio del proceso                   | $x_0^w$      | 0,5520 ± 0,0008          | 0,547 ± 0,0011           | 0,5503 ± 0,0006                 |
| Fracción másica de agua en filetes al término del proceso                  | $x_t^w$      | 0,766 ± 0,006            | 0,762 ± 0,006            | 0,764 ± 0,004                   |
| Fracción másica de NaCl en filetes al inicio del proceso                   | $x_0^{NaCl}$ | 0,226 ± 0,005            | 0,213 ± 0,005            | 0,220 ± 0,004                   |
| Fracción másica de NaCl en filetes al término del proceso                  | $x_t^{NaCl}$ | 0,031 ± 0,0011           | 0,0296 ± 0,0006          | 0,0299 ± 0,0005                 |
| Índice de variación de masa total  | $IM^C$       | 0,2489 ± 0,0005          | 0,252 ± 0,005            | 0,2489 ± 0,0005                 |
| Índice de variación de agua  | $IM^w$       | 0,405 ± 0,008            | 0,407 ± 0,009            | 0,406 ± 0,006                   |
| Índice de variación de NaCl  | $IM^{NaCl}$  | -0,187 ± 0,005           | -0,176 ± 0,005           | -0,182 ± 0,004                  |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del filete al inicio del proceso  | $Z_0^{NaCl}$ | 0,290 ± 0,005            | 0,280 ± 0,005            | 0,285 ± 0,004                   |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del filete al término del proceso | $Z_t^{NaCl}$ | 0,039 ± 0,0014           | 0,0374 ± 0,0008          | 0,0378 ± 0,0007                 |
| Masa de salmuera residual generada por unidad de masa de bacalao al inicio | $\eta$       | 6,751 ± 0,003            | 6,748 ± 0,007            | 6,751 ± 0,003                   |

(\*) Promedios ± Desviación estándar ; (\*\*) Media ponderada ± Incertidumbre estimada ; (\*\*\*) Suma ± Incertidumbre estimada

#### IV. Resultados - Caracterización de la salmuera

Tabla 4. 2. Valores de parámetros determinados en la salmuera residual

| Parámetro                              | Proceso 1 <sup>(*)</sup> | Proceso 2 <sup>(*)</sup> | Media ponderada <sup>(**)</sup> |
|--|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| pH                                     | 6,7 ± 0,2                | 6,6 ± 0,3                | 6,7 ± 0,2                       |
| a <sub>w</sub>                         | 0,986 ± 0,002            | 0,985 ± 0,003            | 0,986 ± 0,002                   |
| Masa específica (kg/m <sup>3</sup> )   | 1025 ± 5                 | 1023 ± 5                 | 1024 ± 4                        |
| Conductividad (mS/cm)                  | 52 ± 4                   | 52 ± 6                   | 52 ± 3                          |
| Cloruros (mg/mL)                       | 15 ± 2                   | 15 ± 1,2                 | 15 ± 1,0                        |
| NaCl (mg/mL)                           | 26 ± 3                   | 26 ± 2                   | 26 ± 2                          |
| DQO (mgO <sub>2</sub> /L)              | 9500 ± 400               | 9700 ± 400               | 9600 ± 300                      |
| DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L) | 1900 ± 200               | 1900 ± 300               | 1900 ± 200                      |
| Sólidos totales (% p/v)                | 3,0 ± 0,3                | 3,2 ± 0,2                | 3,1 ± 0,2                       |
| Sólidos fijos (% p/v)                  | 2,7 ± 0,2                | 2,9 ± 0,2                | 2,8 ± 0,14                      |
| Sólidos volátiles (% p/v)              | 0,3 ± 0,11               | 0,4 ± 0,2                | 0,33 ± 0,09                     |
| Sólidos disueltos (% p/v)              | 2,8 ± 0,11               | 3,0 ± 0,10               | 2,91 ± 0,08                     |
| Sólidos en suspensión (% p/v)          | 0,027 ± 0,008            | 0,030 ± 0,003            | 0,030 ± 0,003                   |
| Nitrógeno total (mg/L)                 | 291 ± 7                  | 294 ± 8                  | 292 ± 5                         |
| Proteína bruta (% p/v)                 | 0,182 ± 0,004            | 0,184 ± 0,005            | 0,183 ± 0,003                   |
| Grasa (mg/L)                           | < 10                     | < 10                     | < 10                            |

(\*) Promedios ± Desviación estándar ; (\*\*) Media ponderada ± Incertidumbre estimada

El índice de variación de la masa total de los filetes señala un incremento promedio del orden de un 25,0%, con un incremento todavía mayor del índice de variación de la masa de agua (40,6±0,6 %), mientras que el índice de variación de la masa de NaCl de los filetes presenta un valor negativo, indicando una pérdida del 18,2±0,4 % del NaCl en el músculo de bacalao. La concentración de sal en la fase líquida del músculo pasó del 28,5 al 3,78% ( $Z_0^{NaCl}$  y  $Z_t^{NaCl}$ ), lo que supone una reducción superior al 86%. Estos valores confirman el proceso de

rehidratación sufrido por los filetes y los restantes fenómenos de transferencia de materia que rigen el proceso. Los principales componentes transferidos durante el desalado de bacalao fueron agua y NaCl, como demuestra el hecho de que el índice de variación de la masa de otros componentes ( $IM^C - IM^W - IM^{NaCl}$ ) vale  $0,025 \pm 0,007$ . Por cada kg de bacalao salado se generan 6,75 kg de salmuera cuando se utiliza una relación 1:7 de bacalao:agua.

#### **4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA SALMUERA DEL DESALADO DE BACALAO**

La Tabla (4.2) muestra los valores obtenidos para los parámetros estudiados en las salmueras residuales.

Los sólidos de las salmueras residuales del desalado de bacalao corresponden en su mayor parte a NaCl, mientras que la mayor proporción de los sólidos volátiles corresponden a proteínas. Por otro lado la DBO<sub>5</sub> y DQO alcanzan valores de 1900 y 9600 mg/L, respectivamente. Lo anterior implica que los niveles para estos parámetros sobrepasan la normativa local sobre vertidos industriales, que fija un máximo de 2000 mg/L para cloruros, 500 mg/L para DBO<sub>5</sub> y 1000 mg/L para DQO (BOP 162, 1995). Para la relación DBO<sub>5</sub>/DQO se obtiene un valor de  $0,19 \pm 0,011$ , lo que indica que la salmuera del desalado es un vertido poco biodegradable para el que no resultan indicados los tratamientos biológicos.

##### **4.2.1. Estudio Reológico**

Las muestras de salmueras residuales del desalado de bacalao presentaron un comportamiento reológico claramente newtoniano (Fig. 4.1 a 4.4), habiendo una relación directamente proporcional y constante entre el esfuerzo cortante aplicado ( $\tau$ ) y el gradiente de velocidad ( $\dot{\gamma}$ ), presentando una viscosidad ( $\mu$ ) constante (Muller, 1978, Sahin and Sumnu, 2006). Esta relación queda expresada en la ecuación de Newton (Ec. 4.1) la que fue utilizada para realizar los ajustes de cada curva, obteniendo una alta correlación entre las variables y un ajuste altamente significativo (p-Valor < 0,01) para las cuatro temperaturas estudiadas (Fig. 4.5).

#### IV. Resultados - Caracterización de la salmuera

---

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (4.1)$$

Los valores de viscosidad determinados en las salmueras residuales, para las distintas temperaturas de estudio, muestran una relación inversamente proporcional entre ambos parámetros, es decir la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura (Fig. 4.6).

Esto es debido al hecho de que, conforme aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

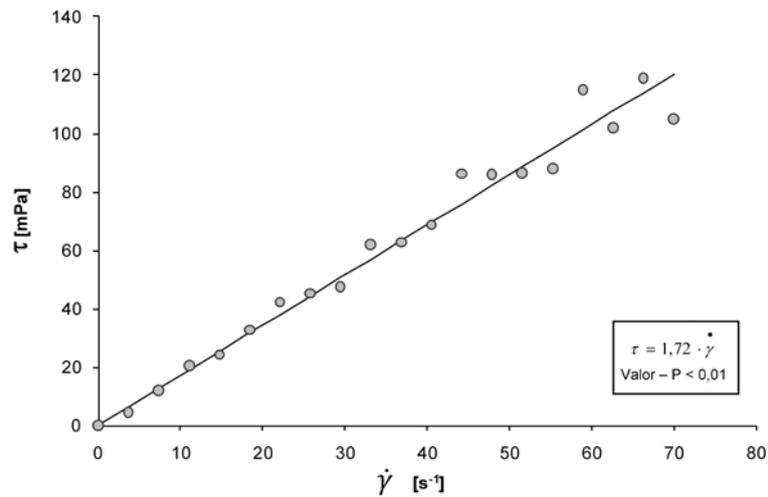


Figura 4. 1. Reograma a 10°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao

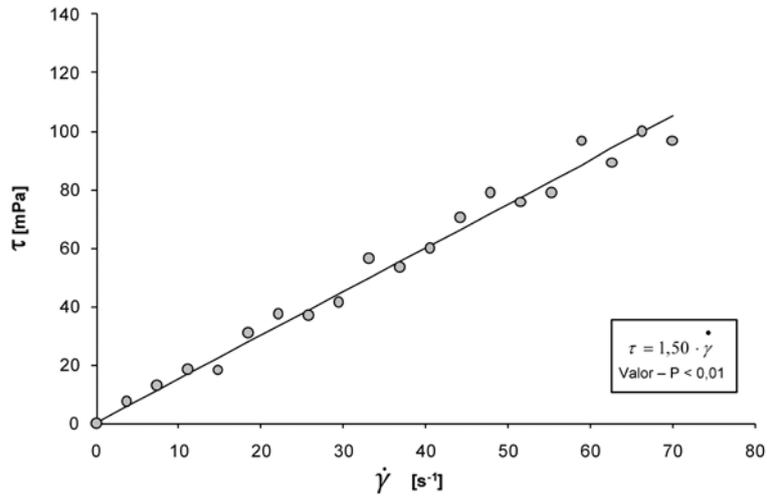


Figura 4. 2. Reograma a 20°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao

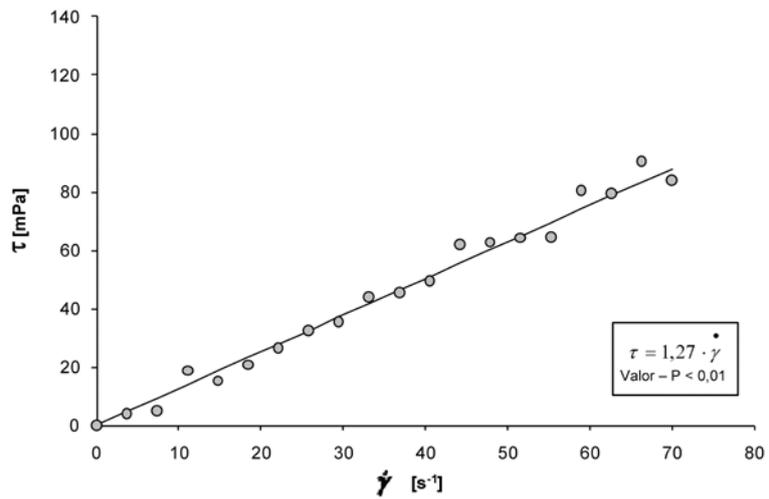


Figura 4. 3. Reograma a 30°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao

#### IV. Resultados - Caracterización de la salmuera

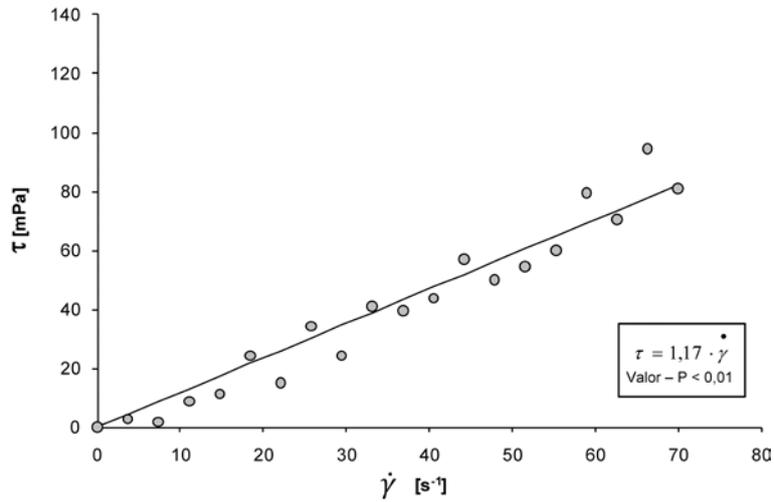


Figura 4. 4. Reograma a 40°C (puntos experimentales y recta ajustada) para salmuera residual del desalado de bacalao

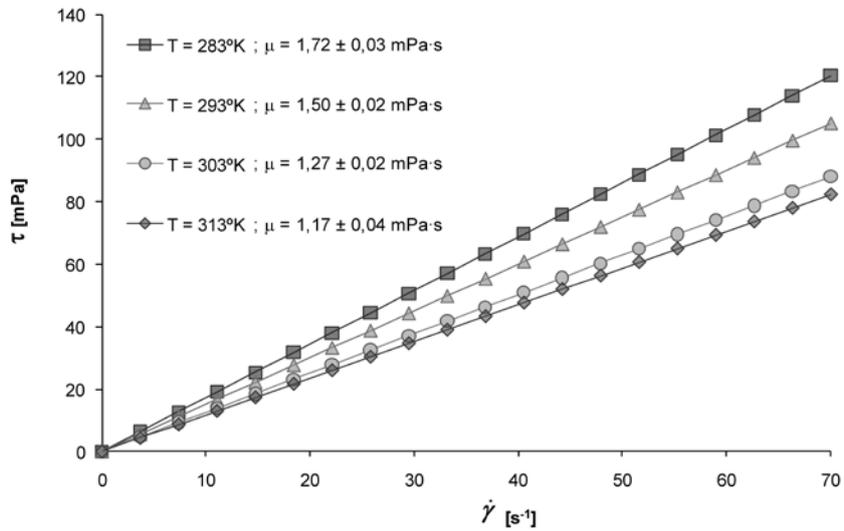


Figura 4. 5. Curva de flujo ajustada de la salmuera de bacalao a distintas temperaturas

La relación entre la viscosidad y la temperatura se ajustó con la ecuación de Arrhenius (Ec. 4.2), donde  $\mu$  representa la viscosidad dinámica (absoluta) (mPa·s),  $A$  es un factor preexponencial,  $Ea$  es la energía de activación,  $R$  la constante de los gases ( $8,31434 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura absoluta (K).

$$\mu = A \cdot e^{\frac{Ea}{R T}} \quad (4.2)$$

La Figura (4.6) muestra el ajuste de la viscosidad en función de la temperatura, junto a los datos experimentales obtenidos. La estimación no lineal del modelo se realizó a través del software Statgraphics (Statgraphics Plus 5.1, Statistical Graphics Corp.) obteniendo un alto ajuste de los datos ( $R^2 = 98,73\%$ ). Los valores fueron:  $A = 0,024 \pm 0,008$  y  $Ea = 10,0 \pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

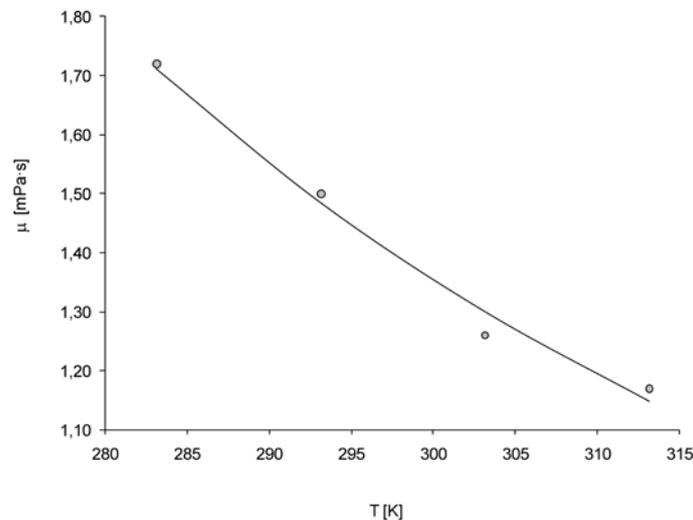


Figura 4. 6. Datos experimentales y modelo ajustado para la variación de la viscosidad respecto a la temperatura en salmuera residual de desalado de bacalao

#### 4.2.2. Distribución del Tamaño de Partícula

La Figura (4.7) presenta la distribución del tamaño de partícula (en el intervalo de 0,02 a 2000  $\mu\text{m}$ ), expresada en tanto por ciento del volumen total en función del diámetro (en micras) de la esfera de volumen equivalente, para tres muestras de salmuera del desalado de bacalao.

Se observan 3 curvas de distribución con tres máximos relativos cada una, que se encuentran, aproximadamente, en torno a: 0,8  $\mu\text{m}$  para el primero, 7  $\mu\text{m}$  para el segundo y 80  $\mu\text{m}$  para el tercero. Esto indica que se trata de una suspensión de partículas con una distribución de tamaño multimodal y, por lo tanto, con una baja homogeneidad en el rango de medición. Los percentiles 10, 30, 50, 70, 90 y 95, y su variabilidad en las tres muestras estudiadas, se recogen en la Tabla (4.3).

Los valores medios y las desviaciones obtenidas para cada percentil muestran una mayor variabilidad en las partículas de mayor tamaño, lo que se confirma al analizar las curvas de la Figura (4.7), en la que se observa que hay una mayor dispersión entre curvas para partículas de tamaños mayores a 100  $\mu\text{m}$ .

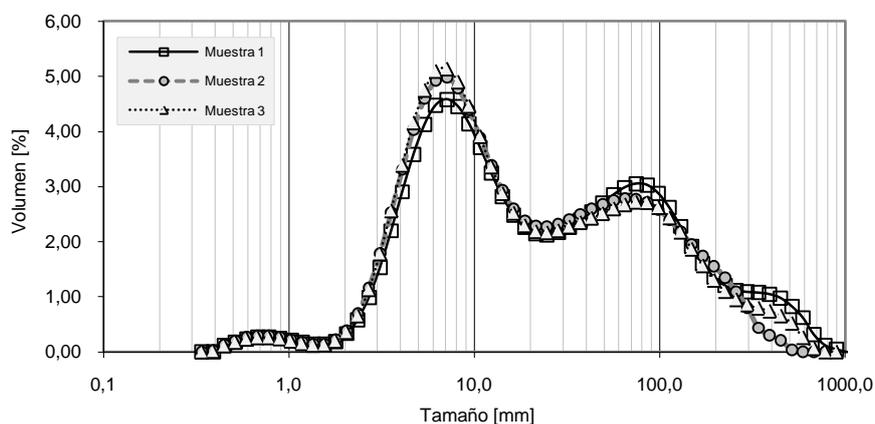


Figura 4. 7. Distribución del tamaño de partículas en muestras de salmuera de desecho del desalado de bacalao

Tabla 4. 3. Percentiles medios (10, 30, 50, 70, 90 y 95) y sus desviaciones estándar (en  $\mu\text{m}$ ), en las tres muestras estudiadas. Por filas, las letras identifican grupos homogéneos ( $\alpha < 0,05$ )

| Percentil | Muestra 1                  | Muestra 2                  | Muestra 3                    |
|-----------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 10        | 4,2 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup> | 4,0 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup> | 4,06 $\pm$ 0,04 <sup>a</sup> |
| 30        | 8,2 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup> | 7,4 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup> | 7,4 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>   |
| 50        | 19 $\pm$ 2 <sup>a</sup>    | 15 $\pm$ 2 <sup>b</sup>    | 14,8 $\pm$ 0,6 <sup>b</sup>  |
| 70        | 61 $\pm$ 6 <sup>a</sup>    | 47 $\pm$ 8 <sup>b</sup>    | 49 $\pm$ 3 <sup>b</sup>      |
| 90        | 180 $\pm$ 30 <sup>a</sup>  | 140 $\pm$ 40 <sup>a</sup>  | 150 $\pm$ 13 <sup>a</sup>    |
| 95        | 310 $\pm$ 40 <sup>a</sup>  | 200 $\pm$ 60 <sup>ab</sup> | 230 $\pm$ 30 <sup>b</sup>    |

Esto se explica por la presencia de restos de músculos y/o tejidos de mayor tamaño, que se presentan de forma poco frecuente y/o constante en la muestra. Por otro lado, en los tramos de menor tamaño se podrían encontrar filamentos de actina y/o miosina, cuyos tamaños lineales oscilan entre 1,2 y 1,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente, mientras que en los tamaños intermedios es probable que predominen fibras musculares cuyas longitudes son variables, mientras que su diámetro puede oscilar entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  (Cheftel et al., 1989, Fennema, 1996). En forma general, para las tres muestras, la distribución de tamaños señala la presencia de partículas en suspensión con un tamaño superior a 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3. Potencial Z

El potencial zeta en función del pH, para las muestras de salmuera residual estudiadas, se muestra en la Figura (4.8). Se observa que a medida que se aumenta el pH, de 2 a 12, el potencial zeta de las partículas decrece. Considerando que las partículas encontradas en la salmuera residual son principalmente proteínas, el comportamiento observado se corresponde con la naturaleza anfótera de estas sustancias, siendo la responsable de la carga que adquiere la ionización de los grupos carboxilos y aminos, que depende del pH del medio (Belitz et al., 2004), encontrando experimentalmente que la carga neta puede ser negativa (para valores de pH superiores a 4,0), positiva (para valores de pH inferiores a 4,0) o cero (para valores de pH alrededor a 4,0).

#### IV. Resultados - Caracterización de la salmuera

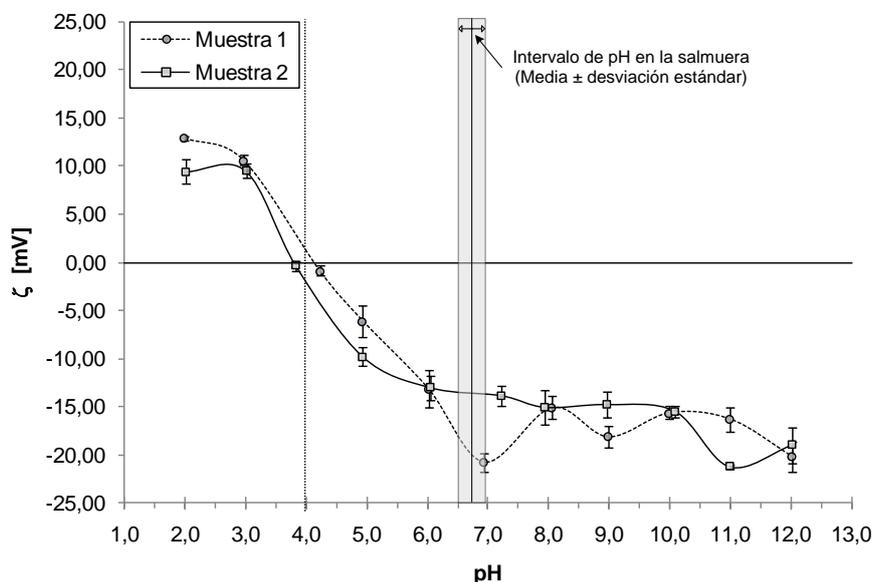


Figura 4. 8. Variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) en muestras de salmuera residual de desalado de bacalao

Por otra parte las proteínas se encuentran en un medio con una considerable concentración de electrolitos ( $0,44 \pm 0,03 M_{NaCl}$  aproximadamente), los que probablemente producen una caída del potencial en la parte inmóvil de la doble capa, disminuyendo el potencial zeta. De acuerdo al modelo de Stern, la capa difusa es la que penetra en el seno de la disolución, siendo su espesor dependiente de la distribución y valencia de los iones presentes (Cerpa et al., 2000). El espesor de esta capa disminuye (por compresión) al aumentar la concentración y/o la valencia de los iones en disolución, por lo que el potencial disminuye al aumentar la concentración de electrolitos, puesto que la mayor parte de la caída de potencial tendrá lugar en la parte inmóvil de la doble capa (Shaw, 1992). Se ha demostrado que un incremento cada vez mayor en la concentración de sal produce una reducción de la repulsión electrostática entre las moléculas de proteínas (Bryant and McClements, 2000, Kitabatake et al., 1996), disminuyendo a su vez la solubilidad proteica. Por otra parte el incremento del pH del medio disminuye el efecto del NaCl en la solubilidad proteica (Aluko and Yada, 1994).

La estabilidad del coloide frente a la agregación, dependerá de las fuerzas repulsivas que las partículas presenten. Al disminuir el potencial zeta, ya sea por la concentración de electrolitos o por la disminución del pH en el medio, se reduce la fuerza de repulsión electrostática, la que es superada por la fuerza de atracción entre partículas (fuerzas de Van der Waals) produciendo la agregación y floculación del coloide. Torres y otros (2004) han reportado que los cambios en la fuerza iónica o en el pH de la disolución pueden afectar el flux en la filtración de proteínas.

Palecek et al. (1993) observaron una disminución en la permeabilidad de los depósitos de BSA al aumentar la fuerza iónica en rangos de pH por encima y por debajo del punto isoeléctrico, siendo ésta notablemente menor en disoluciones de cationes bivalente que con disoluciones de cationes monovalentes, y no siendo afectada por los aniones. Lo anterior fue atribuido a la reducción de la repulsión electrostática entre las moléculas de BSA por la disminución del potencial zeta al aumentar la concentración de cationes (Mochizuki and Zydney, 1993, Opong and Zydney, 1991).

La disminución de la densidad de flujo de permeado al reducir el pH, en el intervalo 4,8 a 6,8, fue descrita por Trzebiatowska et al. (1996) al estudiar la ultrafiltración de BSA en una membrana de Titania con un radio de poro promedio en el rango de 0,03 a 0,05  $\mu\text{m}$ . Además observaron que la resistencia relativa por ensuciamiento irreversible aumentaba con la disminución del pH. Los resultados observados son consistentes con el incremento de la agregación de BSA, por una disminución del pH ( $\text{PI}_{\text{BSA}} = 4,8$ ), aumentando el ensuciamiento de la membrana. Así el potencial de estos fenómenos se incrementa con el caída de la fuerza de repulsión electrostática entre las proteínas.

Por otra parte Ibáñez et al. (2007) reportaron un aumento en la densidad de flujo de permeado durante la ultrafiltración de  $\beta$ -lactoglobulina al adicionar NaCl. Dedujeron que este incremento por la adición de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  disminuía la compactación de la capa de polarización e inhibía la rápida absorción de proteína dentro de la membrana.

La estabilidad de las partículas proteica en la salmuera del desalado de bacalao juega un papel importante en la tecnología de membranas, lo que demuestra la importancia del entorno en el comportamiento del flux de permeado de este tipo de disoluciones. La magnitud de los efectos deben ser tomados en cuenta en la definición del proceso (Mochizuki and Zydney, 1993).

#### 4.2.4. Electroforesis de proteínas

La electroforesis fue realizada a cuatro muestras de salmuera residual. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. (4.9), donde la primera columna (P<sub>a</sub>) corresponde al patrón utilizado con pesos moleculares conocidos. El análisis mostró un resultado similar en las muestras estudiadas, presentando una banda de intensidad débil entre los 31 a 45 kDa la que puede ser asociada a actina-G que presenta un peso molecular en torno a 42 kDa (Navarro, 2006, Martínez-Alvarez and Gómez-Guillén, 2006, Martínez-Alvarez and Gómez-Guillén, 2005). Una banda de mayor intensidad fue detectada entre los 6,5 a 14,4 kDa, la que también fue reproducible para las cuatro muestras.

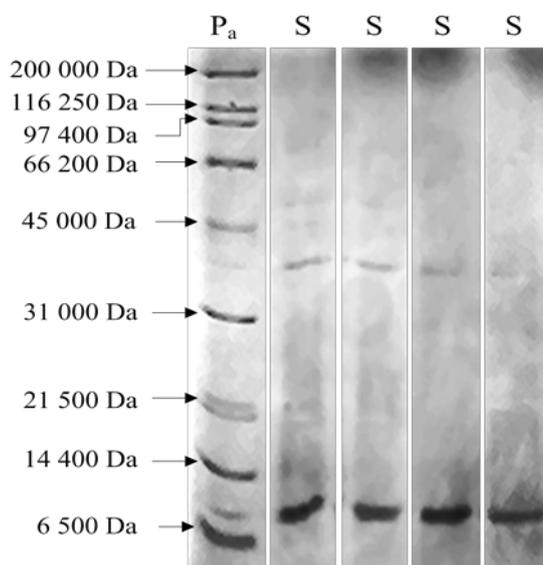


Figura 4. 9. SDS-PAGE de muestras de salmuera residual proveniente del desalado de bacalao (Pa = patrón, S = salmuera)

**V. RESULTADOS - TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LA  
SALMUERA**



## 5.1. FILTRACIÓN FRONTAL (FF) DE SALMUERA RESIDUAL DE DESALADO DE BACALAO A DISTINTOS PH

### 5.1.1. Variación del volumen de permeado en el tiempo

Los datos de filtración obtenidos fueron ajustados a un modelo logarítmico del tipo:

$$V = b + a \cdot \ln(\theta + c) \quad (5.1)$$

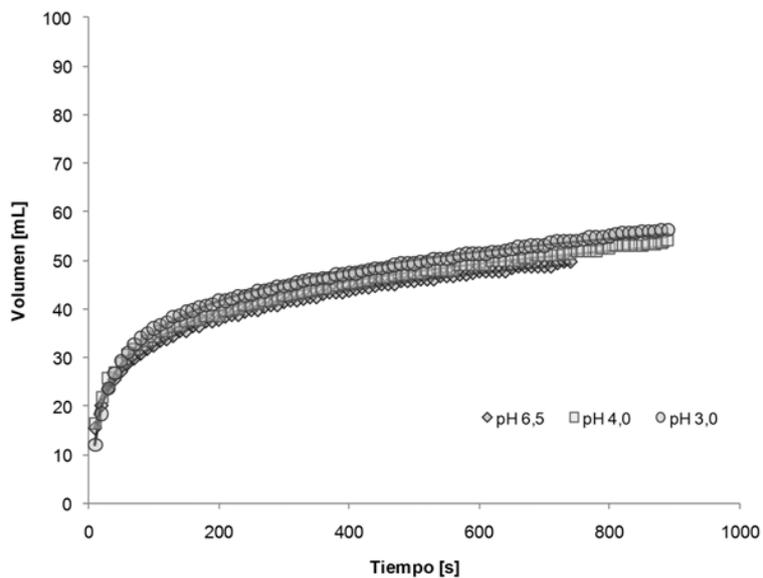
con  $a$  (mL/s),  $b$  (mL) y  $c$  (s) como parámetros de ajuste, y donde el volumen de filtrado ( $V$ ) está dado en mL y el tiempo ( $\theta$ ) en segundos. Los valores de los parámetros se muestran en la Tabla (5.1). Los datos obtenidos y sus respectivas curvas de ajuste, para los distintos valores de pH, se muestran en la Fig. (5.1, a), para el filtro de 8,0  $\mu\text{m}$ , y en la Figura (5.1, b), para el filtro de 1,5  $\mu\text{m}$ .

Tabla 5. 1. Coeficientes y parámetros de ajuste de la ecuación (5.1)

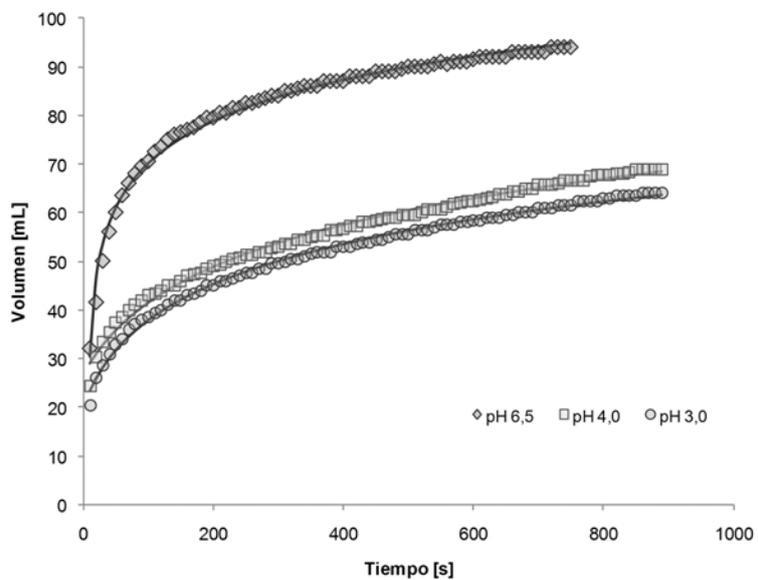
| Variables         |     | R <sup>2</sup> | Parámetros*     |                 |                |
|-------------------|-----|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Poro              | pH  |                | a               | b               | c              |
| 8,0 $\mu\text{m}$ | 6,5 | 0,99           | 8,66 $\pm$ 0,07 | -8,1 $\pm$ 0,4  | 5,9 $\pm$ 0,8  |
|                   | 4,0 | 0,99           | 9,2 $\pm$ 0,1   | -10,9 $\pm$ 0,9 | 11,0 $\pm$ 2   |
|                   | 3,0 | 0,99           | 9,2 $\pm$ 0,1   | -7,0 $\pm$ 0,7  | -2,0 $\pm$ 0,7 |
| 1,5 $\mu\text{m}$ | 6,5 | 0,99           | 11,9 $\pm$ 0,2  | 16 $\pm$ 1      | -6,7 $\pm$ 0,4 |
|                   | 4,0 | 0,99           | 15,1 $\pm$ 0,4  | -35 $\pm$ 3     | 60 $\pm$ 7     |
|                   | 3,0 | 0,99           | 13,4 $\pm$ 0,2  | -28 $\pm$ 1     | 36 $\pm$ 3     |

\* Valores  $\pm$  Error estándar

En la Fig. (5.1, a) se observa un comportamiento similar a los distintos valores de pH en estudio (tamaño de poro de 8,0  $\mu\text{m}$ ), mientras que en la Fig. (5.1, b) (filtro de 1,5  $\mu\text{m}$ ) el volumen filtrado en un determinado tiempo es mucho mayor a pH 6,5 respecto a los obtenidos a pH 4,0 y 3,0.



(a)



(b)

Figura 5. 1. Variación en el tiempo del volumen de permeado de salmuera residual a distintos valores de pH en tamaño de poro de 8,0  $\mu\text{m}$  (a) y 1,5  $\mu\text{m}$  (b). Datos en marcadores y modelo de ajuste en línea continua

### 5.1.2. Determinación de la densidad de flujo de permeado

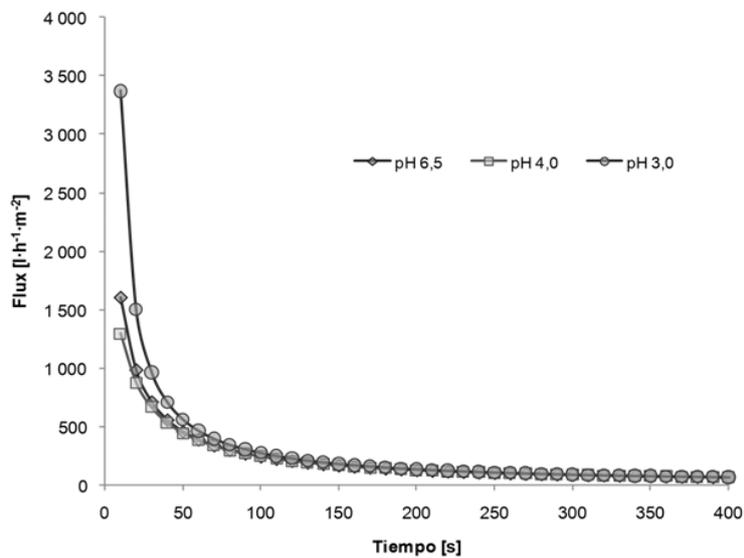
A partir de los datos y el modelo inicial, se ha obtenido la variación de volumen ( $V$ ) en el tiempo ( $\theta$ ) a través de la diferencial  $dV/d\theta$  de la ecuación (5.1), donde  $a$  (mL) representa ahora la diferencial de la función (Ec. 5.2). Considerando el área de filtrado ( $1,225 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ), y haciendo los ajustes de unidades correspondientes, se puede obtener el flux ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) en el tiempo. Las Fig. (5.2, a) y (5.2, b) muestran la variación del flux en el tiempo para los distintos valores de pH, para los tamaños de poro de 8,0 y 1,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

$$\frac{dV}{d\theta} = \frac{a}{(\theta+c)} \quad (5.2)$$

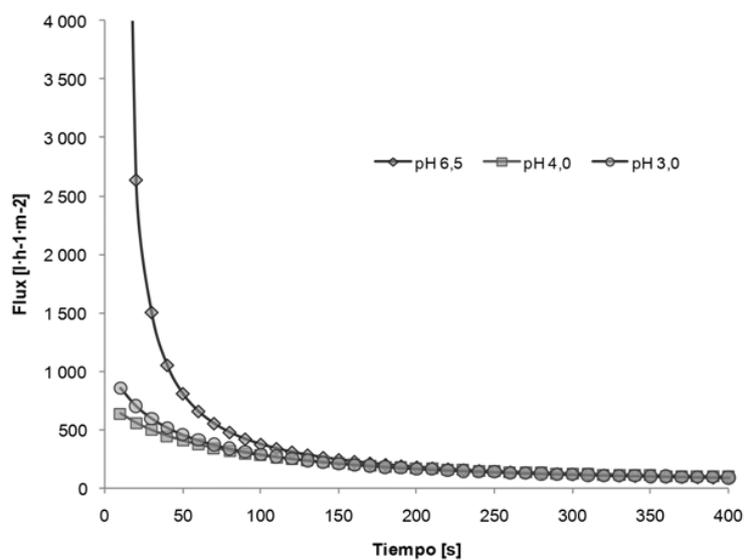
La Fig. (5.2, b) muestra con claridad que con un tamaño de poro de 1,5  $\mu\text{m}$  el flux de permeado a pH 6,5 es mayor en las primeras etapas del proceso, respecto al flux a pH 4,0 y 3,0. Mientras que con un tamaño de poro de 8,0  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.2, a) la diferencia entre flux es mucho menor, mostrándose mayor (en las primeras fases del proceso) en la salmuera residual con pH 3,0. Esto se debe, probablemente, a la incidencia que tiene el pH en la solubilidad de las proteínas al alterar las cargas superficiales, eliminando las interacciones electroestáticas que estabilizan la estructura produciendo su precipitación (desnaturalización proteica) (Orozco et al., 2008).

Navarro (2006) determinó que a partir de pH 3,0 o inferiores se obtenía mayores niveles de precipitación de proteínas musculares en salmueras residuales del salado de pernils y paletas. Se puede deducir que el mismo fenómeno sucede en el caso de la salmuera residual de desalado de bacalao: las proteínas en suspensión tienden a precipitar y colmatar con mayor celeridad el filtro de tamaño de poro menor (1,5  $\mu\text{m}$ ) a pH 3,0, mientras que a un pH mayor (6,5) el flux del filtrado sea notoriamente más alto en las primeras fases del proceso.

V. Resultados – Tratamiento preliminar de la salmuera



(a)



(b)

Figura 5. 2. Flux de filtrado de salmuera residual a través del tiempo a distintos valores de pH en filtros de tamaño de poro de 8,0 μm (a) y 1,5 μm (b)

Este comportamiento no se presenta en el filtro de 8,0  $\mu\text{m}$  debido, probablemente, a que el tamaño de poro es relativamente mayor al de las partículas a retener, por lo que incluso la desnaturalización puede provocar un ligero aumento del flux, no mejorando con esto el nivel de retención sino, muy por el contrario, permitiendo un mayor paso de sólidos en suspensión en una primera etapa, pero tendiendo a conformar rápidamente una torta en la superficie del filtro disminuyendo el flux a través de ésta.

## 5.2. DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS VOLÁTILES EN EL PERMEADO

Considerando que los sólidos fijos corresponden principalmente a NaCl disuelto en la salmuera, se analizó el contenido de sólidos volátiles en el permeado como parámetro indicador de la retención de los sólidos en suspensión en la salmuera. El contenido de sólidos volátiles del permeado, para cada tamaño de poro y valor de pH, se muestra en la Tabla (5.2), donde se indican además los grupos homogéneos para cada tamaño de poro.

Tabla 5. 2. Valores medios de sólidos volátiles (% p/v) encontrados en los permeados a los valores de pH estudiados

| Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ ) | pH  | n <sub>1</sub> | n <sub>2</sub> | n <sub>3</sub> | Promedio $\pm$ s               |
|----------------------------------|-----|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 8,0                              | 6,5 | 0,176          | 0,180          | 0,179          | 0,178 <sup>a</sup> $\pm$ 0,002 |
|                                  | 4,0 | 0,239          | 0,223          | 0,209          | 0,22 <sup>b</sup> $\pm$ 0,02   |
|                                  | 3,0 | 0,201          | 0,212          | 0,217          | 0,210 <sup>b</sup> $\pm$ 0,008 |
| 1,5                              | 6,5 | 0,144          | 0,136          | 0,144          | 0,141 <sup>a</sup> $\pm$ 0,005 |
|                                  | 4,0 | 0,186          | 0,202          | 0,206          | 0,20 <sup>b</sup> $\pm$ 0,01   |
|                                  | 3,0 | 0,170          | 0,186          | 0,216          | 0,19 <sup>b</sup> $\pm$ 0,02   |

*a y b indican grupos homogéneos para un mismo tamaño de poro*

*s = desviación estándar*

Se observa que, para un tamaño de poro de 8,0  $\mu\text{m}$ , existe una mayor retención trabajando a un pH de 6,5 siendo significativamente inferior (p-Valor < 0,01) el contenido de sólidos volátiles que a pHs de 4,0 y 3,0. El mismo comportamiento se observa para el tamaño de poro de 1,5  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.3).

El análisis de varianza factorial (Tabla 5.3) confirma que los factores principales, pH y tamaño de poro, ejercen efectos altamente significativos sobre la retención de los sólidos volátiles, encontrándose un menor contenido de éstos en el permeado de la salmuera residual a pH de 6,5; mientras que el filtro de 1,5  $\mu\text{m}$  presenta mayor retención sólidos volátiles que el de 8,0  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.3). Por otro lado, no se detecta una interacción significativa entre los factores principales.

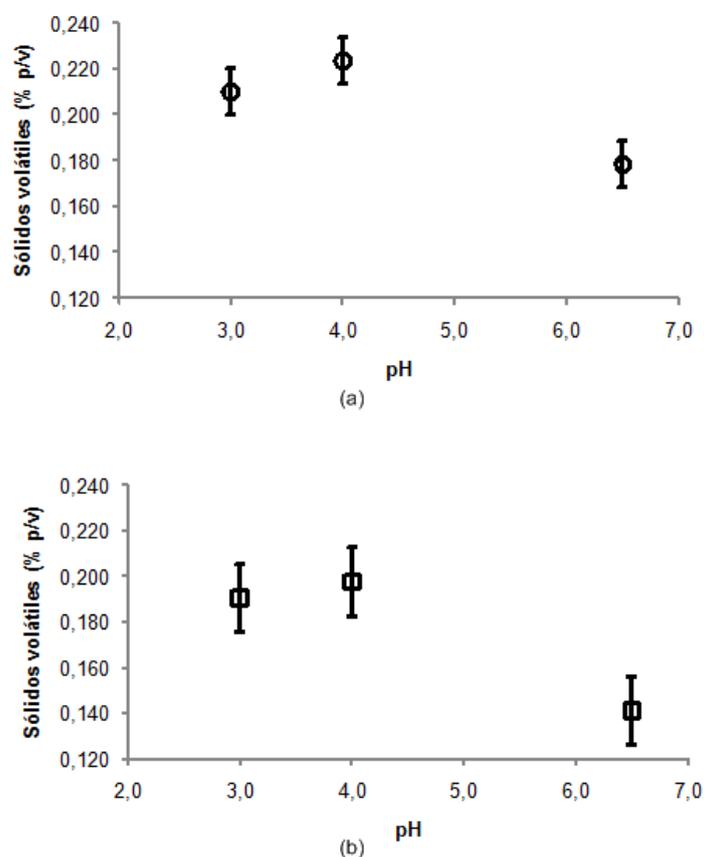


Figura 5. 3. Valores medios e intervalos LSD (95%) para el contenido en sólidos volátiles del permeado, (a) filtro de 8  $\mu\text{m}$  y (b) filtro de 1,5  $\mu\text{m}$

Estos valores también están vinculados, probablemente, al efecto que causa el pH en las proteínas en suspensión. A un pH cercano al punto isoeléctrico,

la mayoría de las proteínas tendrían bajas fuerzas repulsivas facilitando su precipitación sobre la superficie y produciendo su agregación y la aglomeración sobre el medio filtrante, facilitando en algunos casos el paso a través de éste. Mientras que a un pH más elevado aumentaría la repulsión entre moléculas, manteniendo sus estructuras moleculares y retardando la deposición sobre la superficie filtrante e impidiendo el paso a través de ella (Mochizuki and Zydney, 1993, Orozco et al., 2008, Persson et al., 2003, Heinemann et al., 1988).

*Tabla 5. 3. Análisis de varianza factorial para sólidos volátiles*

| Fuente                      | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado Medio | Cociente - F | p- Valor |
|-----------------------------|-------------------|----|----------------|--------------|----------|
| <b>EFFECTOS PRINCIPALES</b> |                   |    |                |              |          |
| A: pH                       | 0,00866211        | 2  | 0,00433106     | 26,85        | 0,0000   |
| B: Tamaño de poro           | 0,00338939        | 1  | 0,00338939     | 21,02        | 0,0006   |
| <b>INTERACCIONES</b>        |                   |    |                |              |          |
| AB                          | 0,000238778       | 2  | 0,000119389    | 0,74         | 0,4976   |
| RESIDUOS                    | 0,00193533        | 12 | 0,000161278    |              |          |
| TOTAL (CORREGIDO)           | 0,0142256         | 17 |                |              |          |

*Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual*

### 5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Palecek y Zydney (1994) obtuvieron datos sobre la permeabilidad de los depósitos formados por la filtración de albúmina, lisozima, ribonucleasa A, hemoglobina e inmonoglobulina. Observaron que, en el estado estacionario, la permeabilidad de cada uno de los depósitos formados fue mínima en el punto isoeléctrico de la proteína, mientras que un incremento en la concentración de sal, tanto por encima como por debajo del punto isoeléctrico, la permeabilidad se veía disminuida. Estos comportamientos fueron consistentes con el efecto que tiene la solución entorno sobre la densidad de acoplamiento en el depósito formado, lo que estará determinado por el balance entre las fuerzas de repulsión electrostática entre las moléculas de proteína y la fuerza de compresión asociada a la presión aplicada durante el proceso de filtración.

El comportamiento visto concuerda con los resultados obtenidos en la caracterización de la salmuera residual. Los resultados del análisis del potencial zeta mostraron que la menor repulsión electrostática entre moléculas se observa para valores de pH cercano a 4. Esto justificaría el comportamiento de la torta depositada sobre la superficie filtrante, presentando a estos valores de pH bajas permeabilidades, lo que concordaría con estudios realizados por otros autores. Además los depósitos proteicos pueden comportarse como un medio compresible, con lo que además, al presentarse una baja repulsión entre moléculas, la permeabilidad puede disminuir aún más con el incremento de la presión. Por lo tanto valores alejados del punto isoeléctrico permitirían una mayor repulsión entre las moléculas, retardando su deposición y evitando, una vez formado el depósito, una alta densidad de compactación por compresión (Opong and Zydney, 1991, Palecek and Zydney, 1994, Singh and Song, 2007, Zydney et al., 2003).

La salmuera residual proveniente del desalado de bacalao presentó, en su caracterización, un valor absoluto máximo de  $\zeta$  aproximadamente entre 15 a 20 mV para una carga superficial negativa de las moléculas (Fig. 4.5). Este valor se obtuvo para un valor de pH  $\geq 6,5$ , aproximadamente. De acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de FF, la mayor permeabilidad y retención se obtiene para valores de pH de 6,5. Un valor de pH inferior provocaría una caída de  $\zeta$ , disminuyendo la fuerza de repulsión electrostática y facilitando la agregación y compresibilidad de la torta de filtración, lo que explica la repercusión negativa de este fenómeno en la permeabilidad de ésta y, por consecuencia, en el rendimiento del proceso. Un valor de pH superior a 6,5, de acuerdo a los ensayos realizados, no produce un aumento absoluto significativo de  $\zeta$ , lo que no supondría una mejora sustancial en la permeabilidad de la torta de filtración.

**VI. RESULTADOS – MICROFILTRACIÓN TANGENCIAL DE LA  
SALMUERA**



### 6.1. CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA MEMBRANA

La Fig. (6.1) muestra la variación de la densidad del flujo de permeado de agua desionizada ( $J_w$ ) a diferentes presiones transmembranales ( $\Delta P$ ). La gráfica indica una relación lineal directamente proporcional entre  $J_w$  y  $\Delta P$ , en el intervalo estudiado.

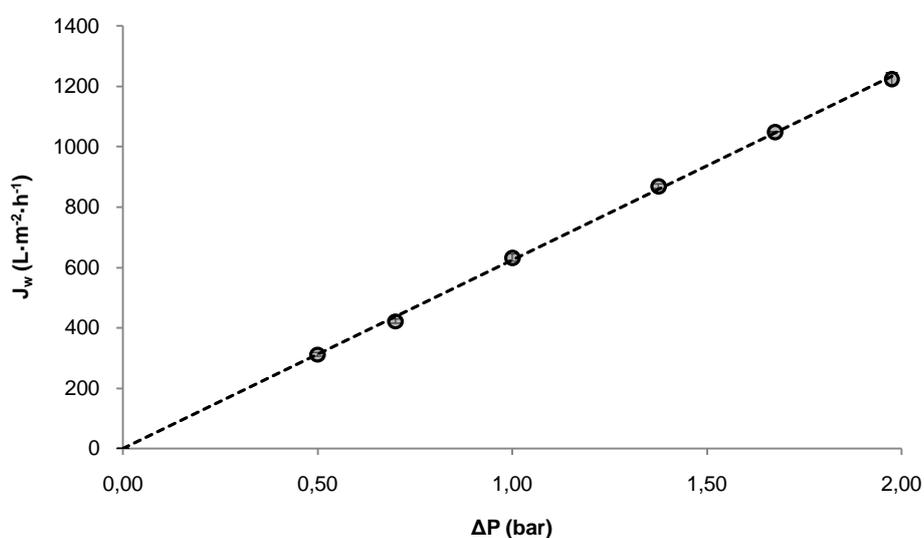


Figura 6. 1. Variación de  $J_w$ , a diferentes  $\Delta P$ , en la membrana cerámica de  $0,2 \mu m$  nueva, después de una limpieza inicial básica-alcalina

La membrana ensayada presentó una permeabilidad ( $K$ ) de  $624 \pm 3 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  y una resistencia inicial ( $R_{m0}$ ) de  $4,41 \pm 0,05 \cdot 10^{11} m^{-1}$ , medidas a una temperatura de  $10^\circ C$ .

### 6.2. INFLUENCIA DE LA FUERZA IMPULSORA ( $\Delta P$ ) SOBRE LA DENSIDAD DEL FLUJO DE PERMEADO EN LA MF DE SALMUERA RESIDUAL

La Fig. (6.2) y Fig. (6.3) muestran, en el eje primario de las ordenadas, la variación de la densidad del flujo de permeado ( $J$ ) para las diferentes presiones ensayadas a lo largo de las pruebas de MF (5 horas), mientras que las respectivas

resistencias por ensuciamiento ( $R_f$ ) se muestran en el eje secundario de las ordenadas. Los marcadores muestran las densidades de flujo experimentales ( $J$ ), la línea continua muestra las densidades de flujo obtenidas a partir del modelo empírico ( $J_m$ ) y la línea segmentada representa la variación de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ).  $J_m$  fue obtenida a partir del siguiente modelo general:

$$J_m = A \cdot e^{\left(\frac{B}{C+t}\right)} \quad (6.1)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros característicos para cada una de las curvas, mientras que  $t$  representa el tiempo en minutos. El modelo fue seleccionado a través del mejor ajuste de los datos, utilizando Sigmaplot 11 (Systat Software Inc, USA) y posteriormente optimizado a través de una regresión no lineal utilizando el software Statgraphics Plus 5.1 (StatPoint Technologies, USA).

En todos los casos se observó un acentuado descenso en la densidad del flujo de permeado durante los primeros minutos, comportamiento característico en los procesos de membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión. Este comportamiento, en diferente magnitud, se observó en las seis presiones estudiadas y continuó hasta alcanzar un estado pseudoestacionario, aproximadamente a los 60 minutos de proceso, tendencia que se mantuvo hasta el término de las experiencias.

Las variaciones de las densidades de flujo de permeado en el tiempo, para las diferentes presiones ensayadas, se muestran en la Fig. (6.4). En esta gráfica se puede observar que la caída del flux de permeado, hasta alcanzar el comportamiento estacionario, varía alrededor de un 40% en las presiones más bajas (0,15; 0,3 y 0,5 bar) y alrededor de un 50% para las presiones más altas (0,75; 1,0 y 1,25 bar). Por otra parte, al comparar las curvas se observa que la mayor densidad de flujo en estado estacionario se obtiene a una  $\Delta P$  de 0,5 bar, presión a partir de la cual un nuevo incremento no reporta un aumento estadísticamente significativo (Valor-P > 0,05) en la densidad de flujo de permeado.

## VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

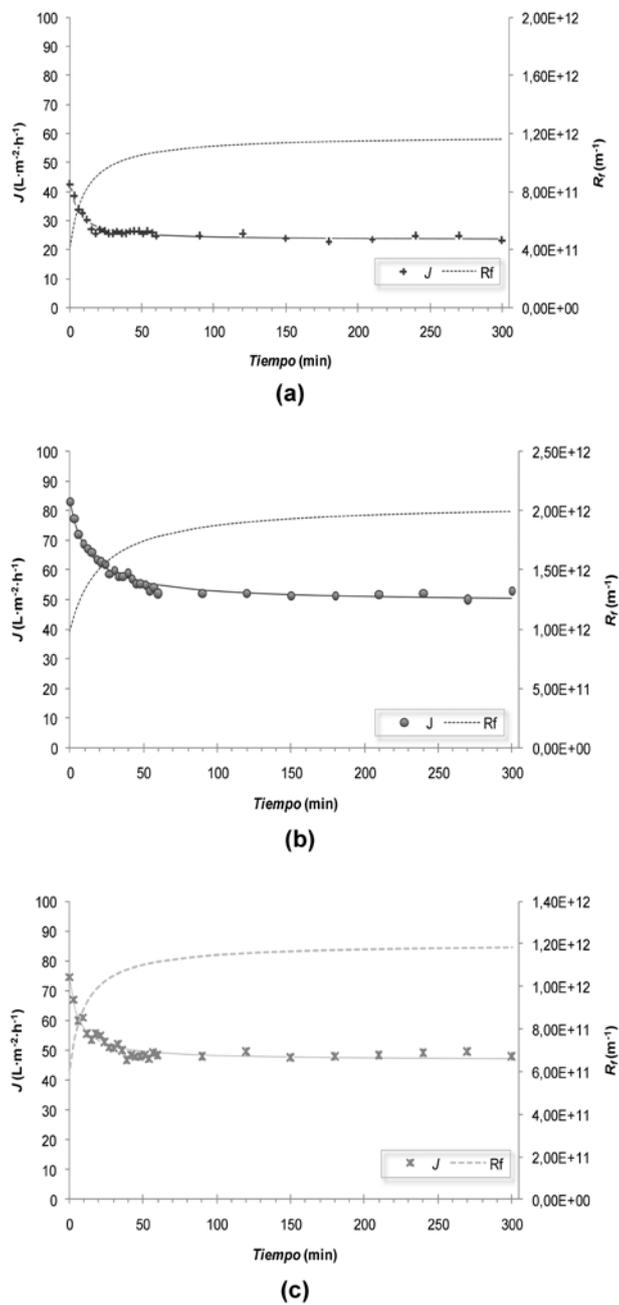


Figura 6. 2. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) y de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ): (a) 0,15 bar; (b) 0,3 bar; (c) 0,5 bar

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

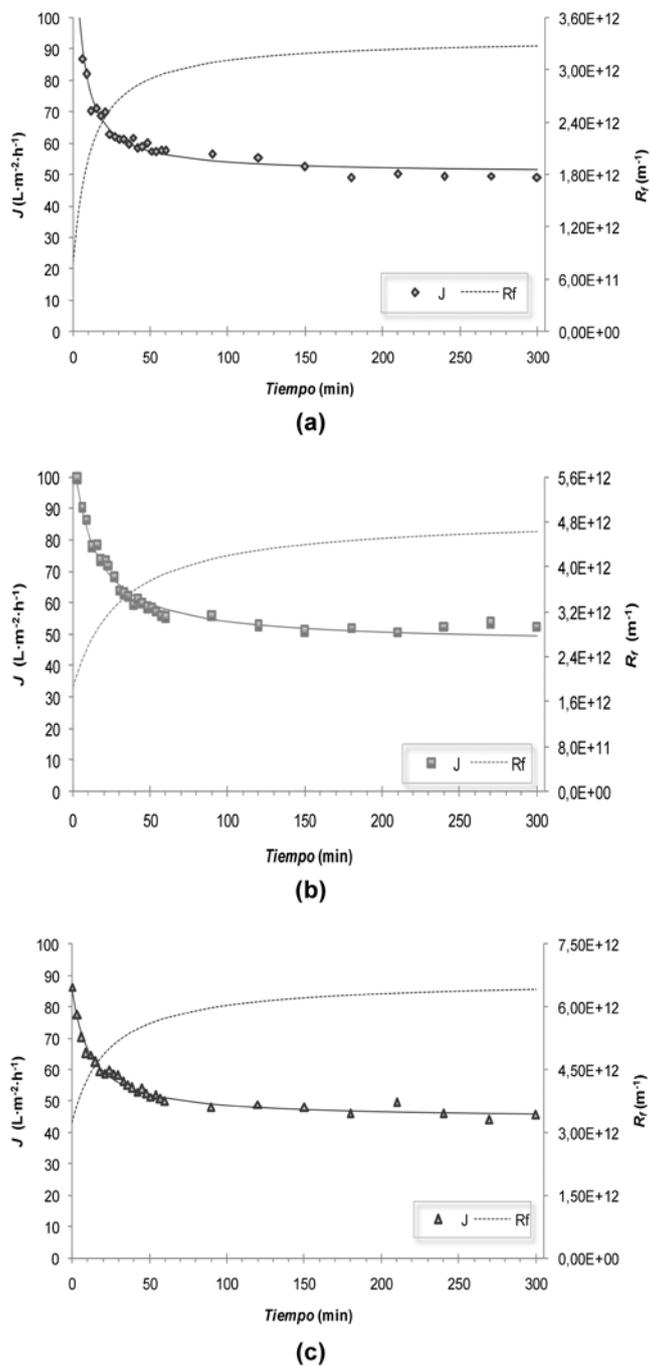


Figura 6. 3. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) y de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ): (a) 0,75 bar; (b) 1,0 bar y (c) 1,25 bar

La situación anterior se observa con mayor claridad en la Fig. (6.5) al comparar las densidades de flujo de permeado, en el estado estacionario, a las diferentes presiones de trabajo. En esta figura (Fig. 6.5), los marcadores representan las densidades de flujo de permeado de la salmuera ( $J$ ) en estado estacionario para las diferentes presiones ensayadas, mientras que la línea continua representa la tendencia de los marcadores. La línea discontinua representa la densidad de flujo de permeado del agua desionizada ( $J_w$ ) en la misma membrana limpia.

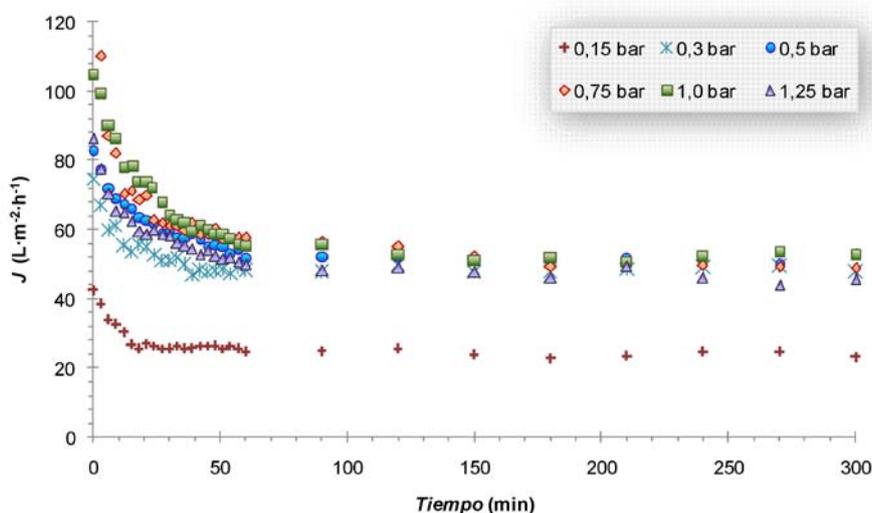


Figura 6. 4. Variación en el tiempo de la densidad flujo de permeado en MF

Estos datos muestran que existe una relación directamente proporcional entre  $J$  y  $\Delta P$ , para presiones transmembranales de hasta 0,3 bar. Sin embargo para  $\Delta P$  superiores a 0,3 bar un aumento de la presión transmembranal no va acompañada de un aumento lineal de la densidad de flujo (Fig. 6.5). Este comportamiento está fuertemente ligado al ensuciamiento a la que está siendo sometida la membrana en las diferentes condiciones de operación (Visvanathan and Ben aim, 1989, Habibi et al., 2009).

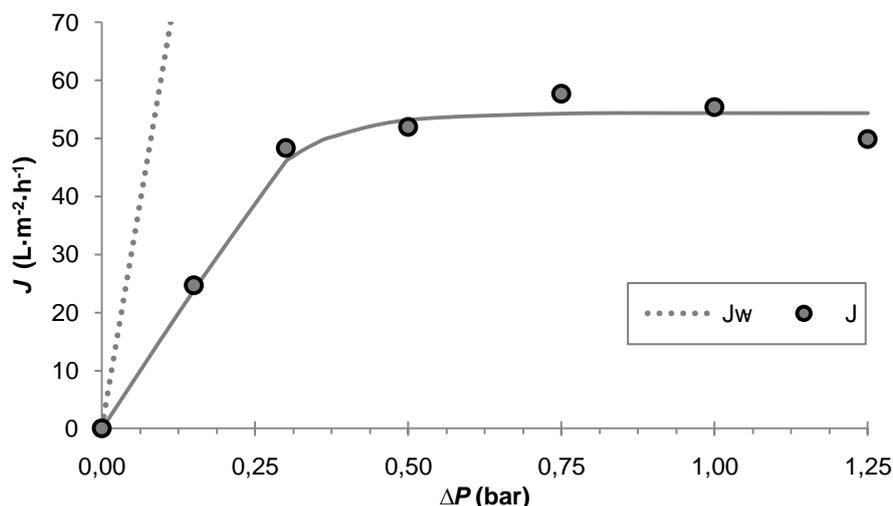


Figura 6. 5. Densidad de flujo, en estado estacionario, a diferentes presiones de trabajo: J = densidad de flujo de permeado de la salmuera; J<sub>w</sub> = densidad de flujo de agua desionizada

En la Fig. (6.6) se presentan las diferentes resistencias medidas para cada presión estudiada. Como la resistencia de la membrana puede variar en cada ensayo respecto de su condición inicial, se normalizaron las resistencias estimadas ( $R_n$ ), dividiendo el valor de cada resistencia analizada por el valor de la resistencia de la membrana limpia ( $R_m$ ) al inicio de cada experiencia. Así cada resistencia hidráulica normalizada viene dada por las siguientes razones:  $R_f \cdot R_m^{-1}$ ;  $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$  y  $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ .

Se puede observar que la menor resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ) se obtiene para  $\Delta P$  de 0,15 y 0,3 bar; mientras que por sobre esta valor,  $R_f$  aumenta significativamente al hacerlo  $\Delta P$ . Vyas et al. (2000b) reportaron un incremento lineal de  $R_f$ ,  $R_{sf}$  y  $R_{if}$  con  $\Delta P$  al estudiar el ensuciamiento de la membrana bajo diferentes condiciones de operación en la microfiltración tangencial de una suspensión de lactoalbúmina. Este comportamiento se puede explicar por el aumento de la fuerza impulsora hacia la membrana, debido al aumento de la  $\Delta P$ , lo que a su vez provoca un aumento del ensuciamiento. Un fenómeno similar han

reportado otros autores, que han observado un aumento de la altura de la torta formada sobre la superficie de la membrana con el aumento de la  $\Delta P$  (Vyas et al., 2000c, Wakeman, 1994), provocado por el aumento de la fuerza impulsora hacia la membrana.

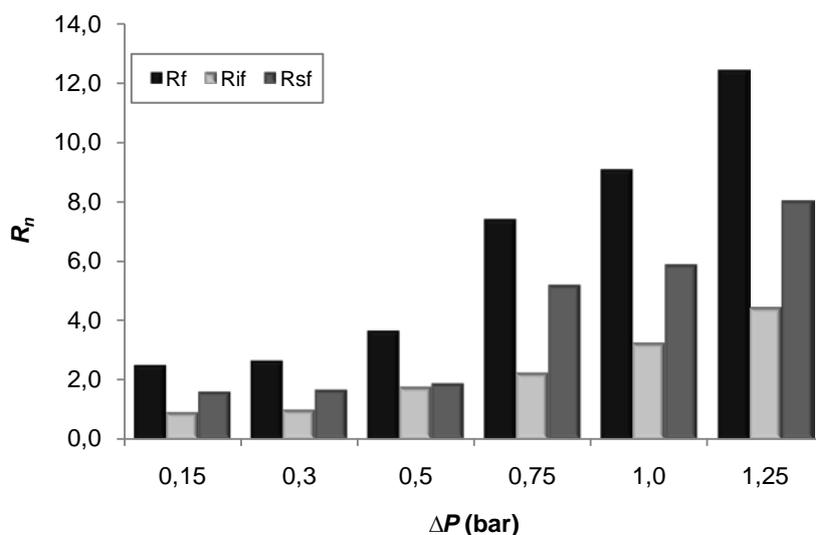


Figura 6. 6. Dependencia de las resistencias normalizadas ( $R_f = R_f \cdot R_m^{-1}$ ;  $R_{sf} = R_{sf} \cdot R_m^{-1}$  y  $R_{if} = R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) con la  $\Delta P$  aplicada

El aumento de la resistencia por ensuciamiento con el aumento de la  $\Delta P$ , es una consecuencia del ensuciamiento por la deposición de partículas tanto en la superficie de la membrana como por el ensuciamiento interno (bloqueo o estrechamiento de los poros). Los datos mostraron que  $R_f$  está significativamente afectada tanto por  $R_{sf}$  como por  $R_{if}$ . A bajas presiones  $R_f$  es igualmente afectada tanto por el ensuciamiento interno como por el superficial, mientras que a medida que  $\Delta P$  aumenta, proporcionalmente es mayor el ensuciamiento superficial que el interno. Es probablemente debido a que a baja presión, según la ley de Darcy, la fuerza impulsora hacia la membrana es menor y por lo tanto la fuerza tangencial, por la alta velocidad de flujo, supera el efecto de la fuerza impulsora desplazando y arrastrando las partículas más allá de la membrana. Esto podría además tener

un efecto de cizalla sobre la superficie, lo que ayudaría a un menor ensuciamiento. Por el contrario a medida que  $\Delta P$  aumenta, también lo hace la fuerza impulsora hacia la membrana provocando que una mayor cantidad de partículas sean llevadas hacia ésta, incrementando el ensuciamiento tanto superficial como interno. Los resultados también muestran que a medida que  $\Delta P$  aumenta, la relación  $R_{sf}/R_{if}$  también lo hace. Esto indica que la fuerza provocada por la velocidad tangencial está siendo fuertemente contrarrestada por la fuerza impulsora, la que provoca un mayor transporte de las partículas más grandes hacia la membrana. Este fenómeno de acción entre las distintas fuerzas ocurre durante todo el proceso de filtración tangencial, sin embargo es un proceso dinámico en la primera etapa hasta que llega a cierto equilibrio en un nivel de ensuciamiento determinado, a partir del cual se alcanza un flujo pseudoestacionario.

El efecto observado, en la variación de la densidad del flujo de permeado con el tiempo, es característico en este tipo de proceso de membrana y es precisamente consecuencia de la acción tanto de la fuerza impulsora como de la fuerza de arrastre provocada por la velocidad tangencial. Así al inicio del proceso, tal como lo establece la Ley de Darcy (Ec. 3.1), la  $\Delta P$  aplicada impulsa al fluido a atravesar la membrana, por lo que la única barrera que se opone es la propia resistencia de la membrana ( $R_m$ ), sin embargo esta misma fuerza impulsora es la que también lleva las partículas presente en el fluido hacia la superficie, pudiendo algunas de ellas (dependiendo de la naturaleza de la membrana) atravesarla, bloquear los poros, adherirse internamente estrechando los poros o quedar retenidas en la superficie formando una torta. Estas partículas generan a su vez una resistencia adicional por ensuciamiento ( $R_f$ ) que se opone al efecto de la fuerza impulsora y por tanto la densidad del flujo de permeado disminuye. Esta caída de  $J$  en el tiempo es pronunciada en los primeros minutos, sin embargo su pendiente disminuye a medida que avanza el proceso llegando a un estado casi estacionario como consecuencia del equilibrio al que llegan la fuerza impulsora y la generada por la  $VT$ , alcanzando con esto un nivel de ensuciamiento, y por tanto una  $R_f$ , que se mantiene casi constante. Este balance de fuerzas también ha sido

descrito en otros estudios y con resultados similares a los obtenidos (Vyas et al., 2000a, Vyas et al., 2000b).

De acuerdo a los resultados mostrados en la Fig. (6.6), se muestra claramente que sobre los 0,3 bar con un aumento de la presión aumenta significativamente  $R_f$ , lo que no necesariamente se traduce en un aumento de  $J$ , lo que muestra que el efecto de la fuerza impulsora se ve fuertemente disminuido por el ensuciamiento de la membrana. Lo anterior también explica que las caídas en el flux de permeado que se observan en la Fig. (6.4) sean mayores a las presiones más altas, donde claramente también es mayor la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ).

### **6.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD TANGENCIAL (VT) SOBRE LA DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO**

El efecto de la  $VT$  sobre el rendimiento en la MF también fue analizado. Las Fig. (6.7), (6.8) y (6.9) muestra los resultados de  $J$  en función del tiempo a una  $\Delta P$  de 0,15 bar, 0,3 bar (presión a la que se obtuvo la mejor densidad de flujo) y 0,5 bar, respectivamente. Se ensayaron y compararon tres valores de  $VT$ : 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s.

Aunque a diferentes magnitudes, el efecto de  $VT$  en las tres presiones es similar: a medida que  $VT$  disminuye también lo hace  $J$ . La  $VT$  afecta directamente el esfuerzo cortante en la superficie de la membrana y, por lo tanto una alta  $VT$  provoca una reducción de la polarización de la concentración y, por consiguiente, la acumulación de retenidos en la superficie de la membrana aumentando el flujo (Habibi et al., 2009).

La dependencia de las diferentes resistencias en función de la  $VT$  se muestra en las Fig. (6.10), (6.11) y (6.12), para 0,15; 0,3 bar y 0,5 bar, respectivamente. En ellas se puede observar que el ensuciamiento es mayor a altas presiones y bajas  $VT$ , mostrando también que la tasa de ensuciamiento es dependiente tanto de la  $VT$  como de la presión transmembranal aplicada ( $\Delta P$ ). Así las resistencia obtenidas a las distintas velocidades ensayadas, fueron mayores a 0,5 bar.

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

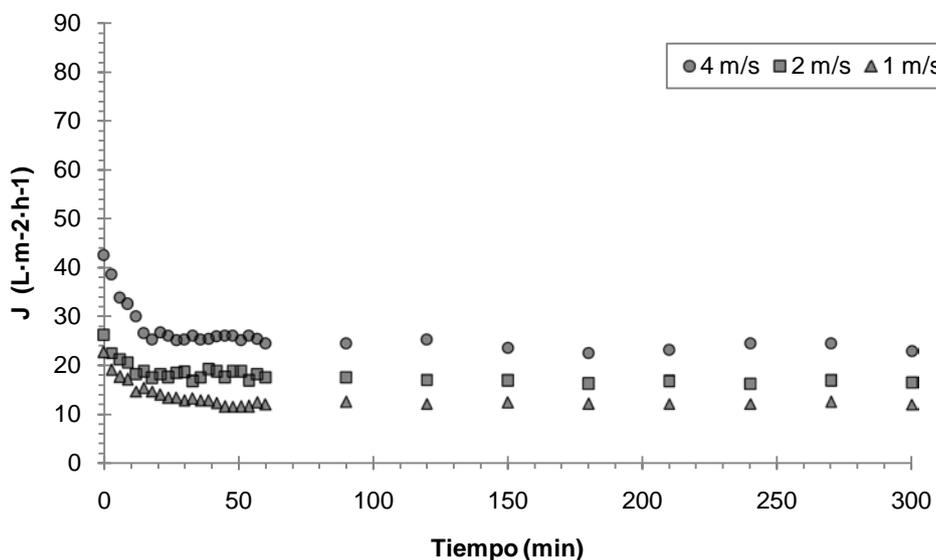


Figura 6. 7. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una  $\Delta P$  de 0,15 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

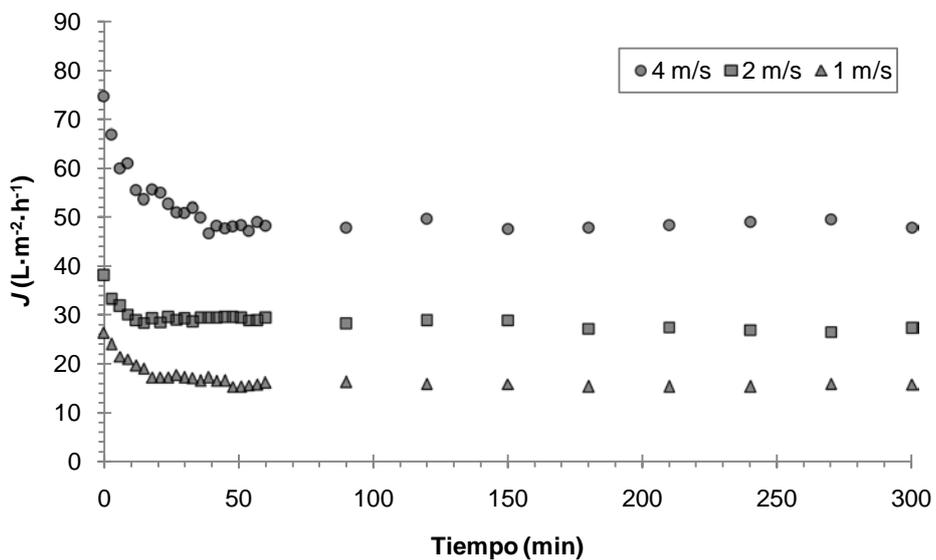


Figura 6. 8. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una  $\Delta P$  de 0,3 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

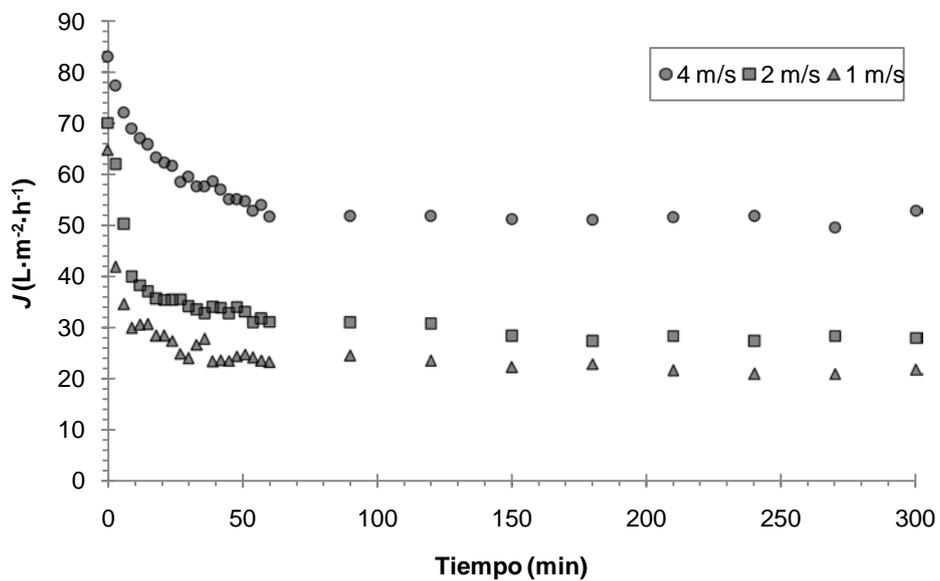


Figura 6. 9. Variación en el tiempo de la densidad de flujo de permeado a una  $\Delta P$  de 0,5 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

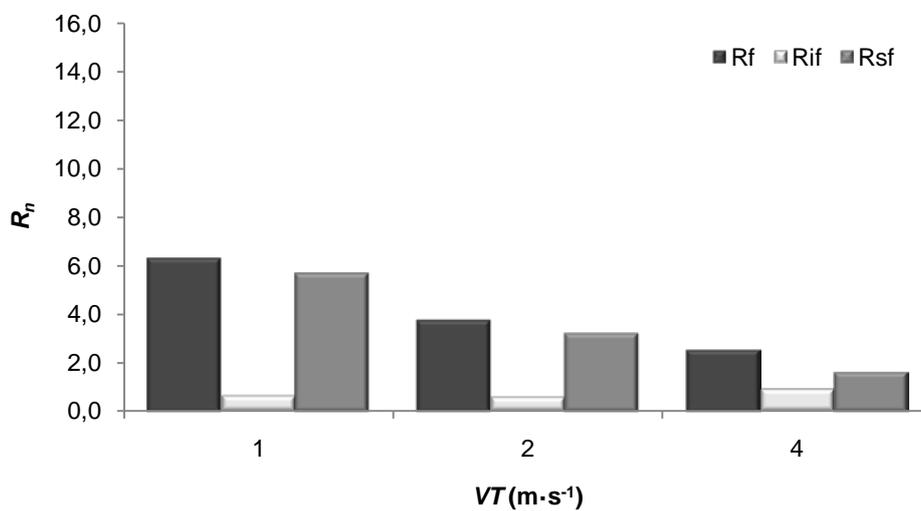


Figura 6. 10. Dependencia de las resistencias normalizadas,  $R_n$  ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ;  $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$  y  $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una  $\Delta P$  de 0,15 bar y VT de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

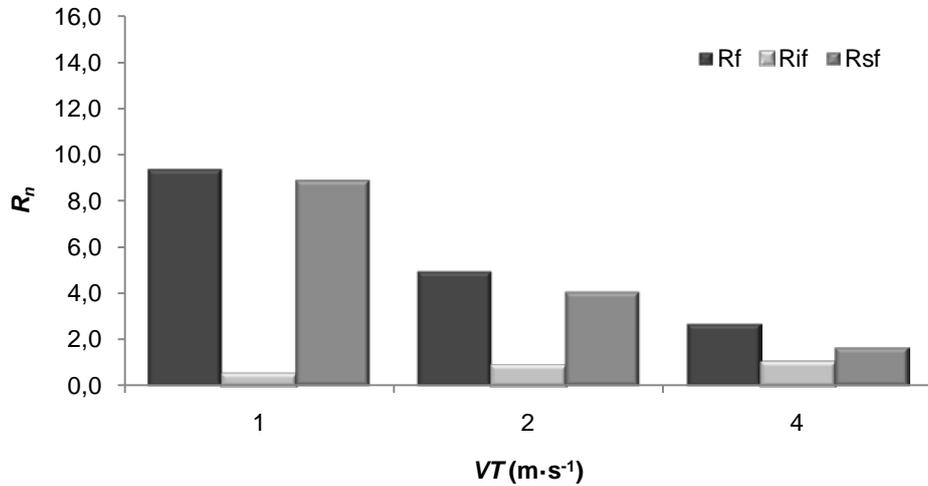


Figura 6. 11. Dependencia de las resistencias normalizadas,  $R_n$  ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ;  $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$  y  $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una  $\Delta P$  de 0,3 bar y  $VT$  de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

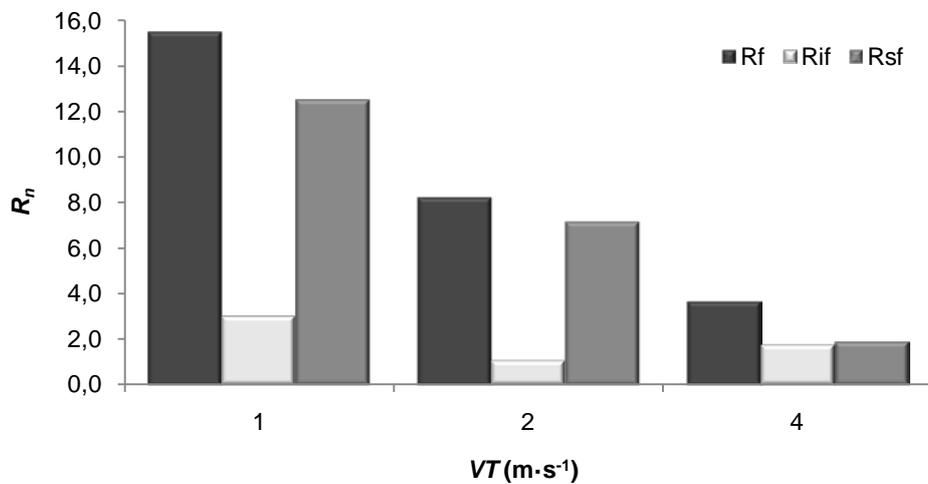


Figura 6. 12. Dependencia de las resistencias normalizadas,  $R_n$  ( $R_f \cdot R_m^{-1}$ ;  $R_{sf} \cdot R_m^{-1}$  y  $R_{if} \cdot R_m^{-1}$ ) a una  $\Delta P$  de 0,5 bar y  $VT$  de 4 m/s, 2 m/s y 1 m/s

El aumento de  $R_f$ , con la disminución de  $VT$ , está principalmente afectado por un aumento de  $R_{sf}$ . Como se mencionó anteriormente, a presión constante la disminución de  $VT$  provoca una significativa disminución del efecto de la fuerza de

arrastre en las partículas de mayor tamaño las que, debida a la acción de la fuerza impulsora, son arrastradas hacia la superficie de la membrana aumentando con esto  $R_{sf}$ .

Vyas et al. (2000b), al estudiar el efecto de la  $VT$  en la  $MF$  de una suspensión de lactoalbúmina en membranas tubulares de alúmina, determinaron que el tamaño de las partículas presentes en la torta disminuye al aumentar la  $VT$ . Como se explicó anteriormente, esto es probable que se produzca por el aumento del efecto de la fuerza de arrastre sobre las partículas de mayor tamaño por el aumento de la  $VT$ , mientras que a una  $\Delta P$  constante el efecto de la fuerza de impulsión será mayor en las partículas más pequeñas, llevando preferentemente estas partículas hacia la superficie de la membrana.

Como ya se ha dicho, la acción de las fuerzas es un proceso dinámico. Si bien se hace más patente en la primera fase del proceso de  $MF$ , la segunda etapa es considerada por la mayoría de los autores como una fase cuasi estacionaria (o pseudo-estacionaria). Esto es debido a que si bien a nivel macro se aparenta un equilibrio entre las fuerzas, a una escala más pequeña es un poco diferente. No debemos olvidar que a  $VT$  constante, la fuerza de impulsión hacia la membrana producida por la  $\Delta P$  aplicada es mayor en las partículas más pequeñas, por lo que durante el estado estacionario siempre hay una lenta, pero constante deposición de pequeñas partículas sobre las intersecciones de la torta formada lo que hace que la  $R_f$  aumente con el tiempo, aumentando también la selectividad de la membrana.

#### **6.4. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LAS VARIABLES ESTUDIADAS**

A partir de los datos obtenidos para los factores  $\Delta P$  (0,15; 0,30; y 0,50 bar) y  $VT$  (1, 2 y 4  $m \cdot s^{-1}$ ) se analizó las variables respuestas  $J$  (en estado estacionario),  $R_f$ ,  $R_{if}$  y  $R_{sf}$ , utilizando un diseño factorial multinivel (2 factores, uno a cuatro niveles y otro a tres niveles, y tres variables respuestas). A partir de los modelos obtenidos para cada variable respuesta se realizó un análisis de optimización de

éstas. Se utilizó el software Statgraphics Centurion XV, Versión 15.2.06 (StatPoint Technologies Inc., USA) para realizar los respectivos análisis.

#### 6.4.1. Efecto de los factores sobre la densidad de flujo de permeado ( $J$ )

La Fig. (6.13) muestra el diagrama de Pareto para  $J$ , con cada uno de los efectos estandarizados y ordenados en orden decreciente de magnitud. La longitud de la barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual es el efecto estimado dividido entre su error estándar. La línea continua vertical establece un límite y señala, en las variables que se extienden más allá de ésta, un efecto estadísticamente significativo (con un nivel del 95% de confianza) en la variable respuesta estudiada ( $J$  en este caso).

En la gráfica podemos observar que tanto la  $VT$  como  $\Delta P$  tienen un efecto estadísticamente significativo (Valor-P < 0,05) en la variable  $J$ , lo que se confirma al observar los resultados obtenidos en el análisis de varianza presentado en la Tabla (6.1).

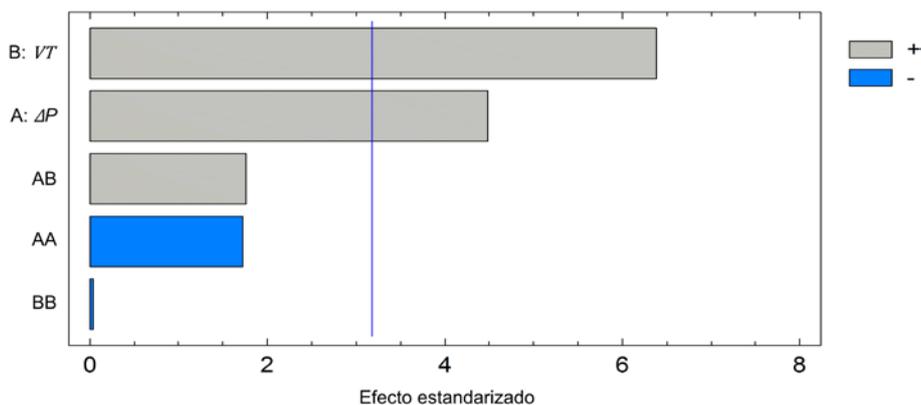


Figura 6. 13. Diagrama de Pareto estandarizado para  $J$

Tabla 6. 1. Análisis de varianza para  $J$ 

| Fuente            | Suma de cuadrados | Gl | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: DP             | 432,7480          | 1  | 432,7480       | 20,10   | 0,0207  |
| B: VT             | 877,2840          | 1  | 877,2840       | 40,75   | 0,0078  |
| AA                | 63,8413           | 1  | 63,8413        | 2,97    | 0,1835  |
| AB                | 66,2413           | 1  | 66,2413        | 3,08    | 0,1777  |
| BB                | 0,0332            | 1  | 0,0332         | 0,00    | 0,9711  |
| Error total       | 64,5813           | 3  | 21,5271        |         |         |
| Total (Corregido) | 1449,9000         | 8  |                |         |         |

Ambos factores ( $VT$  y  $\Delta P$ ) muestran un efecto, individual, positivo en la variable respuesta, es decir que un incremento en la fuerza de impulsión o en la velocidad tangencial provoca un aumento de la densidad de flujo de permeado a través de la membrana, dentro de los intervalos ensayados.

En la gráfica presentada en la Fig. (6.14) podemos observar valores estimados de  $J$  como función de cada factor experimental. Cada factor de interés se varía de su nivel más bajo a su nivel más alto, mientras que los demás factores se mantienen constantes en sus valores centrales. A través de esta figura podemos observar el efecto en la variable respuesta ( $J$ ) que tiene cada factor en forma individual, lo que se corresponde con el efecto positivo señalado anteriormente, esto es un aumento de  $J$  a través de un incremento en  $VT$  o  $\Delta P$ . Las interacciones cuadráticas ( $\Delta P^2$  y  $VT^2$ ) no presentaron un efecto estadísticamente significativo, sin embargo su análisis resulta importante en vista de una estimación del comportamiento de la variable respuesta. A través del análisis de varianza y del gráfico de efectos estandarizados podemos deducir que la interacción cuadrática  $\Delta P^2$  tiene un efecto estadísticamente no significativo pero importante desde el punto de vista estimativo sobre la variable  $J$ . Este efecto es negativo, es decir esta interacción produce una disminución en la variable respuesta, lo que queda de manifiesto en la gráfica de efectos principales donde, para valores altos de  $\Delta P$ , la densidad de flujo de permeado ya no se incrementa por efecto de esta variable. La interacción cuadrática  $VT^2$  no presenta un efecto estadísticamente significativo (Tabla 6.1), ni tampoco es importante para una estimación obteniendo un Valor-P > 0,95 (nivel de confianza menor a un 5%), lo

que se traduce como una baja incidencia en los efectos estandarizados (Fig. 6.15) y casi ningún efecto en  $J$  (Fig. 6.14).

La interacción  $VT \cdot \Delta P$  presenta un efecto positivo sobre  $J$  (Fig. 6.13). Si bien su Valor-P es  $> 0,05$  (no presenta un efecto estadísticamente significativo), presenta un nivel de confianza mayor a un 80%. La Fig. (6.16) presenta la gráfica de interacción. Esta gráfica muestra los valores estimados de  $J$  (eje de las ordenadas) en función de pares de factores. En cada gráfica, se varía un factor de su nivel bajo a su nivel alto (eje de las abscisas). En una línea, el segundo factor se mantiene en su nivel bajo. En la otra línea, el segundo factor se mantiene a su nivel alto. A través de esta gráfica se puede observar que la tasa de variación de  $J$  por la variación de  $VT$  a una baja presión, no es la misma que a una presión más alta, siendo mayor en esta última y denotando con esto la interacción entre los factores en estudio. Esto revela que el efecto de la fuerza impulsora se ve favorecido con velocidades tangenciales altas, probablemente por la consecuencia que ésta tiene sobre el ensuciamiento de la membrana, limitando el aumento de la resistencia al flujo.

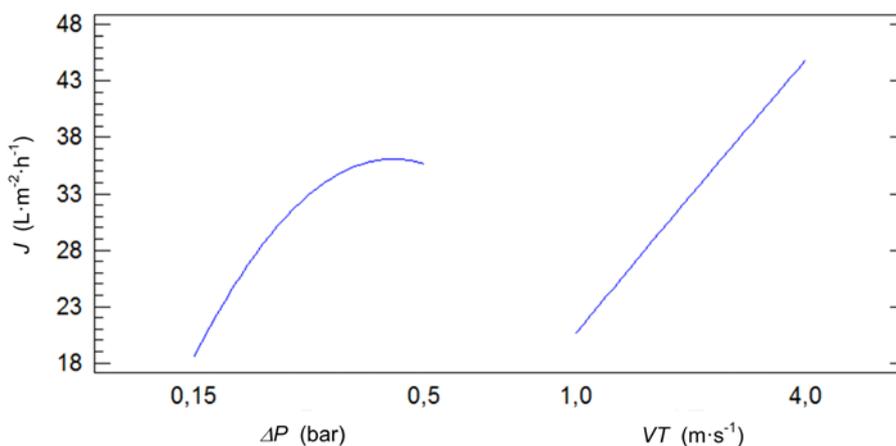


Figura 6. 14. Gráfica de efectos principales para  $J$

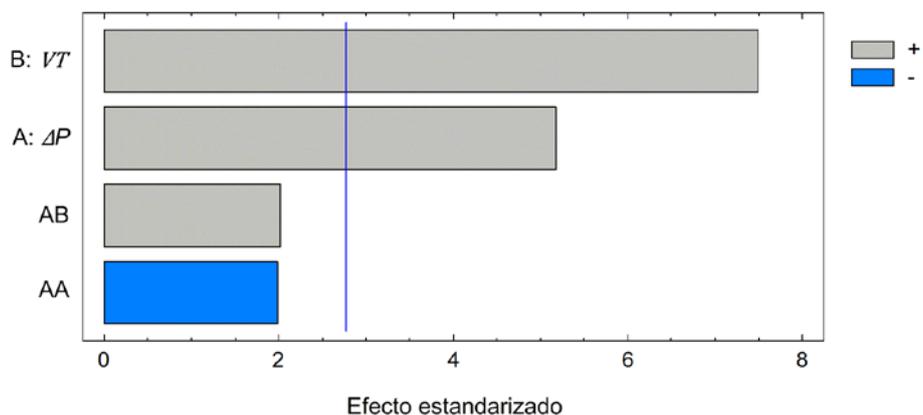


Figura 6. 15. Diagrama de Pareto estandarizado para J. Efectos considerados en el modelo

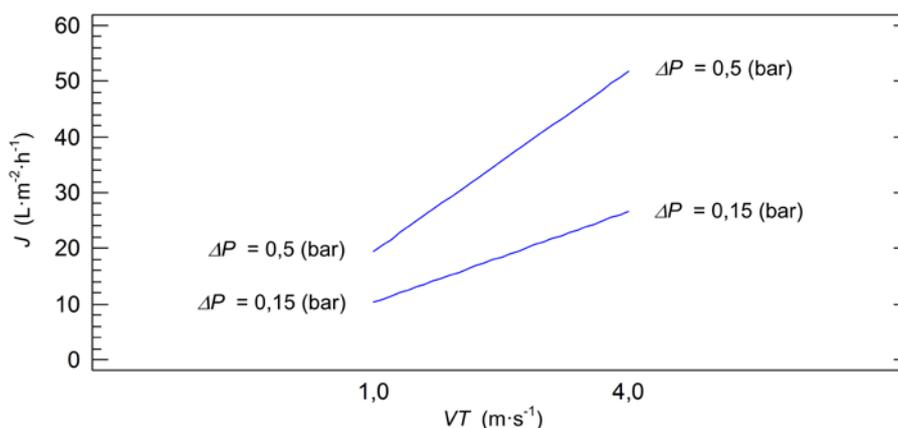


Figura 6. 16. Gráfica de interacción para J

El modelo de regresión ajustado para los datos fue el siguiente:

$$J = -10,9 + 137,9 \cdot \Delta P + 3,1 \cdot VT - 189,0 \cdot \Delta P^2 + 15,2 \cdot \Delta P \cdot VT \quad (6.2)$$

En el modelo se ha excluido la interacción cuadrática  $VT^2$ , desestimando su efecto debido a que no afecta de manera importante al coeficiente de determinación del ajuste, generando una variación en  $R^2$  de -0.0014%. El valor de

$R^2$  obtenido indica que el modelo ajustado (asociado a las variables explicativas incluidas) explica el 95,5% de la variabilidad en  $J$ .

La superficie de respuesta estimada para  $J$  (Fig. 6.17) muestra claramente el efecto de los factores en la variable respuesta. Así, en el intervalo analizado, la  $\Delta P$  produce un aumento en  $J$ , efecto que es más pronunciado a  $VT$  más altas (interacción  $VT \cdot \Delta P$ ), siendo ambos factores significativos en la respuesta. En la Fig. (6.18) se muestra los contornos para  $J$  en función de  $\Delta P$  y  $VT$ . Cada línea de contorno representa combinaciones de  $\Delta P$  y  $VT$  las cuales dan el valor seleccionado de  $J$ . Se observa que los mayores valores de  $J$  (zona de color amarillo) están asociados a valores de  $\Delta P$  medios a altos (aproximadamente entre 0,35 a 0,50 bar) y  $VT$  cercanas a los 4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Siendo el valor óptimo a la máxima  $\Delta P$  y  $VT$  (0,5 bar y 4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente).

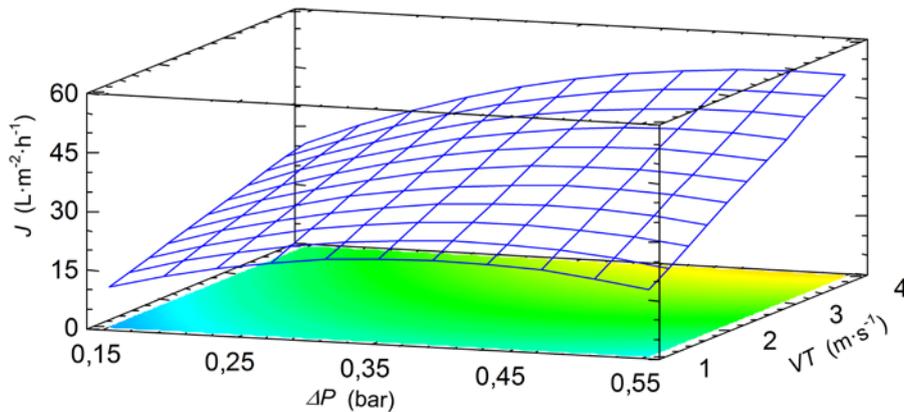


Figura 6. 17. Superficie de respuesta estimada para  $J$

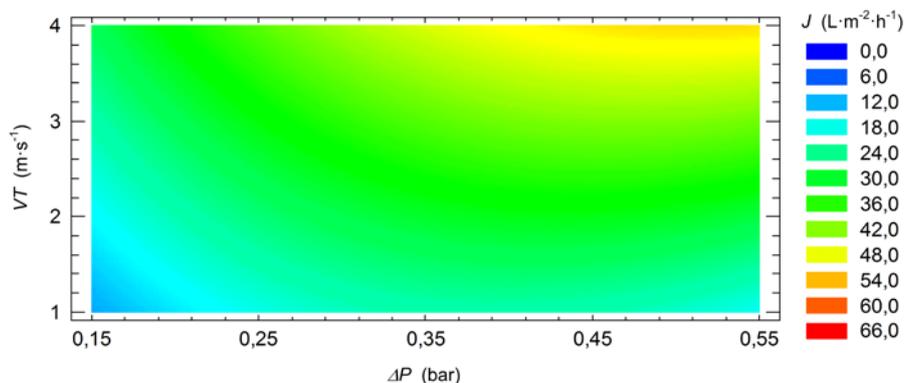


Figura 6. 18. Contorno de la superficie de respuesta estimada para J

#### 6.4.2. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ )

La tabla (6.2) presenta el análisis de varianza realizado a los factores e interacciones de éstos en  $R_f$ , mostrando que tanto la  $\Delta P$  como la VT tienen un efecto estadísticamente significativo en la variable respuesta (Valor-P < 0,05). A través del diagrama de los efectos estandarizados para  $R_f$  (Fig. 6.19) se observa que VT tiene un efecto negativo en  $R_f$ , mientras que  $\Delta P$  genera una respuesta positiva en la variable respuesta. Así mientras un aumento en VT produce una disminución en la resistencia por ensuciamiento, el incremento de  $\Delta P$  genera una respuesta proporcional directa en  $R_f$ .

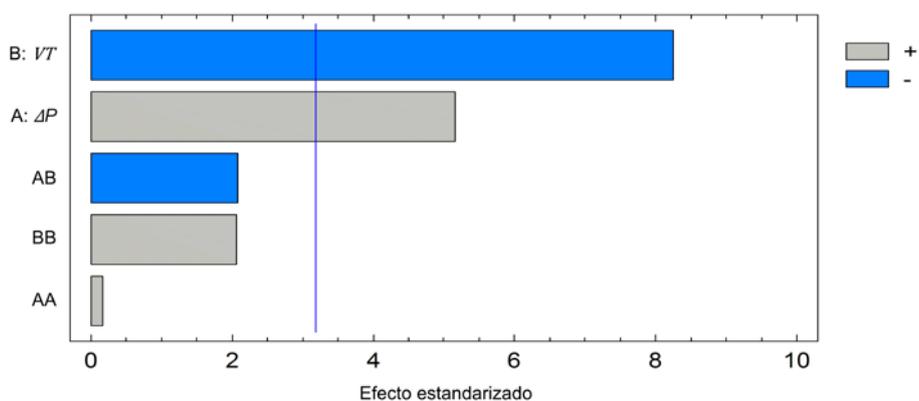


Figura 6. 19. Diagrama de Pareto estandarizado para  $R_f$

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

Tabla 6. 2. Análisis de varianza para  $R_f$

| Fuente            | Suma de cuadrados | Gl | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: $\Delta P$     | 4,6344E+24        | 1  | 4,6344E+24     | 26,65   | 0,0141  |
| B: VT             | 1,1834E+25        | 1  | 1,1834E+25     | 68,06   | 0,0037  |
| AA                | 4,8075E+21        | 1  | 4,8075E+21     | 0,03    | 0,8785  |
| AB                | 7,4777E+23        | 1  | 7,4777E+23     | 4,30    | 0,1298  |
| BB                | 7,4189E+23        | 1  | 7,4189E+23     | 4,27    | 0,1308  |
| Error total       | 5,2164E+23        | 3  | 1,7388E+23     |         |         |
| Total (Corregido) | 1,8151E+25        | 8  |                |         |         |

Lo anterior puede ser visualizado con mayor claridad en la gráfica de efectos principales (Fig. 6.20), donde además podemos observar la respuesta lineal que produce  $\Delta P$  en  $R_f$ , desestimando completamente, para el intervalo ensayado, el efecto cuadrático del mismo factor ( $\Delta P^2$ ) (Fig. 6.21). Sin embargo VT produce una respuesta lineal en  $R_f$  sólo en cierto intervalo, observándose para los valores de velocidad tangencial más altos el efecto cuadrático de la variable ( $VT^2$ ), lo que se manifiesta como una tasa de variación menor de  $R_f$ .

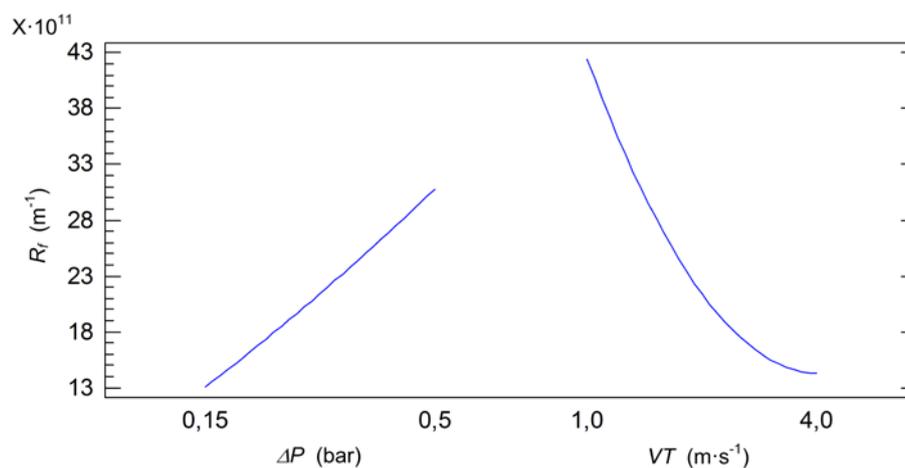


Figura 6. 20. Gráfica de efectos principales para  $R_f$

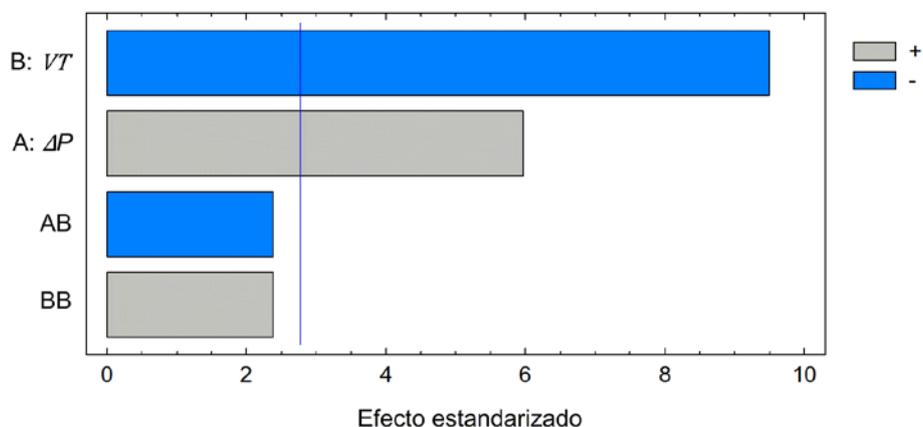


Figura 6. 21. Diagrama de Pareto estandarizado para  $R_f$ . Efectos considerados en el modelo

Para  $R_f$  la interacción  $VT \cdot \Delta P$  no es estadísticamente significativa, sin embargo su nivel de confianza se calcula en torno al 87%, lo que puede ser importante en la estimación. La interacción de estos factores resulta en un efecto negativo sobre la variable respuesta, esto es debido a que una mayor  $VT$  produce una menor  $R_f$ , mientras que la tasa de variación debida a la  $\Delta P$  aplicada es menor a altas velocidades tangenciales (Fig. 6.22).

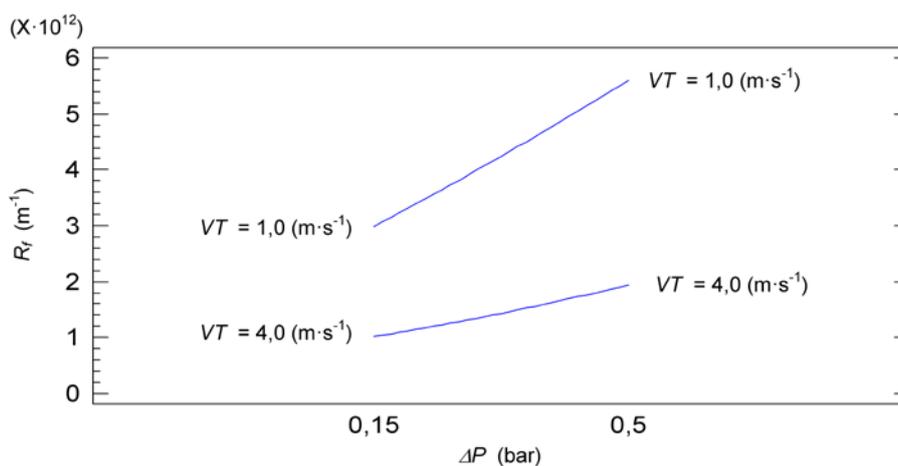


Figura 6. 22. Gráfica de interacción para  $R_f$

## VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

Los datos correspondientes a la respuesta producida en  $R_f$  debida a los factores en estudio fueron ajustados al siguiente modelo:

$$R_f = 3,5 \cdot 10^{12} + 9,1 \cdot 10^{12} \cdot \Delta P - 2,0 \cdot 10^{12} \cdot VT - 1,6 \cdot \Delta P \cdot VT + 3,1 \cdot VT^2 \quad (6.3)$$

El valor de  $R^2$  obtenido para el modelo ajustado explica el 97,1% de la variabilidad en  $R_f$ . En el modelo se ha excluido la interacción  $\Delta P^2$  lo que produjo una variación en  $R^2$  de -0.027%.

La superficie de respuesta estimada (Fig. 6.23) muestra el efecto de  $\Delta P$  y  $VT$  en el ensuciamiento de la membrana. Una alta presión o una baja  $VT$  producen un mayor ensuciamiento de la membrana, mientras que la combinación de una baja  $VT$  con una alta  $\Delta P$  incrementan aún más el ensuciamiento. Esto se debe probablemente a que a una baja velocidad tangencial la mayor parte de las partículas presentes no alcanzan a ser arrastradas fuera de la membrana, mientras que una alta fuerza impulsora suma su efecto llevándolas hacia la superficie de ésta.

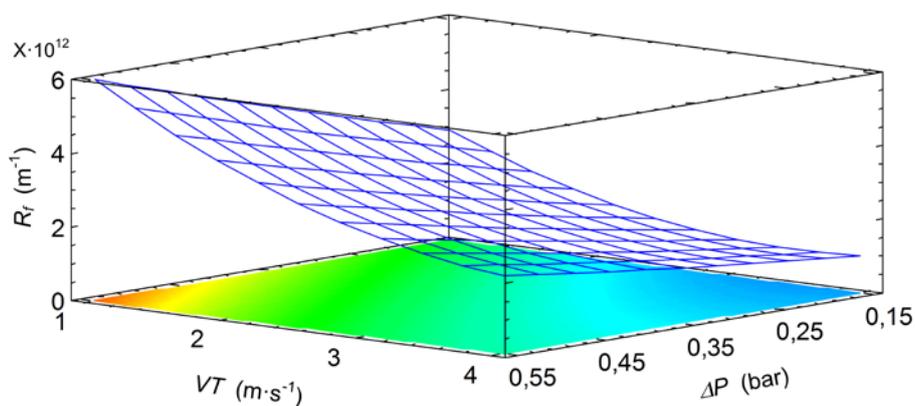


Figura 6. 23. Superficie de respuesta para  $R_f$

La Fig. (6.24) muestra los contornos para  $R_f$  en función de  $\Delta P$  y  $VT$ . Esta imagen muestra que los mayores valores de la variable respuesta (zona de color anaranjado) se obtienen para altas  $\Delta P$  y baja velocidad tangencial, mientras que

los valores más bajos están asociados a bajas  $\Delta P$  y altas  $VT$ . Por lo tanto, el valor óptimo que minimiza  $R_f$  se obtiene a una alta velocidad tangencial y una baja  $\Delta P$ , siendo estos de 0,15 bar y 3,6 m·s<sup>-1</sup>, respectivamente.

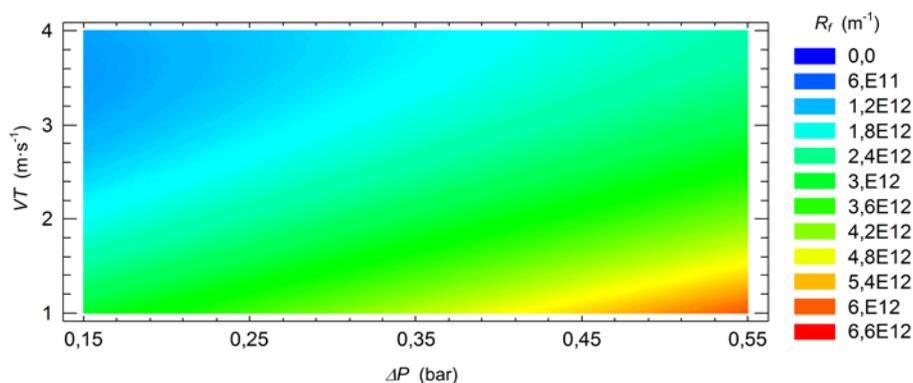


Figura 6. 24. Contorno de la superficie de respuesta estimada para  $R_f$

### 6.4.3. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ )

En el diagrama de Pareto estandarizado (Fig. 6.25) se observa que aparentemente ningún efecto principal ni interacción resulta estadísticamente significativo, aunque el factor  $\Delta P$  parece acercarse a los niveles de significancia (Valor-P  $\approx$  0,0534).

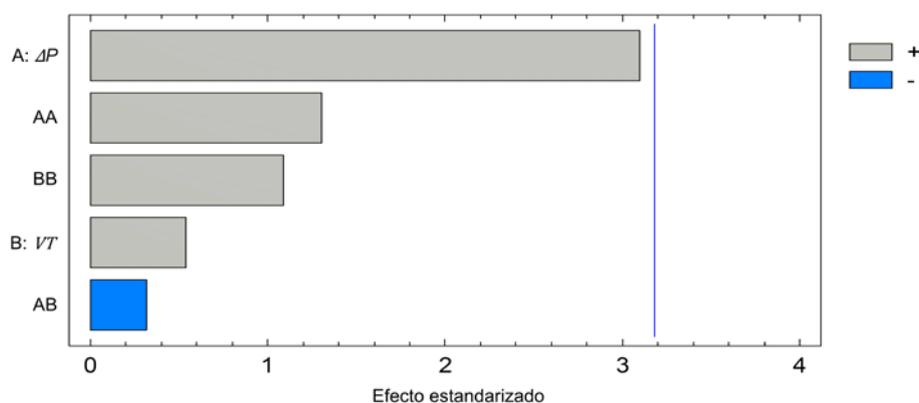


Figura 6. 25. Diagrama de Pareto estandarizado para  $R_{if}$

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

Como el cuadrado medio de la interacción  $\Delta P \cdot VT$  es sensiblemente inferior a la de los demás efectos se ha excluido del análisis (asumiendo que el efecto es nulo), acumulando la suma de cuadrados correspondiente en la suma de cuadrados residuales, aumentando con esto la potencia del test (Romero Villafranca and Zúnica Ramajo, 2005). La Tabla (6.3) muestra el análisis de varianza para  $R_{if}$ , considerando la exclusión anterior, en la que se puede observar que  $\Delta P$  presenta un efecto estadísticamente significativo (Fig. 6.26), siendo la principal responsable en el ensuciamiento interno de la membrana.

Tabla 6. 3. Análisis de varianza para  $R_{if}$

| Fuente            | Suma de cuadrados | GI | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: $\Delta P$     | 3,9746E+23        | 1  | 3,9746E+23     | 12,94   | 0,0228  |
| B: VT             | 1,2275E+22        | 1  | 1,2275E+22     | 0,40    | 0,5616  |
| AA                | 6,7605E+22        | 1  | 6,7605E+22     | 2,20    | 0,2120  |
| BB                | 4,7000E+22        | 1  | 4,7000E+22     | 1,53    | 0,2837  |
| Error total       | 1,2284E+23        | 4  | 3,0710E+22     |         |         |
| Total (Corregido) | 6,8909E+23        | 8  |                |         |         |

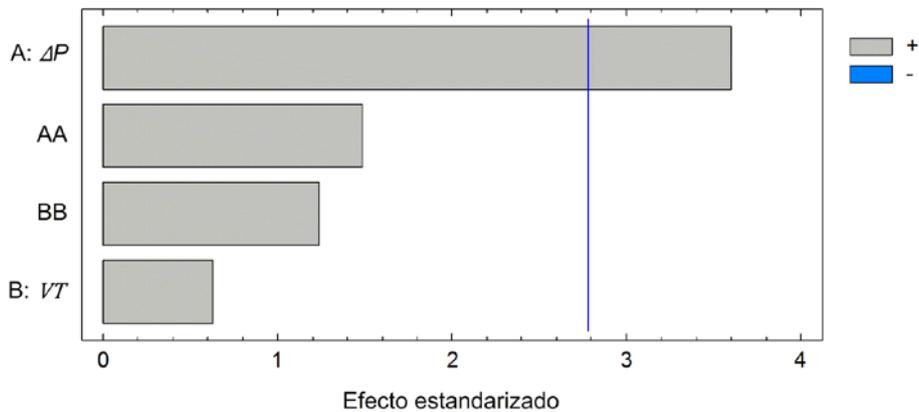


Figura 6. 26. Diagrama de Pareto estandarizado para  $R_{if}$ . Efectos considerados en el modelo

La gráfica de efectos principales (Fig. 6.27) muestra una clara consecuencia de la acción de  $\Delta P$  sobre  $R_{if}$ , aumentando esta última con el aumento de la diferencia de presión, observándose además el efecto cuadrático

de este factor a las presiones más bajas. La respuesta de  $R_{if}$  respecto a  $VT$  está principalmente dominada por el comportamiento cuadrático de esta última. Un comportamiento similar fue descrito por Vyas, siendo atribuido a las características dinámicas del estado estacionario donde se manifestaría una clasificación de las partículas por su tamaño por efecto de  $VT$ .

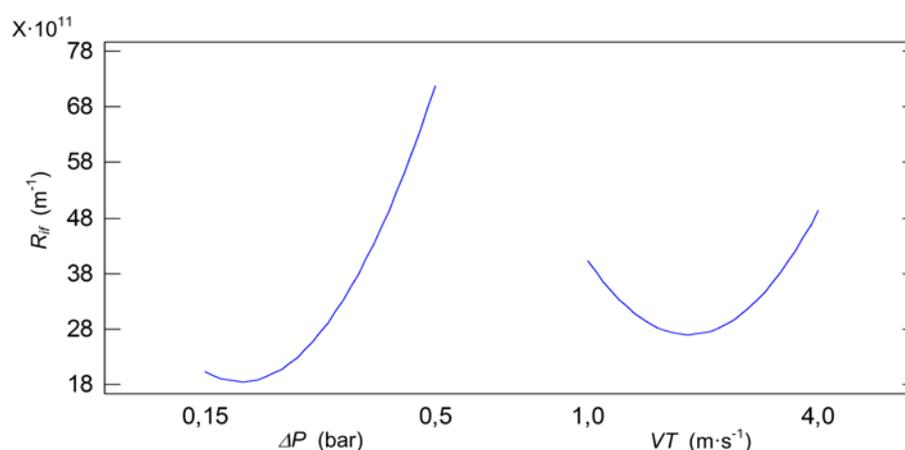


Figura 6. 27. Gráfica de efectos principales para  $R_{if}$

El modelo de regresión ajustado para los datos fue el siguiente:

$$R_{if} = 8,6 \cdot 10^{11} - 2,5 \cdot 10^{12} \cdot \Delta P - 3,6 \cdot 10^{11} \cdot VT + 6,1 \cdot \Delta P^2 + 7,8 \cdot VT^2 \quad (6.4)$$

En el modelo se ha excluido la interacción  $\Delta P \cdot VT$  lo que produjo una variación en  $R^2$  de -0. 7%. El valor de  $R^2$  obtenido para el modelo ajustado explica el 82,2% de la variabilidad en  $R_{if}$ .

La superficie de respuesta estimada (Fig. 6.27) muestra el efecto de  $\Delta P$  y  $VT$  en el ensuciamiento interno de la membrana. Un mayor valor para  $R_{if}$  se observa a las  $\Delta P$  más altas. El contorno de la superficie de respuesta estimada (Fig. 6.28) muestra que el menor ensuciamiento interno de la membrana (zona de color azul cielo intenso) está comprendida para valores de  $\Delta P$  entre 0,15 y 0,25 bar y  $VT$  entre 2 a 3  $m \cdot s^{-1}$ , aproximadamente. La optimización de la superficie,

minimizando  $R_{if}$ , nos establece que el mínimo valor en la variable respuesta se obtiene para una  $\Delta P \approx 0,2$  bar y una  $VT \approx 2,3$  m·s<sup>-1</sup>.

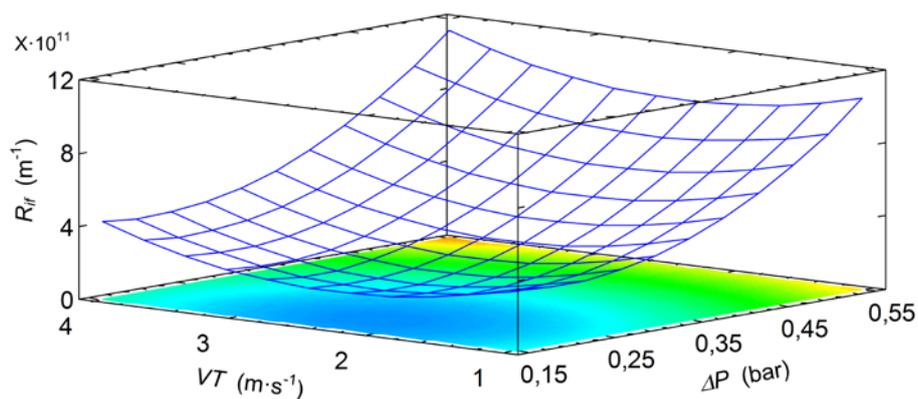


Figura 6. 28. Superficie de respuesta estimada para  $R_{if}$

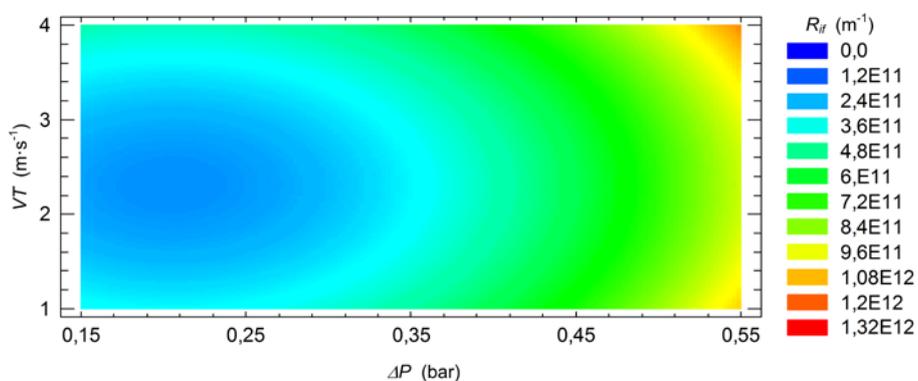


Figura 6. 29. Contorno de la superficie de respuesta estimada para  $R_{if}$

#### 6.4.4. Efecto de los factores sobre la resistencia por ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ )

El análisis del efecto sobre el ensuciamiento superficial de la membrana ( $R_{sf}$ ) de los factores en estudio muestra, a través del diagrama de Pareto estandarizado (Fig. 6.30), que en principio uno de los factores ( $VT$ ) tendría un

efecto estadísticamente significativo. Sin embargo  $\Delta P$ , el segundo efecto en importancia de magnitud, presenta un Valor-P $\approx$ 0,077, muy cercano a la significancia estadística. Para aumentar la potencia del test y discernir con mayor exactitud la significancia de la variable en cuestión, se procedió tal como lo explicado anteriormente, excluyendo en este caso del análisis la interacción cuadrática  $\Delta P^2$ , ya que al presentar un cuadrado medio apreciablemente inferior a los demás factores se puede asumir un efecto prácticamente nulo en la respuesta.

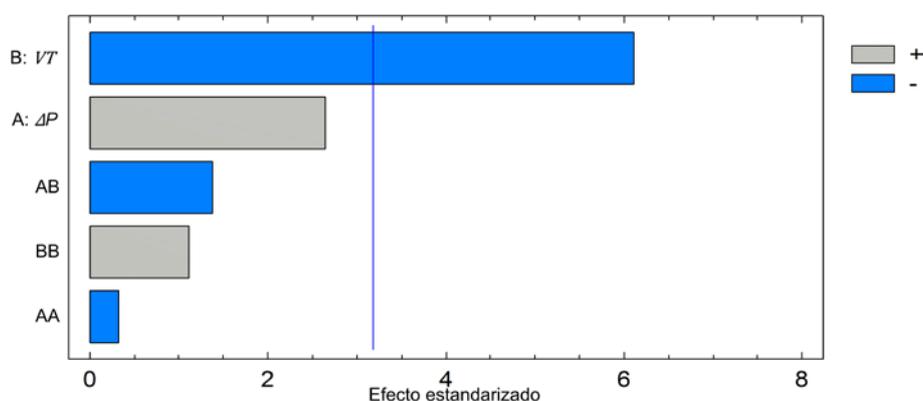


Figura 6. 30. Diagrama de Pareto estandarizada para  $R_{sf}$

El resultado del análisis de varianza bajo las nuevas condiciones se muestra en la Tabla (6.4). Se puede observar que tanto  $\Delta P$  como  $VT$  resultan ser variables estadísticamente significativas, mientras que las interacciones  $\Delta P \cdot VT$  y  $VT^2$ , sin ser significativas, presentan una interacción con un nivel de confianza aproximado del 80,8% y 72,4%, respectivamente (Fig. 6.31). Por lo tanto resulta razonable el análisis de su naturaleza y su consideración en las estimaciones ulteriores.

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

Tabla 6. 4. Análisis de varianza para  $R_{sf}$

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: $\Delta P$     | 2,3279E+24        | 1  | 2,3279E+24     | 8,89    | 0,0407  |
| B: VT             | 1,2582E+25        | 1  | 1,2582E+25     | 48,05   | 0,0023  |
| AB                | 6,4219E+23        | 1  | 6,4219E+23     | 2,45    | 0,1924  |
| BB                | 4,1543E+23        | 1  | 4,1543E+23     | 1,59    | 0,2763  |
| Error total       | 1,0475E+24        | 4  | 2,6187E+23     |         |         |
| Total (Corregido) | 1,6700E+25        | 8  | 2,0875E+24     |         |         |

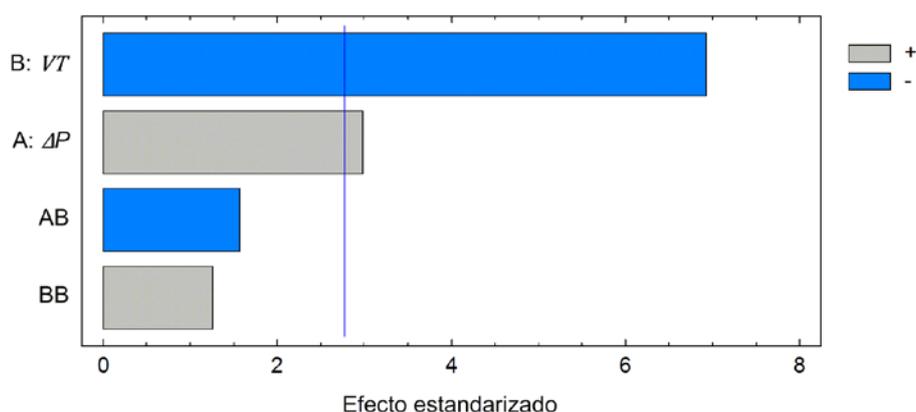


Figura 6. 31. Diagrama de Pareto estandarizado para  $R_{sf}$ . Efectos considerados en el modelo

A través del análisis de los efectos principales sobre el ensuciamiento superficial (Fig. 6.32) podemos deducir que  $\Delta P$  afecta positivamente  $R_{sf}$ , aumentando el ensuciamiento superficial de la membrana al aumentar la diferencia de presión aplicada. Esto guarda una directa relación con el efecto que tiene la fuerza impulsora con el arrastre de las partículas hacia la superficie de la membrana. A  $\Delta P$  mayores, de acuerdo a la Ley de Darcy, mayor es la densidad de flujo de permeado, lo que provocaría un mayor arrastre de partículas hacia la cercanía de la membrana, quedando retenidas en su superficie cuando no logran pasar a través de esta.

En contraposición a esto, una alta velocidad tangencial produciría el arrastre de las partículas, siendo su efecto proporcional a la VT aplicada, logrando con esto una disminución del ensuciamiento superficial. La tasa de disminución de

la  $R_{sf}$  sería mayor en las primeras fases de incremento de  $VT$  y empezaría a disminuir sobre ciertos valores ya sea por la cantidad y/o tamaño de las partículas presentes. Lo anterior puede ser apreciado en la Fig. (6.32) para el factor  $VT$ , que muestra la disminución de  $R_{sf}$  con el aumento de  $VT$ , y la ligera pero apreciable disminución de la tasa de variación ( $R_{sf} / VT$ ) para las velocidades más altas (Fig. 6.33).

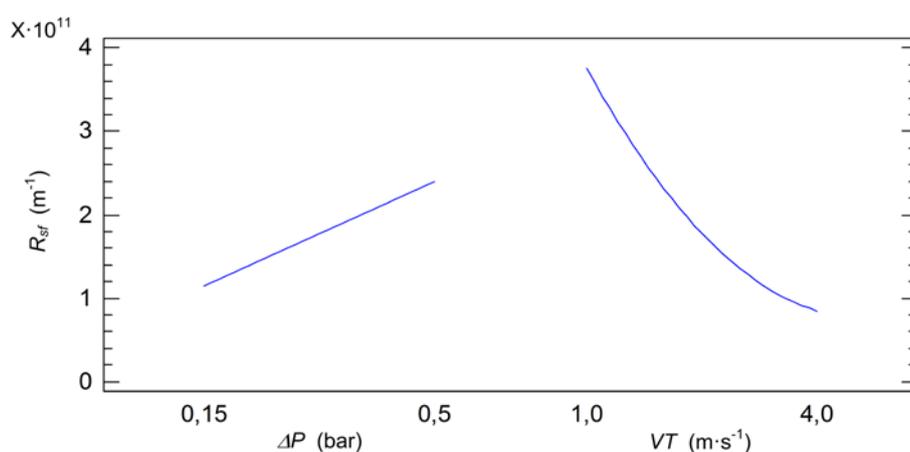


Figura 6. 32. Gráfica de efectos principales para  $R_{sf}$

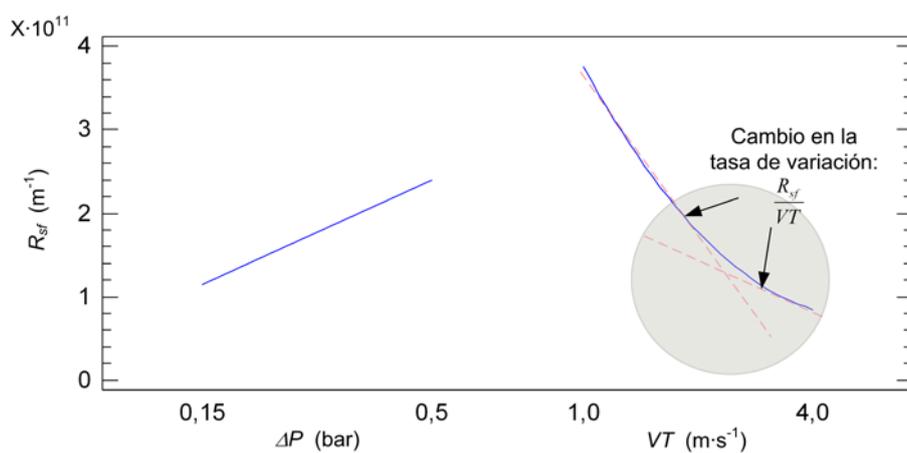


Figura 6. 33. Detalle de la tasa de variación de  $R_{sf}$  por  $VT$

La interacción  $\Delta P \cdot VT$  puede apreciarse a través de la Fig. (6.34). La gráfica nos muestra que el efecto de  $\Delta P$  en  $R_{sf}$  no es el mismo a una baja  $VT$  que a una alta. Hay un mayor efecto de la fuerza impulsora en la resistencia por ensuciamiento superficial a una baja velocidad tangencial que a una mayor. Esto se debe a la interacción producida por los efectos individuales. Tal como se comentó anteriormente una baja velocidad arrastra una menor cantidad de partícula fuera de la superficie de la membrana, por lo tanto la aplicación de una mayor diferencia de presión, aumentando en las primeras fases la densidad de flujo de permeado, produce un arrastre de una también mayor cantidad de partículas hacia la superficie generando su deposición y aumentando con esto la resistencia al flujo. Lo contrario sucede si la  $VT$  es mayor, ya que al arrastrar un mayor número de partículas fuera de la membrana, menor cantidad de éstas pueden ser arrastradas a la superficie por efecto de la  $\Delta P$  aplicada. Gráficamente podemos observar este fenómeno a través de las pendientes de las rectas que representan el efecto de la diferencia de presión a las dos velocidades extremas. La pendiente es mayor a la velocidad tangencial mínima.

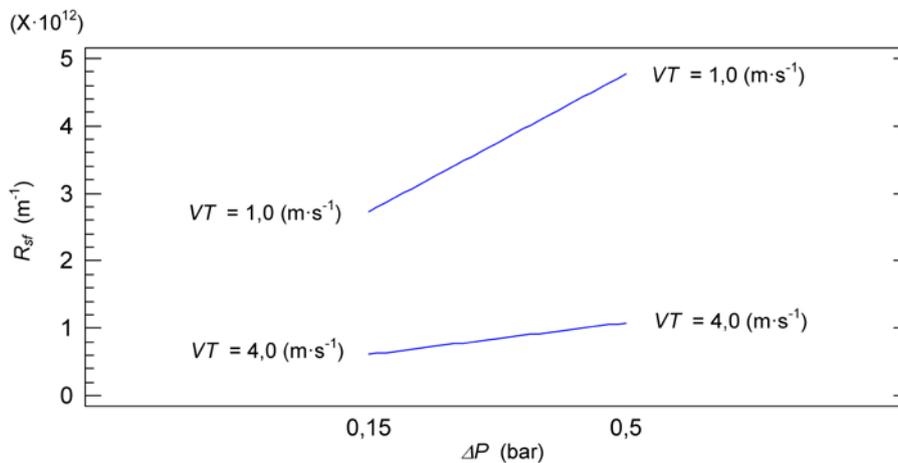


Figura 6. 34. Gráfica de interacción para  $R_{sf}$

El modelo de regresión ajustado para los datos fue el siguiente:

$$R_{sf} = 3,2 \cdot 10^{12} + 7,3 \cdot 10^{12} \cdot \Delta P - 1,6 \cdot 10^{12} \cdot VT - 1,5 \cdot \Delta P \cdot VT + 2,3 \cdot VT^2 \quad (6.5)$$

La exclusión de la interacción  $\Delta P^2$  del modelo produjo una variación en  $R^2$  de -0. 2%. El valor de  $R^2$  obtenido para el modelo ajustado explica el 93,7% de la variabilidad en  $R_{sf}$ .

El efecto en la resistencia superficial, tanto de los factores principales como de sus interacciones, se muestran en la superficie de respuesta estimada (Fig. 6.35). El contorno de la superficie de respuesta estimada se muestra en la Fig (6.36). A través de estas gráficas podemos observar el comportamiento de la respuesta en función de los factores, observándose que un aumento de  $\Delta P$  acompañado de una disminución de  $VT$  provoca el desplazamiento sobre la superficie de respuesta hasta alcanzar el máximo valor de  $R_{sf}$ , mientras que en sentido totalmente opuesto (baja  $\Delta P$  y alta  $VT$ ) generan un menor valor para  $R_{sf}$ . El mínimo valor de la variable respuesta (que es lo que interesa desde el punto de vista de la MF) se puede observar en la Fig (6.36) y corresponde a la zona de coloreada de azul cielo y que se corresponde a valores de  $\Delta P$  bajo 0,35 bar y  $VT$  superiores a 3  $m \cdot s^{-1}$ , aproximadamente. La optimización de la superficie, minimizando  $R_{sf}$ , nos establece que el mínimo valor en la variable respuesta se obtiene para una  $\Delta P \approx 0,15$  bar y una  $VT \approx 4,0$   $m \cdot s^{-1}$ .

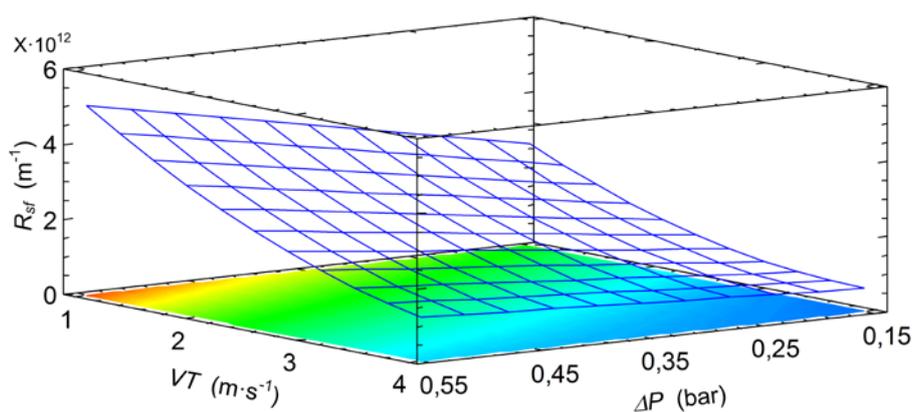


Figura 6. 35. Superficie de respuesta estimada para  $R_{sf}$

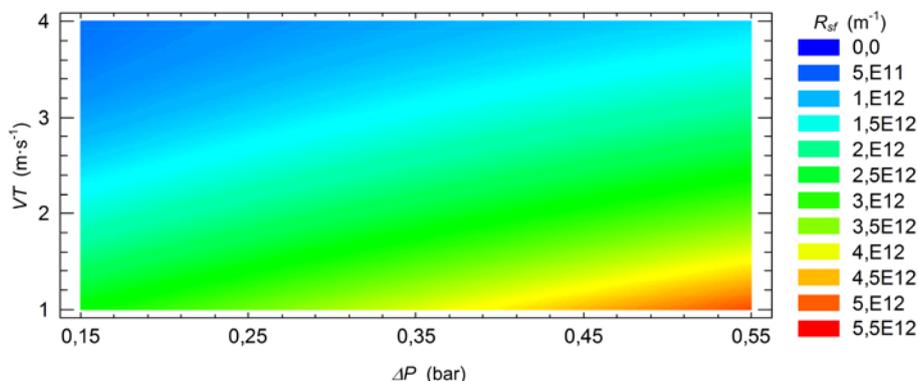


Figura 6. 36. Contorno de la superficie de respuesta estimada para  $R_{sf}$

#### 6.4.5. Optimización de las múltiples respuestas

A través de este procedimiento se determinó la combinación de factores que simultáneamente optimizan las variables respuestas. Una aproximación que se usa de manera común para resolver problemas de diseño multi-respuesta es considerar una función objetivo unificada, esto es, las respuestas individuales son matemáticamente combinadas para generar una función simple. Inicialmente las variables de respuestas individuales son modeladas para crear una superficie de respuesta de un diseño experimental. A cada variable respuesta se le aplica una transformación de tal manera que todas las respuestas se puedan combinar en una sola función. A partir de ahí se varían los niveles de los factores, tal que se puedan cumplir de la mejor manera los óptimos individuales hasta alcanzar un óptimo global (Domínguez Domínguez, 2006).

La optimización se realizó a través del software Statgraphics Centurion XV, Versión 15.2.06 (StatPoint Technologies Inc., USA). Para combinar las respuestas múltiples en un solo factor que pueda ser maximizado, se define inicialmente una función de deseabilidad  $d(y)$  para cada respuesta. El valor respuesta para cada una de ellas va en una escala de 0 a 1, pudiendo ser las respuestas de cada función independientemente maximizada, minimizada o condicionada a un valor objetivo. Para combinar las deseabilidades de “m” respuestas, se crea una sola función compuesta “D” denominada función de

deseabilidad. Si todas las variables respuestas son consideradas igualmente importantes, entonces la función compuesta es la media geométrica de las deseabilidades por separado. Si algunas respuestas son consideradas más importantes que otras, se define un coeficiente de impacto para cada respuesta, siendo el valor más alto (en una escala de 1 a 5) asignado para una respuesta más importante. La composición de la función D será entonces definida como el producto de las deseabilidades por separado después de que cada una es elevada a la potencia basada sobre el coeficiente de impacto. Así entonces la función de deseabilidad D queda definida:

$$D = \{d_1^{I_1} d_2^{I_2} \dots d_m^{I_m}\}^{1/(\sum_{j=1}^m I_j)} \quad (6.6)$$

Analizados los factores y su efecto en las variables respuestas, se realizó una optimización de las múltiples respuestas, considerando para ello las respuestas en la que los factores hubieren tenido un efecto estadísticamente significativo y utilizando los modelos respectivos. Las respuestas optimizadas fueron  $J$ ,  $R_{if}$  y  $R_{sf}$ , teniendo como objetivo maximizar la primera y minimizar las otras dos. La respuesta  $R_f$  no fue considerada en el proceso por ser combinación lineal de las otras dos resistencias ( $R_{if}$  y  $R_{sf}$ ).

La Fig. (6.37) muestra la combinación de factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas. A través de la superficie de respuesta comprobamos que el máximo valor se alcanza para valores de  $VT$  altos y  $\Delta P$  intermedios. La Fig. (6.38) muestra el contorno de la superficie de respuesta, mientras que la zona que optimiza la función D está señalada por tonos anaranjados. La combinación de factores que maximiza la función (región de color anaranjado) son:  $\Delta P = 0,3$  bar y  $VT = 3,7$  m/s. Los valores óptimos esperados para las variables respuestas son:  $J = 41,3$  L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,  $R_{if} = 4,02 \cdot 10^{11}$  m<sup>-1</sup> y  $R_{sf} = 8,99 \cdot 10^{11}$  m<sup>-1</sup>.

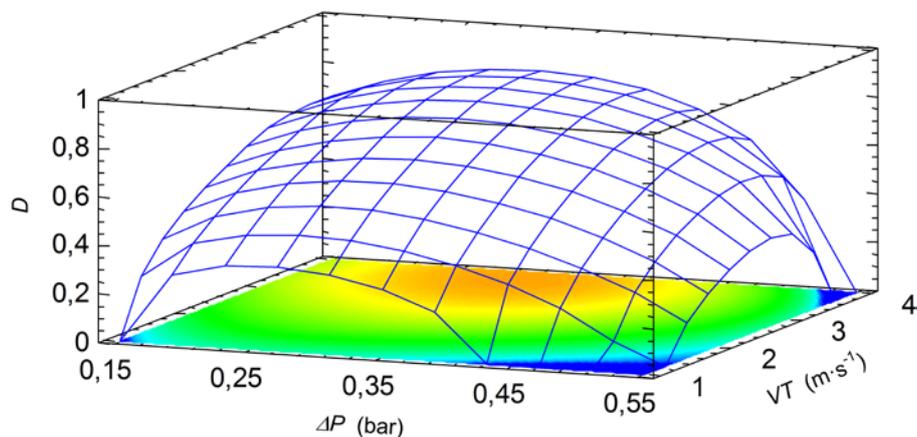


Figura 6. 37. Superficie de respuesta estimada para la optimización de  $D$

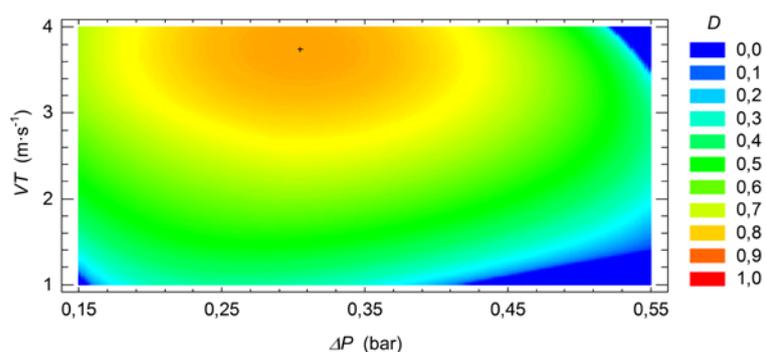


Figura 6. 38. Contorno de la superficie de respuesta estimada para la optimización de  $D$

## 6.5. RETENCIÓN DE PROTEÍNAS

### 6.5.1. Contenido de proteínas en la salmuera residual

La Fig. (6.39) muestra los valores medios de proteínas y sus respectivos intervalos LSD (con un 95% de confianza), para cada una de las salmueras obtenidas para la MF. Los resultados mostraron que el contenido de proteínas fue variable presentando diferencias estadísticamente significativas (Valor-P < 0,001) entre los valores medios de las salmueras estudiadas. El valor promedio general fue de  $490 \pm 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

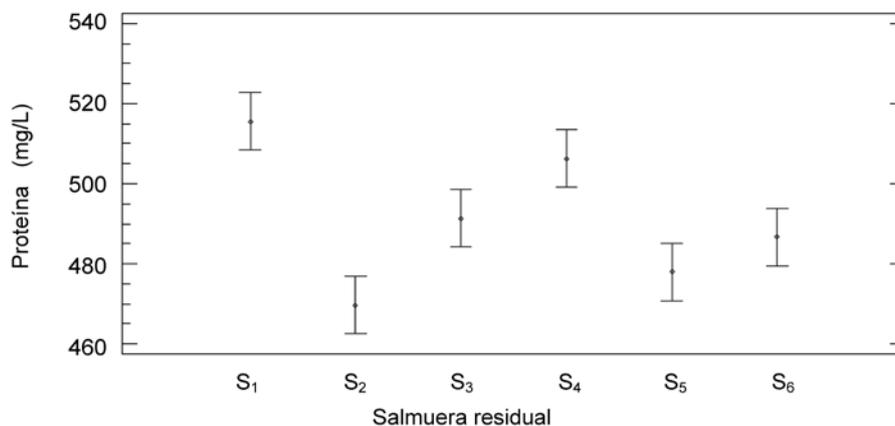


Figura 6. 39. Contenido de proteínas en las salmueras residuales utilizadas en MF

El contenido de nitrógeno total (NT) promedio de todas las salmueras fue de  $450 \pm 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Mientras que la relación entre el nitrógeno proteico ( $N_{\text{proteico}}$ ) y NT, varió entre un 16% a 18% aproximadamente, tal como lo muestra la Fig. (6.40).

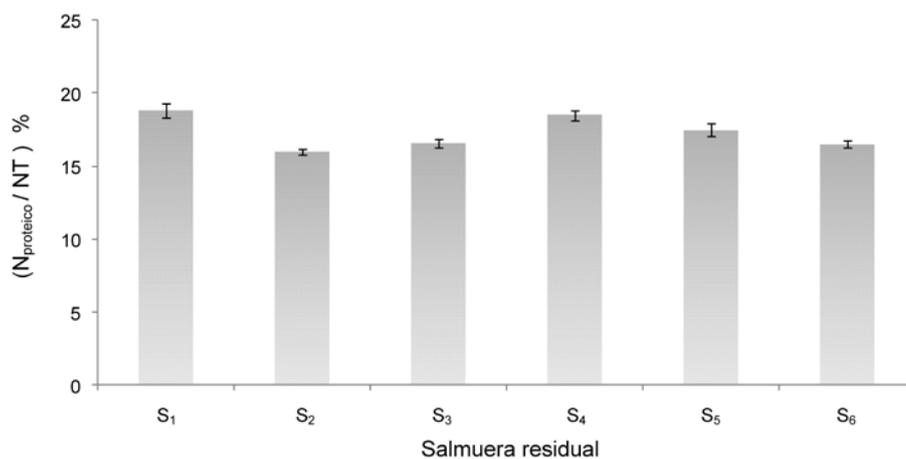


Figura 6. 40. Relación ( $N_{\text{proteico}} / \text{NT}$ ) en salmueras residuales del desalado de bacalao expresado en tanto por ciento

Los valores de nitrógeno total observados en las salmueras utilizadas en los ensayos de MF, fueron significativamente superiores a los observados durante

la caracterización de la salmuera residual ( $293 \pm 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Lo anterior se debe a la propia variabilidad de la materia prima y al proceso de salado previo al que pueda haber sido sometida ya que los lotes utilizados para la caracterización y para las pruebas de MF provenían de diferentes proveedores. Así, en los lotes utilizados durante la caracterización durante el proceso el valor medio del índice de variación de masa ( $IM^c$ ) fue de alrededor de 0,25, mientras que el valor medio del  $IM^c$  durante los procesos de desalado utilizados en los ensayos de MF fue de  $0,35 \pm 0,05$ . Rodríguez (2003) encontró diferencias significativas en los índices de variación de masa, de sal y capacidad de retención de agua del músculo (CRA) al analizar la procedencia de bacalao salado. Las diferencias observadas en las muestras analizadas podrían responder a los pretratamientos a los que han sido sometidas las materias primas durante su transformación, los cuales afectan considerablemente la estructura de la matriz. Los tratamientos de secado posteriores al salado podrían afectar la estructura final del músculo, factor importante que influencia el comportamiento durante el desalado. Adicionalmente, existen factores intrínsecos como la madurez, la alimentación y hábitos de vida entre otros, que influyen considerablemente la calidad de la materia prima, y a la vez su comportamiento durante el salado y posteriormente en el desalado.

#### **6.5.2. Retención de proteínas durante la filtración frontal (FF)**

La FF a través del cartucho de polipropileno bobinado de tamaño de poro de  $10 \mu\text{m}$  permitió un índice de retención de proteínas ( $S_p$ ) promedio de  $0,08 \pm 0,03$ . La Fig. (6.41) muestra los  $S_p$  (eje de las ordenadas) para diferentes filtraciones frontales (eje de las abscisas), mostrando valores variables. Éstos guardan relación con la dispersión encontrada en la distribución del tamaño de partículas en la caracterización de la salmuera de desalado de bacalao, y se explica por la baja homogeneidad de las partículas en suspensión (restos de músculos y tejidos) debida al proceso de desalado y a la variabilidad de la propia materia prima.

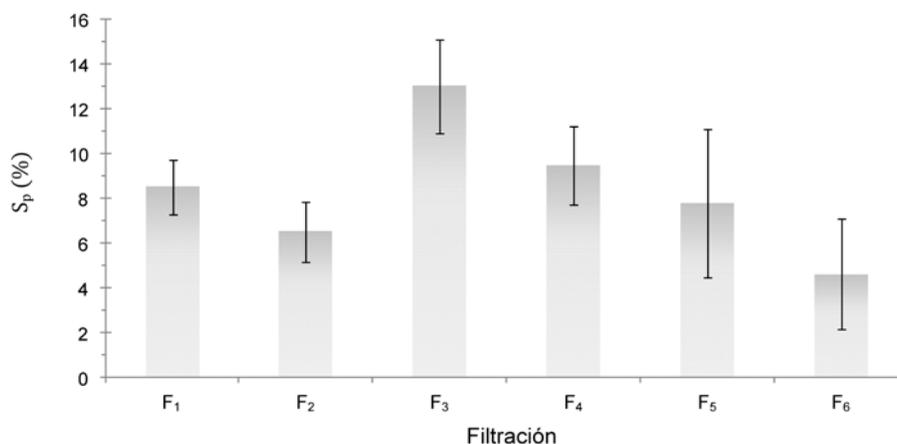


Figura 6. 41. Índice de rechazo de proteínas ( $S_p$ ) en diferentes filtraciones frontales a través de cartucho de polipropileno bobinado de 10  $\mu\text{m}$

### 6.5.3. Retención de proteínas durante la MF

De la Fig. (6.42) a la Fig (6.47) se muestra la variación del contenido de proteínas en las MF realizadas a las diferentes  $\Delta P$ . Para una determinada presión de trabajo se observa el contenido de proteínas en la salmuera que alimenta al equipo (Alimento), la salmuera una vez que ha sido filtrada por el cartucho de polipropileno bobinado de 10  $\mu\text{m}$  (Filtrado) y en los permeados de la membrana de MF obtenidos al inicio y a los 90, 210 y 300 minutos de proceso ( $P_0$ ,  $P_{90}$ ,  $P_{210}$  y  $P_{300}$  respectivamente).

A través de las gráficas se puede observar, para todas las presiones ensayadas, que el contenido de proteína disminuye significativamente respecto a la salmuera alimento inicial. Además se encontraron diferencias significativas (Valor-P < 0,05) en el contenido de proteínas del permeado al inicio del proceso respecto a los demás permeados (90, 210 y 300 minutos).

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

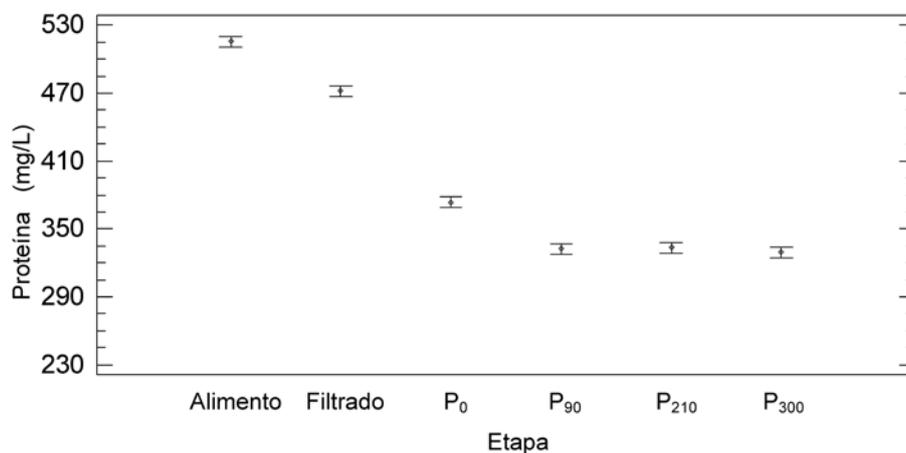


Figura 6. 42. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,15 bar

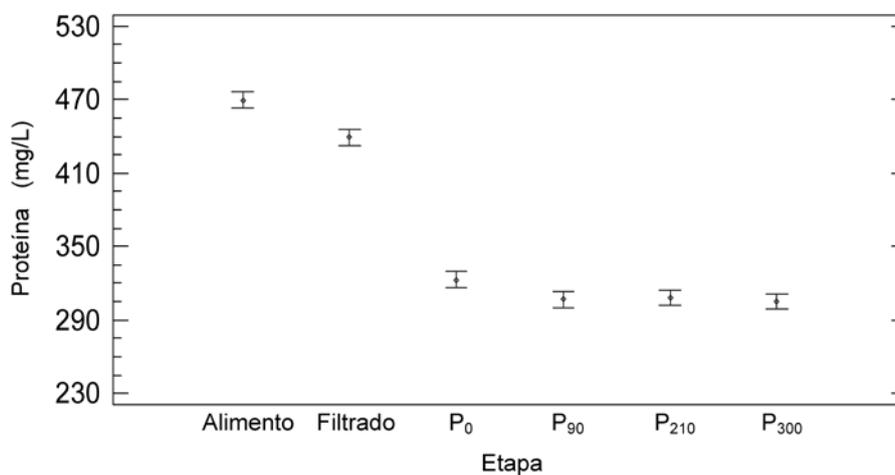


Figura 6. 43. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,30 bar

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

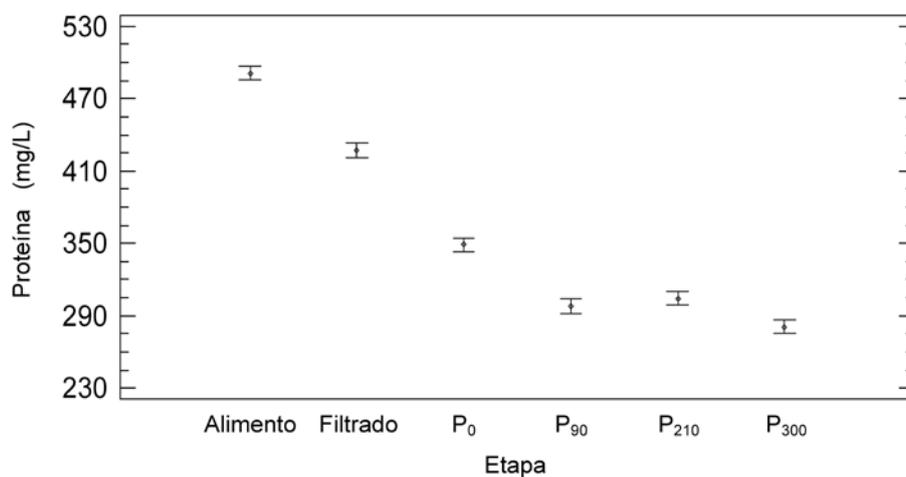


Figura 6. 44. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,50 bar

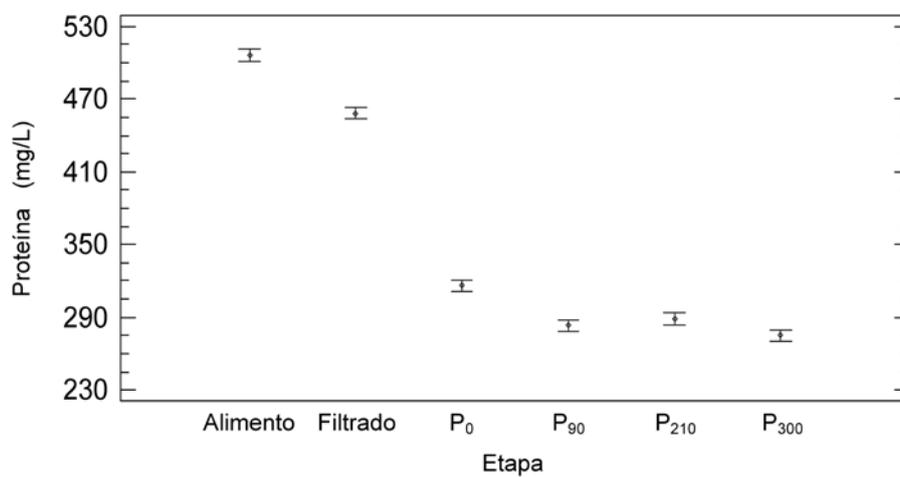


Figura 6. 45. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 0,75 bar

VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

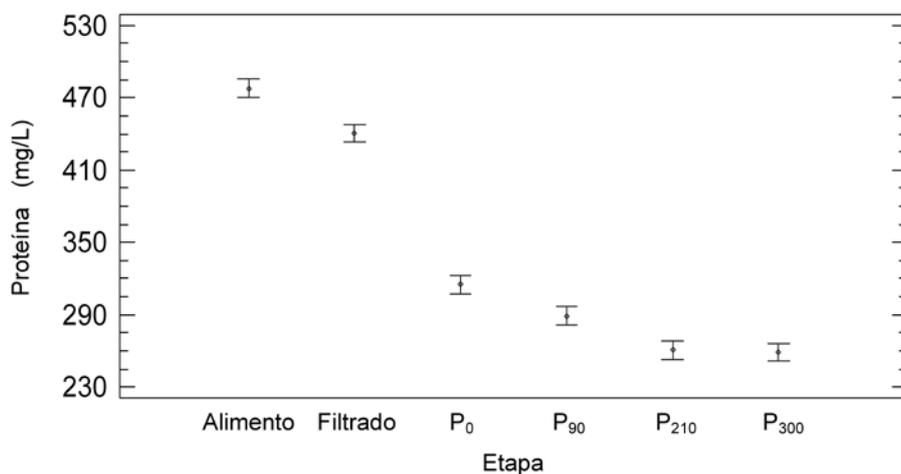


Figura 6. 46. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 1,0 bar

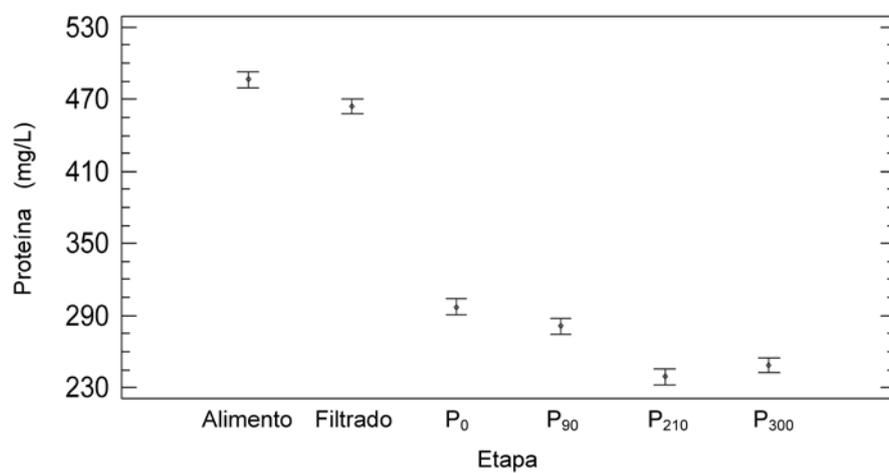


Figura 6. 47. Contenido de proteína e intervalos LSD (95%) en la salmuera, filtrado y diferentes permeados, en la MF a 1,25 bar

Una característica relevante es el hecho de que a bajas presiones los permeados a 90, 210 y 300 minutos no presentaron diferencias estadísticamente significativas (ver Fig. 6.42 y 6.43), mientras que a partir de 0,5 bar hacia arriba se muestran diferencias, disminuyendo el contenido a medida que avanza el tiempo de proceso (ver Anexo).

La Fig (6.48) muestra el porcentaje de rechazo de proteínas, durante el proceso de *MF* de salmuera de bacalao, en las distintas presiones ensayadas. En estas gráficas se puede observar que la selectividad aumenta con la  $\Delta P$  aplicada y con el tiempo de proceso, tal como se mencionó anteriormente, lo que probablemente es debido al dinamismo del ensuciamiento superficial de la membrana.

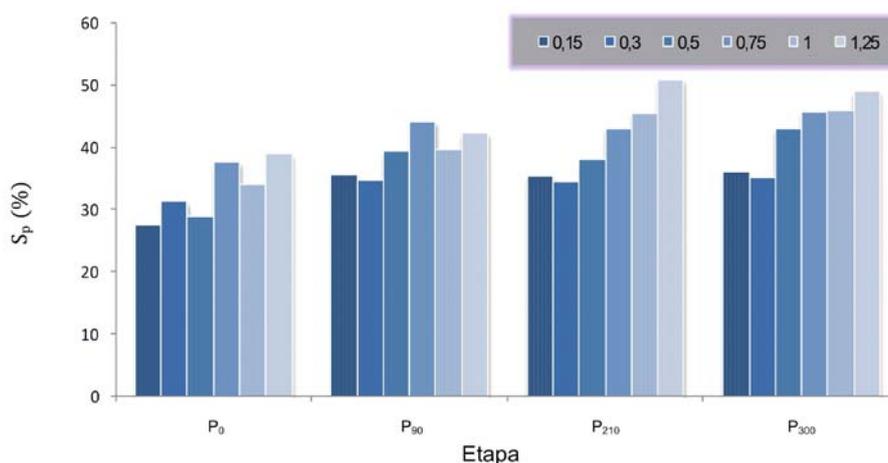


Figura 6. 48.  $S_p$  (en tanto por ciento) en la salmuera filtrada y en los permeados obtenidos a diferentes tiempos de proceso

La Fig. (6.49) muestra los resultados obtenidos en la electroforesis de las muestras ensayadas. El primer carril muestra las proteínas estándar, en los siguientes carriles se utilizó la siguiente nomenclatura para identificar las muestras: (S) salmuera proveniente del desalado de bacalao, (F) salmuera sometida a una filtración frontal a través de un cartucho de polipropileno bobinado de 10  $\mu\text{m}$ , ( $P_{MF}$ ) permeado obtenido en la MF de salmuera residual obtenido del

## VI. Resultados - Microfiltración tangencial de la salmuera

---

final del proceso de filtración a 0,3 bar y a 4 m/s. Los pesos moleculares de las muestras se estimaron a partir de la recta y ecuación obtenida a partir de la gráfica del logaritmo neperiano del peso molecular versus la movilidad electroforética ( $Hf$ ), donde:

$$Hf = \frac{\text{Distancia de migración de una proteína}}{\text{Distancia de migración del frente del gel}} \quad (6.7)$$

La ecuación de la línea de la recta fue obtenida por regresión lineal simple, utilizando el software Statgraphics Centurion XV, Versión 15.2.06 (StatPoint Technologies Inc., USA).

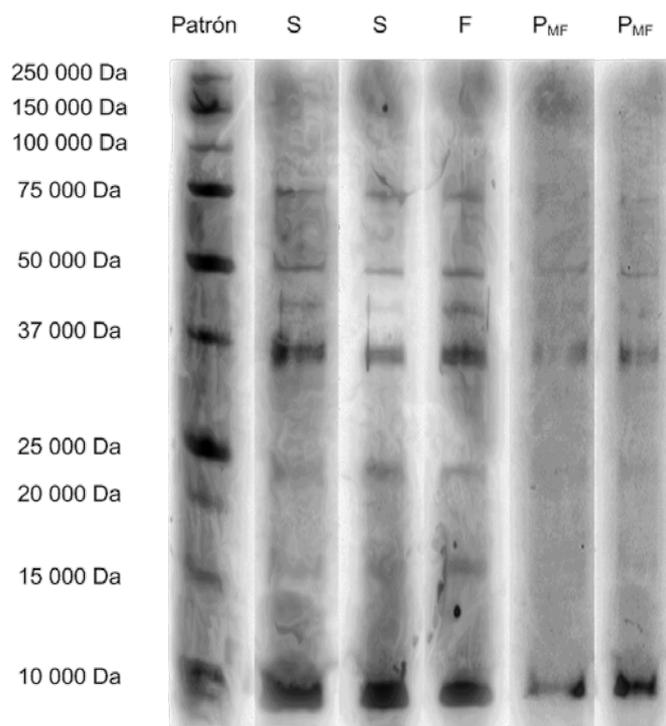


Figura 6. 49. Resultados obtenidos en la separación de proteínas mediante SDS-PAGE:  
(S) Salmuera, (F) Filtrado por cartucho de 10 μm, (P<sub>MF</sub>) Permeado de la MF

En la salmuera residual (carril 2 y 3 de la Fig. 6.49) se observaron 7 marcadores de proteínas, algunos presentaron una intensidad fuerte (37 y 10 kDa,

aproximadamente), mientras que otros se mostraron con intensidades mucho más débil (aproximadamente 15 y 25 kDa). La intensidad de las bandas está relacionada con la concentración de la proteína en la muestra, por lo que se puede desprender que, al igual que las muestras analizadas en la caracterización, la salmuera analizada presenta una mayor proporción de proteínas de bajo peso molecular (alrededor 10 kDa). La muestra de la salmuera sometida a filtración frontal no muestra diferencias significativas con las salmueras iniciales, lo que respalda el hecho que esta operación sólo retiene las partículas en suspensión de mayor tamaño. Las muestras del permeado obtenido en la MF muestran bandas similares a la de la salmuera original, sin embargo su intensidad es mucho menor, lo que puede indicar que en el proceso de MF hubo también una cierta retención de partículas de tamaño menor al poro de la membrana cerámica utilizada.

## 6.6. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A través de la estimación de los parámetros internos:  $R_f$ ,  $R_{ff}$  y  $R_{sf}$ , se ha podido obtener información respecto a la influencia de las condiciones de operación sobre el ensuciamiento y rendimiento de la membrana de MF.

En primer término, se observó un descenso de la densidad de flujo de permeado casi hasta los 60 minutos, a partir de lo cual el proceso entra en un estado pseudoestacionario. Este comportamiento, característico de los procesos de membrana manejados por gradiente de presión, es el resultado del aumento de la resistencia hidráulica en la membrana. Suponiendo constante la resistencia hidráulica de la propia membrana, el aumento en la resistencia se atribuye al ensuciamiento al que está siendo sometida la membrana (Afonso and Bórquez, 2002, Charcosset, 2006, Saxena et al., 2009)

Al comparar los estados estacionarios a diferentes  $\Delta P$ , se pudo observar que el proceso está regido por la ley de Darcy sólo hasta los 0,3 bar, diferencia de presión por sobre la cual el proceso deja de estar manejado por la fuerza impulsora. Este flux, denominado también como flujo límite, representa la máxima densidad de flujo en estado estacionario que puede ser alcanzada cuando se incrementa la presión transmembranal, para una determinada solución o

suspensión y para un determinado conjunto de condiciones hidrodinámicas (Bacchin et al., 2006, Van Reis and Zydney, 2007).

El aumento progresivo del ensuciamiento de la membrana por sobre los 0,3 bar, se hace evidente a través del análisis del comportamiento estimado de  $R_f$ , que empieza a ser dominado por  $R_{sf}$  que muestra de un incremento mayor del ensuciamiento superficial de la membrana por sobre el interno. Vyas y otros (2000b) explican este fenómeno a través de la teoría del balance de fuerzas, lo que ha demostrado que genera un efecto de clasificación de partículas atribuido a la  $\Delta P$  aplicada.

El efecto de la  $VT$  sobre  $J$  está estrechamente vinculado al ensuciamiento de la membrana. La  $VT$  es la fuerza que arrastra a las partículas más allá de la membrana impidiendo o reduciendo el ensuciamiento de esta (Baker, 2000, Berk, 2009a, Hernández et al., 1990, Mulder, 1996). Además, el arrastre de las propias partículas puede en algunos casos producir un efecto de limpieza por fricción. Algunos autores han reportado que a bajas velocidades tangenciales y bajas presiones transmembranales el ensuciamiento interno no es significativo, siendo más importante el ensuciamiento superficial (Mourouzidis-Mourouzidis and Karabelas, 2008, Vyas et al., 2000a, Vyas et al., 2000b). Esto concuerda con los datos experimentales observados.

La optimización arrojó unos valores óptimos esperados para las variables respuesta de:  $J = 41,3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $R_{if} = 4,02\cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$  y  $R_{sf} = 8,99\cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ , con condiciones de operación de:  $\Delta P = 0,3 \text{ bar}$  y  $VT = 3,7 \text{ m/s}$ . Sin embargo, considerando la precisión del equipo en el ajuste la diferencia de presión y la velocidad tangencial, se podría hablar de una zona óptima de trabajo, para una  $\Delta P$  comprendida entre 0,25 a 0,35 bar y una  $VT$  entre 3,5 a 4  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La retención de proteínas, en las condiciones de operación consideradas como óptimas, estaría alrededor de un 35%.

## VII. RESULTADOS - ULTRAFILTRACIÓN DE LA SALMUERA



### 7.1. CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LA MEMBRANA DE UF

Al igual que en MF, la resistencia hidráulica intrínseca de la membrana de UF se determinó a partir de la medida de la variación de la densidad del flujo de permeado de agua desionizada ( $J_w$ ) a diferentes presiones transmembranales. Los valores de  $J_w$  para cada  $\Delta P$  se muestran en la Figura (7.1). Los marcadores representan los datos medidos, mientras que la línea continua corresponde a la tendencia de los datos experimentales ajustados a través de una regresión simple ( $R^2 = 99,88\%$ ). Gráficamente se observa que existe una fuerte relación entre las variables, en el intervalo estudiado, presentando una dependencia directamente proporcional entre  $J_w$  y  $\Delta P$ .

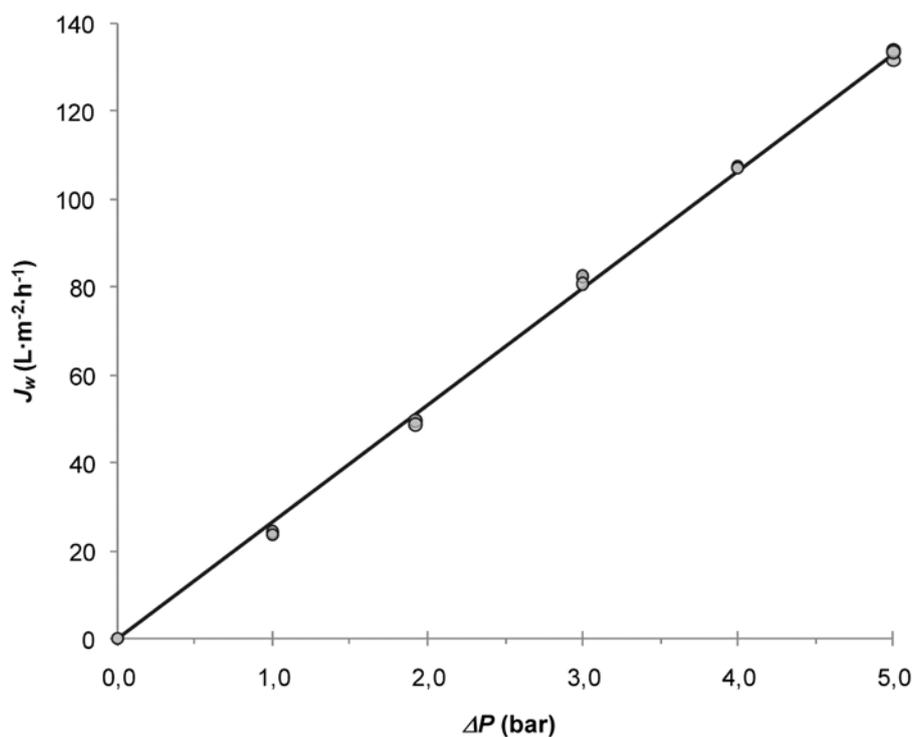


Figura 7. 1. Variación de  $J_w$  a diferentes  $\Delta P$  en la membrana cerámica de 3 kD nueva, después de una limpieza inicial básica-alcalina

La membrana ensayada presentó una permeabilidad ( $K$ ) de  $26,61 \pm 0,13 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  y una resistencia ( $R_m$ ) de  $1,048 \pm 0,005 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ , medidas a una temperatura de  $10^\circ\text{C}$ . En comparación con la membrana de  $0,2 \mu\text{m}$  utilizada en la MF, la membrana de UF presenta una resistencia hidráulica intrínseca mucho mayor y, por lo tanto, una menor permeabilidad, indicativo de una membrana más densa.

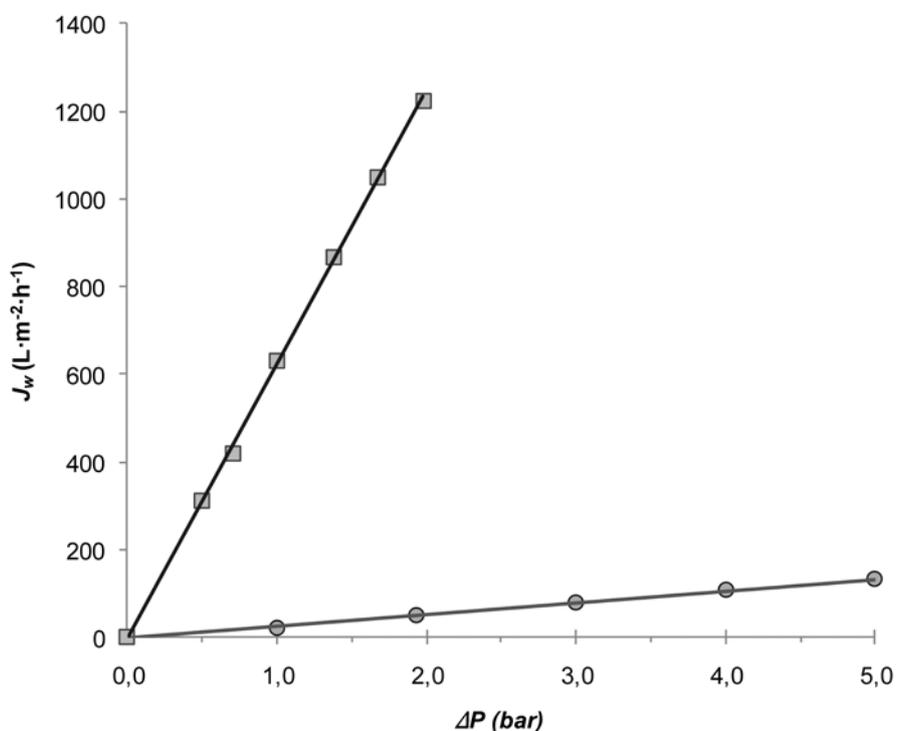


Figura 7. 2. Comparación de las resistencias hidráulica de la membrana cerámica de MF (marcador cuadrado) y de UF (marcador circular)

## 7.2. ULTRAFILTRACIÓN DE SALMUERA PREVIA FF Y MF (UF-S<sub>1</sub>)

Tal como se describió en el punto (3.6), las experiencias en UF se dividieron en dos series de pruebas (UF-S<sub>1</sub> y UF-S<sub>2</sub>). La primera serie (UF-S<sub>1</sub>), cuyos resultados se describen a continuación, corresponden a las pruebas realizadas en UF de salmuera residual de desalado de bacalao, que previamente fue sometida a una filtración frontal (FF) con cartucho de polipropileno bobinado

de 10  $\mu\text{m}$  y luego a una MF en membrana cerámica de 0,2  $\mu\text{m}$ . Las condiciones de operación utilizadas en la MF fueron:  $\Delta P = 0,3 \text{ bar}$  y  $VT = 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 7.2.1. Efecto de la $\Delta P$ sobre la densidad de flujo de permeado

La influencia de la presión transmembranal ( $\Delta P$ ) en la variación de la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) en el tiempo, a una  $VT$  constante de 4 m/s, se muestra en la Fig. (7.3). En ella se observa, al comienzo del experimento, una leve disminución de la densidad de flujo de permeado hasta alcanzar el estado cuasi estacionario, aproximadamente a los 60 minutos de proceso, siendo este comportamiento más acusado a las  $\Delta P$  ensayadas más elevadas (3, 4 y 5 bar).

Por otra parte, vemos que existe una relación directamente proporcional entre la fuerza impulsora del proceso y la densidad de flujo de permeado. En efecto, un incremento en la  $\Delta P$  supone una densidad de flujo estacionaria más elevada. Esta relación puede observarse con mayor claridad en la Fig. (7.4) que muestra la densidad de flujo de permeado en estado estacionario en función de la  $\Delta P$  aplicada.

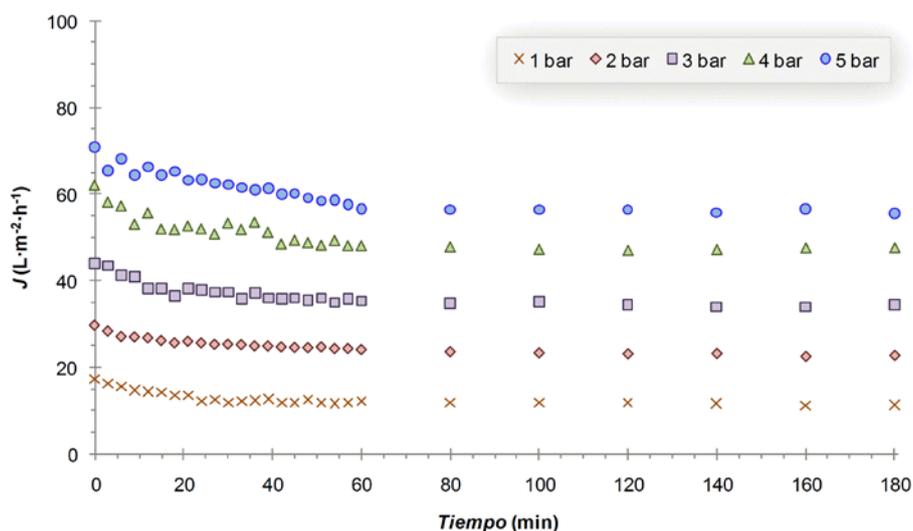


Figura 7. 3. Densidad de flujo de permeado a diferentes  $\Delta P$  en la UF de salmuera residual previamente sometida a FF y MF (UF-S<sub>1</sub>)

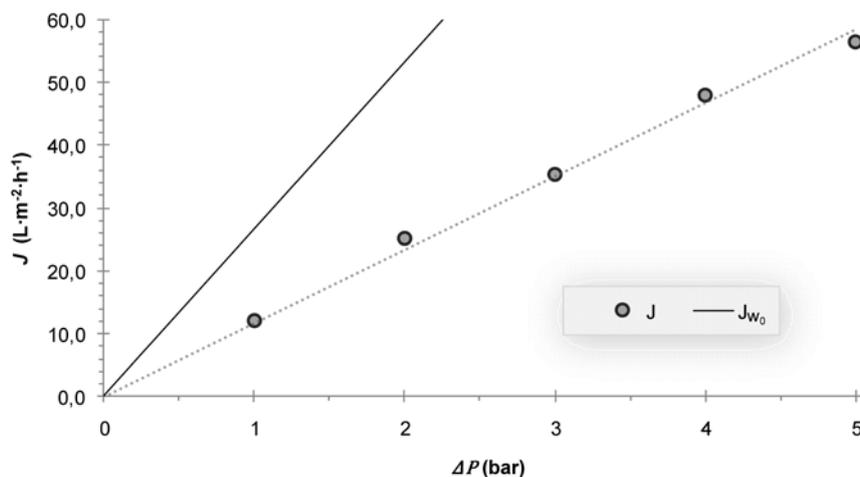


Figura 7. 4.  $J$  en estado estacionario para las diferentes  $\Delta P$  (UF-S<sub>1</sub>)

En la gráfica (Fig. 7.4) se observa que existe una tendencia lineal directamente proporcional mostrando un incremento de  $J$  con un aumento de la  $\Delta P$ , lo que concuerda con la ley de Darcy que describe el flujo a través de un lecho poroso (Ec.1.3). La línea continua muestra la densidad de flujo de la membrana nueva con agua desionizada, mientras que la diferencia entre la pendiente de la recta continua y la de la tendencia lineal de las densidades de flujo en estado estacionario nos muestra la disminución de la permeabilidad de la membrana.

### 7.2.2. Efecto de la $\Delta P$ sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ , $R_{sf}$ , $R_{if}$ )

A través de la Fig. (7.5) se muestra el comportamiento de la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ) durante la UF, para las diferentes  $\Delta P$  ensayadas. En todos los casos se observa que  $R_f$  aumenta con el tiempo, siendo la tasa de variación media mayor en los primeros 20 minutos y entrando luego a un comportamiento casi estacionario, con una baja tasa de variación media, a partir de los 60 minutos de proceso.

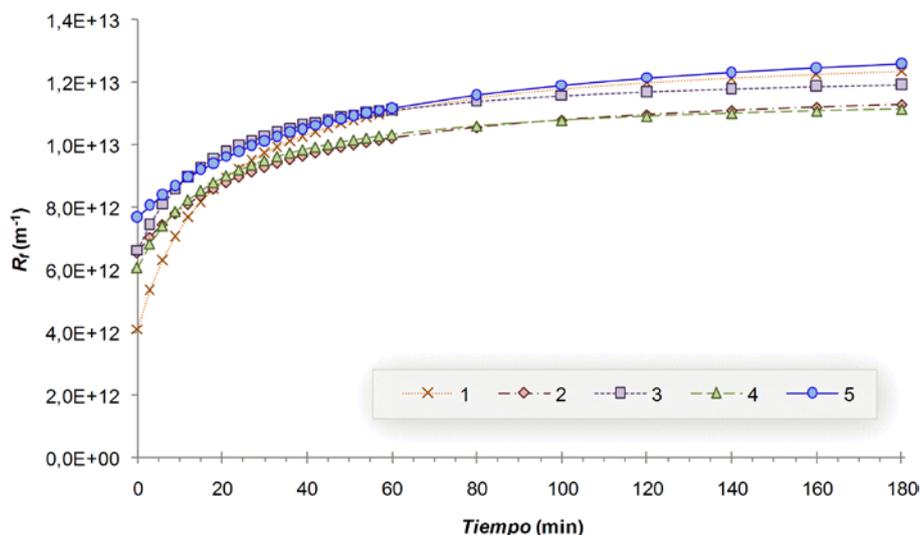


Figura 7. 5. Variación de  $R_f$  en el tiempo para las distintas  $\Delta P$  (UF-S<sub>1</sub>)

No se observó ninguna relación significativa entre la  $\Delta P$  aplicada y la resistencia por ensuciamiento en estado estacionario. De forma general las resistencias por ensuciamiento ( $R_f$ ) observadas son similares, lo que implica que el ensuciamiento de la membrana presenta una reducida variación con la presión de trabajo, en el intervalo ensayado. Las diferencias observadas probablemente son debidas a la variabilidad del proceso y de la propia salmuera.

Para realizar un análisis más detallado de  $R_f$ , se estimó la resistencia por ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ) y la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ), siendo los resultados obtenidos los que se presentan en la gráfica de la Fig. (7.6). En ella se presenta en el eje de las ordenadas el valor normalizado (de acuerdo a lo indicado en el punto 6.2) de cada una de las resistencias para cada  $\Delta P$  ensayada (eje de las abscisas). Los valores de  $R_f$ ,  $R_{sf}$  y  $R_{if}$ , utilizados para los cálculos corresponden a los valores determinados al final de proceso de UF, esto es al cabo de 3 horas de proceso.

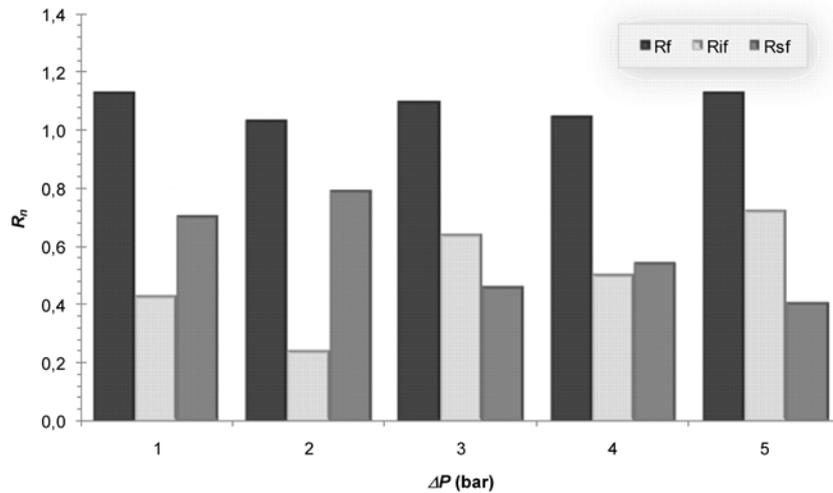


Figura 7. 6. Resistencias normalizadas ( $R_n$ ) a las diferentes presiones en UF-S<sub>1</sub>

Como se observa  $R_f$  es prácticamente constante en todas las  $\Delta P$  ensayadas. Mientras que, aparentemente,  $R_{if}$  tiende a aumentar con la presión, observándose que proporcionalmente el ensuciamiento interno empieza a dominar a  $R_f$  desde los 3 bar hacia arriba. Para  $\Delta P$  menores a los 3 bar,  $R_f$  está principalmente dominada por el ensuciamiento superficial de la membrana (Fig. 7.7).

Esto probablemente está relacionado con la acción que tiene la fuerza impulsora sobre las partículas presentes en la disolución. Así a las presiones más bajas (1 y 2 bar), las partículas se depositan principalmente sobre la superficie de la membrana, mientras que el aumento de  $\Delta P$  a 3 bar, produce que una cantidad de estas partículas se introduzcan hacia el interior de la membrana (aumento de  $R_{if}$ ). El incremento de  $R_{sf}$  al pasar de 1 bar a 2 bar es probable que se deba al efecto que puede provocar el aumento en la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana la que puede actuar como una película de separación adicional impidiendo que partículas de menor tamaño puedan pasar. El aumento de la  $\Delta P$  sobre los 2 bar, con la consecuente subida de la fuerza impulsora, provoca que las partículas más pequeñas puedan pasar y quedar retenidas al

interior de la membrana, por lo que sobre estas presiones  $R_f$  estaría dominado por el ensuciamiento interno.

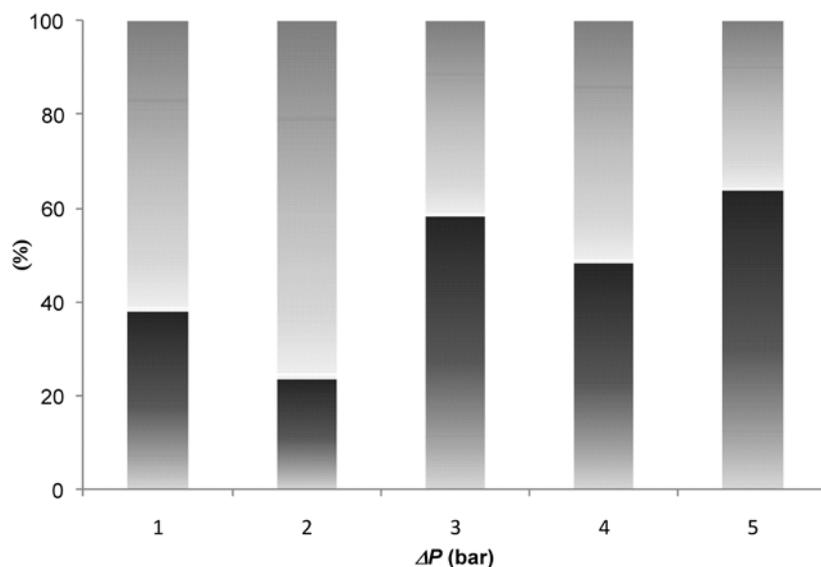


Figura 7. 7. Gráfico de columna apilada para las componentes de  $R_f$  (■ Rif y □ Rsf) en UF-S<sub>1</sub>

De lo anterior se puede deducir que el ensuciamiento de la membrana presenta un comportamiento más o menos constante, mientras que la acumulación de las partículas en la membrana tendrá un comportamiento dependiente de la magnitud de la acción fuerza impulsora. Así a una baja  $\Delta P$  las partículas quedarán retenida principalmente en la superficie de la membrana, mientras que valores superiores provocan el transporte de éstas hacia el interior de la membrana. Por lo tanto, es de esperar que sean partículas con un peso molecular cercano al de corte de la membrana, y por tanto su paso o retención en la superficie y/o interior de la membrana estaría supeditado al efecto de la presión sobre su volumen y estructura geométrica.

### 7.2.3. Índice de rechazo de proteínas en UF-S<sub>1</sub>

#### 7.2.3.1. Contenido de proteínas en la salmuera usada en UF-S<sub>1</sub>

La Fig. (7.8) muestra los valores medios de proteínas y sus respectivos intervalos LSD (con un 95% de confianza), para los permeados obtenidos de la MF. Las muestras S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub> provienen del mismo proceso de MF y fueron utilizadas en las pruebas a 1, 2 y 3 bar, respectivamente. Las muestras S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> provienen de un segundo proceso de MF y fueron utilizadas en las pruebas a 4 y 5 bar, respectivamente.

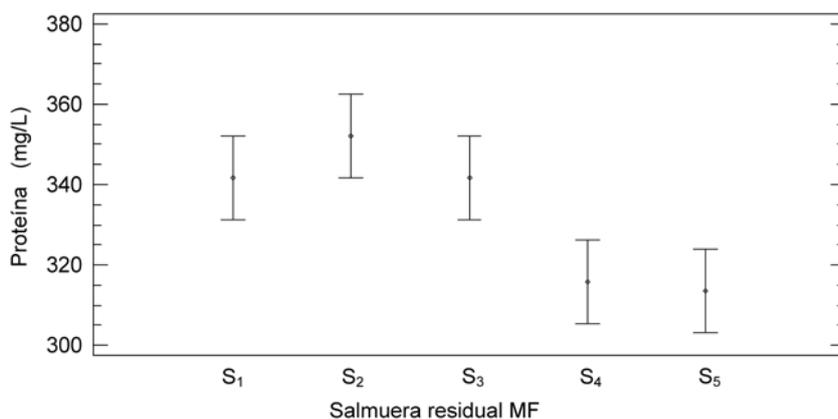


Figura 7. 8. Contenido de proteínas (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S<sub>1</sub> previamente sometidas a MF

Los resultados muestran que existen diferencias estadísticamente significativas (Valor-P < 0,01) entre los permeados obtenidos en los dos procesos de MF, sin embargo no se encontraron diferencias significativas en el contenido de proteínas en las muestras de un mismo proceso, siendo la concentración de proteínas en la salmuera microfiltrada estable durante los ensayos. El valor promedio general para cada proceso fue de  $345 \pm 7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  y  $315 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Los valores medios de nitrógeno total y sus respectivos intervalos LSD (con un 95% de confianza), para cada una de los permeados obtenidos de la MF, se muestran en la Fig. (7.9), los que no presentaron diferencias estadísticamente significativas. El valor promedio general fue de  $420 \pm 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

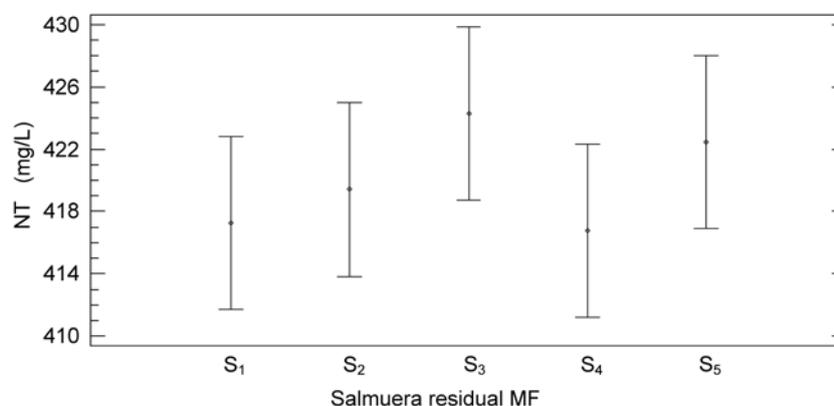


Figura 7. 9. Contenido de NT (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S<sub>1</sub> previamente sometidas a MF

### 7.2.3.2. Retención de proteínas durante la ultrafiltración en UF-S<sub>1</sub>

La Tabla (7.1) muestra el rechazo de proteínas (en tanto por ciento) determinada en muestras de permeado al inicio, a los 100 minutos y a los 180 minutos (término) de la ultrafiltración de la salmuera previamente sometida a MF. Como se puede observar, el rechazo de proteínas es, una vez en el estado estacionario, superior al 98% obteniendo un buen índice de separación de las proteínas.

Tabla 7. 1. Rechazo de proteínas en los permeados al inicio ( $P_0$ ), a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y al término ( $P_{180}$ ) de la UF-S<sub>1</sub>

| $\Delta P$ | $P_0$ | $P_{100}$ | $P_{180}$ |
|------------|-------|-----------|-----------|
| 1          | 98,77 | 98,86     | 99,03     |
| 2          | 99,50 | 99,55     | 99,60     |
| 3          | 99,45 | 99,21     | 99,40     |
| 4          | 99,47 | 99,28     | 99,17     |
| 5          | 99,39 | 99,39     | 99,59     |

El rechazo de nitrógeno total (NT) en las muestras al inicio ( $P_0$ ) a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y el término ( $P_{180}$ ) de la UF se muestran en la Fig. (7.10).

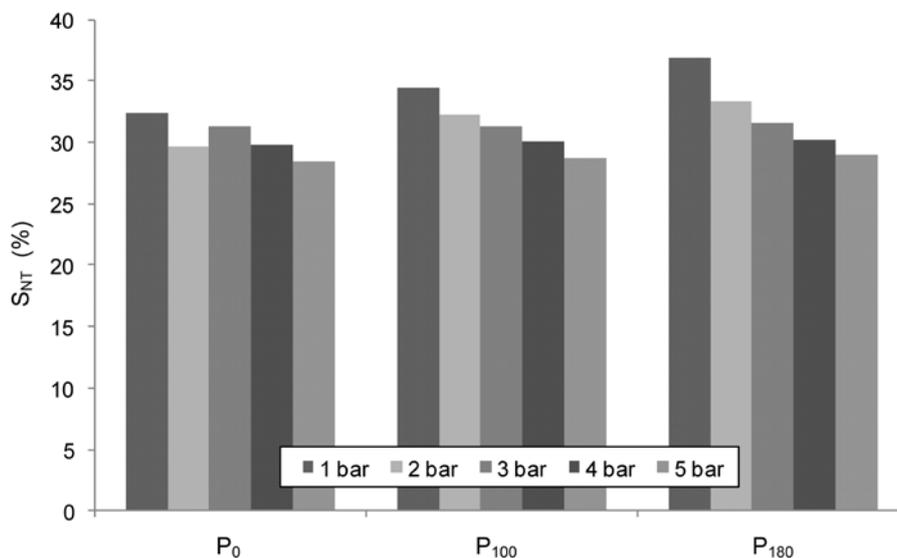


Figura 7. 10. Rechazo de N ( $S_{NT}$ ) en tanto por uno, al inicio ( $P_0$ ) a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y el término ( $P_{180}$ ) de la UF-S<sub>1</sub>

En general el rechazo de NT observado en la gráfica oscila en torno a un 30 por ciento. Se observa además que, para 1 y 2 bar, el porcentaje de retención tiende a aumentar desde los primeros minutos de proceso, mientras que para presiones más altas (4 y 5 bar) se mantiene constante. Además las retenciones a presiones más bajas son superiores a las presiones más altas. Normalmente el aumento de la retención de un soluto se puede atribuir a la formación de depósito en la superficie de la membrana, lo que actúa como una barrera adicional aumentando la selectividad del proceso.

### 7.3. ULTRAFILTRACIÓN DE SALMUERA PREVIA FF (UF-S<sub>2</sub>)

Esta serie de experiencias (UF-S<sub>2</sub>) corresponden a las pruebas realizadas en UF de salmuera residual de desalado de bacalao, que previamente fue sometida sólo a una filtración frontal (FF) utilizando un filtro de cartucho de 10'' de longitud de polipropileno bobinado con tamaño de poro nominal de 10 µm.

### 7.3.1. Efecto de la $\Delta P$ sobre la densidad de flujo de permeado

La influencia de la presión transmembranal ( $\Delta P$ ) en la variación de la densidad de flujo de permeado ( $J$ ) en el tiempo, a una  $VT$  constante de 4 m/s, se muestra en la Fig. (7.11). Al igual que en  $UF-S_1$ , al comienzo del experimento se observa, una disminución de la densidad de flujo de permeado hasta alcanzar el estado cuasi estacionario, aproximadamente a los 60 minutos de proceso, siendo este comportamiento más evidente a las  $\Delta P$  ensayadas más elevadas (3, 4 y 5 bar).

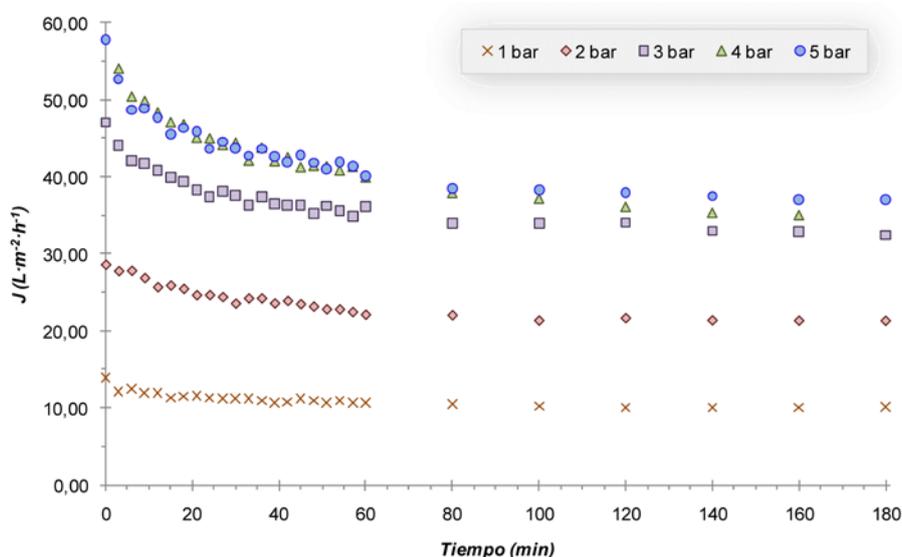


Figura 7. 11. Densidad de flujo de permeado a diferentes  $\Delta P$  en la UF de salmuera residual previamente sometida a FF ( $UF-S_2$ )

Existe una relación directamente proporcional entre la fuerza impulsora del proceso y la densidad de flujo de permeado sólo para las presiones  $\leq 3$  bar. Por lo que un incremento en la  $\Delta P$  supone una densidad de flujo estacionaria más elevada, excepto para las presiones superiores a 3 bar (4 y 5 bar), sobre la cual la densidad de flujo de permeado estacionaria es la misma, y por lo tanto el proceso de ultrafiltración ha pasado de estar controlado por la presión a estar controlado

por la transferencia de materia. Esta relación puede observarse con mayor claridad en la Fig. (7.12) que muestra la densidad de flujo de permeado en estado estacionario en función de la  $\Delta P$  aplicada. En la gráfica se observa que existe una tendencia lineal directamente proporcional, mostrando que la tasa de variación de  $J$  con un aumento de la  $\Delta P$  es casi constante hasta alcanzar los 3 bar, sin embargo sobre esta presión la tasa de variación tiende a cero, indicando con esto que un aumento de la  $\Delta P$  ya no supone una densidad de flujo estacionaria más elevada.

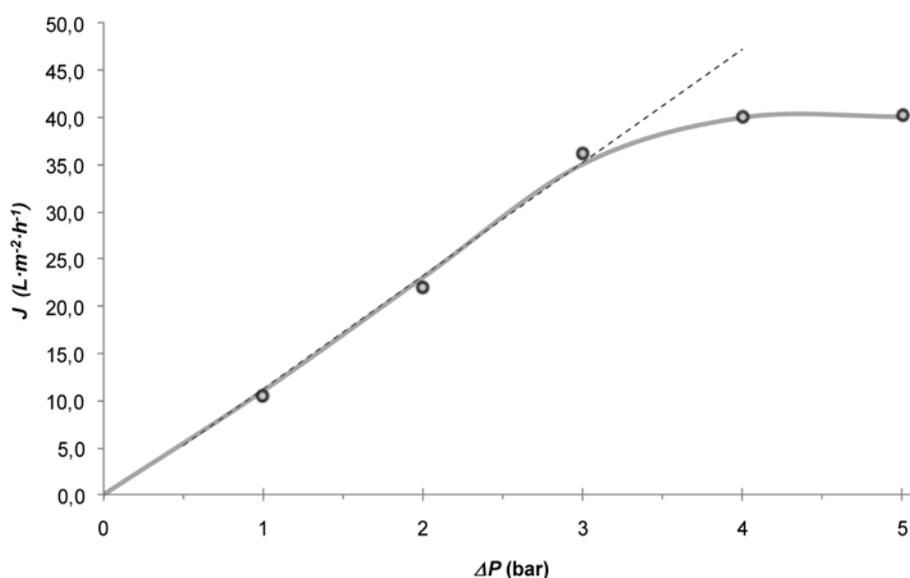


Figura 7. 12.  $J$  en estado estacionario para las diferentes  $\Delta P$  en (UF-S<sub>2</sub>)

### 7.3.2. Efecto de la $\Delta P$ sobre la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ , $R_{sf}$ , $R_{if}$ )

Al igual que en UF-S<sub>1</sub>,  $R_f$  aumenta con el tiempo (Fig. 7.13), siendo la tasa de variación media mayor en los primeros 20 minutos y entrando luego a un comportamiento casi estacionario, con una baja tasa de variación media, a partir de los 60 minutos de proceso.

Las resistencias por ensuciamiento ( $R_f$ ) fueron mayores a las presiones más altas, mientras que a las presiones más bajas  $R_f$  fue similar. Así entre 1 y 3

bar el aumento de la  $\Delta P$  en un bar no aumenta significativamente  $R_f$ , sin embargo el aumento de la fuerza impulsora (al mantenerse constante la resistencia opositora al flujo a través de la membrana) provoca un incremento de  $J$ .

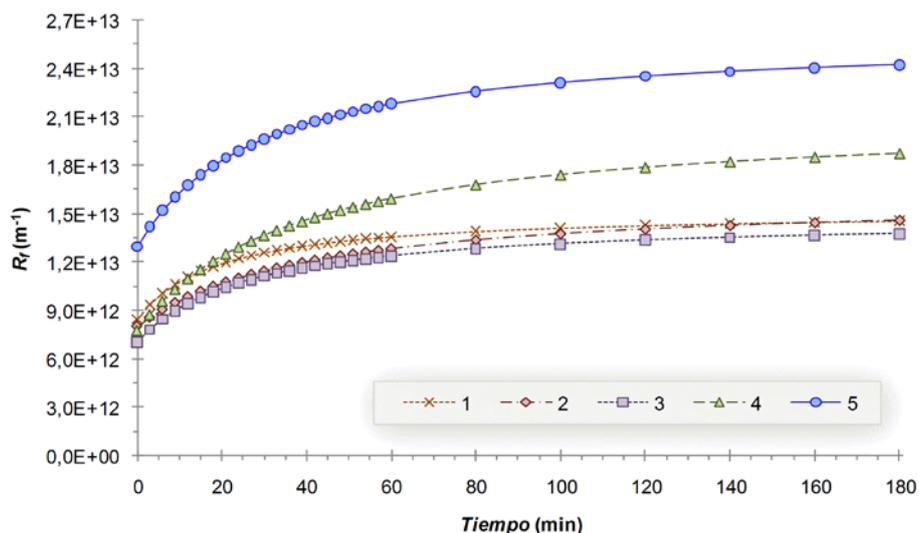


Figura 7. 13. Variación de  $R_f$  en el tiempo para las distintas  $\Delta P$  en (UF-S<sub>2</sub>)

Sobre los 3 bar, un aumento de la  $\Delta P$  en una unidad induce un incremento más o menos constante del ensuciamiento de la membrana, por lo que si por un lado la fuerza impulsora aumenta también lo hace la resistencia que se manifiesta inversamente al flujo a través de la membrana, lo que resulta en que  $J$  no aumenta por efecto de la  $\Delta P$ , manteniéndose en estado pseudoestacionario.

Las componentes de  $R_f$  estimadas ( $R_{sf}$  y  $R_{if}$ ) se presentan en la gráfica de la Fig. (7.14), presentando en el eje de las ordenadas el valor normalizado para cada una de las resistencias ( $R_n$ ) y cada  $\Delta P$  ensayada en el eje de las abscisas. A partir de las gráficas se infiere que, en función de la  $\Delta P$  aplicada, el proceso estudiado presenta dos tipos de comportamiento respecto al ensuciamiento de la membrana.

VII. Resultados - Ultrafiltración de la salmuera

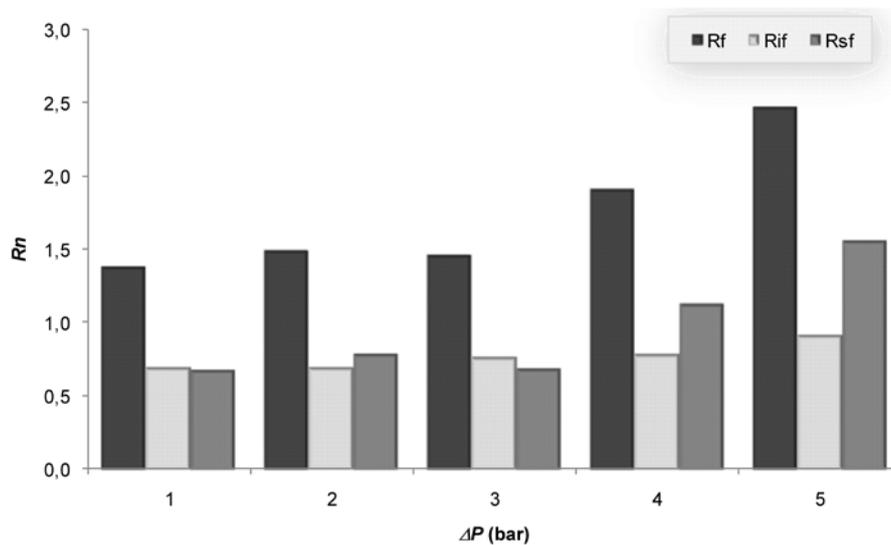


Figura 7. 14. Resistencias normalizadas ( $R_n$ ) a las diferentes presiones (UF-S<sub>2</sub>)

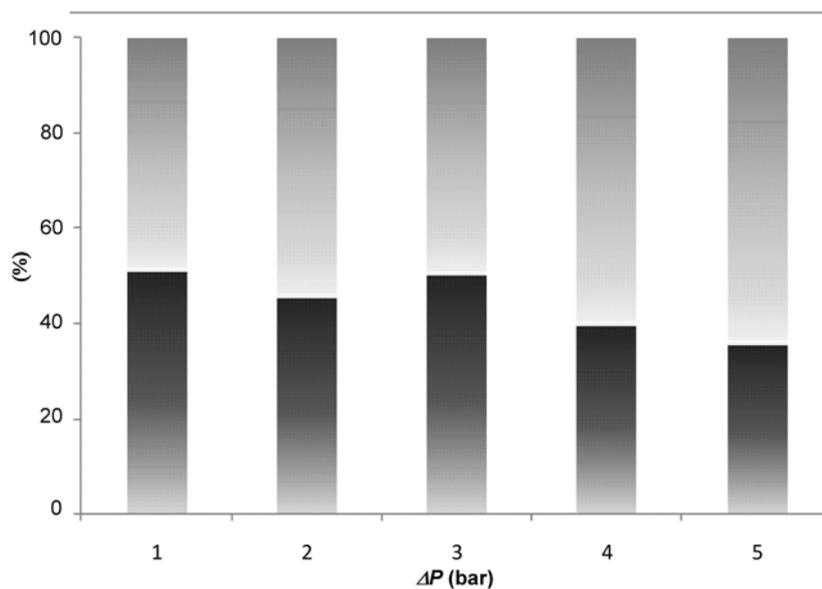


Figura 7. 15. Gráfico de columna apilada para las componentes de  $R_t$  ( $R_f$  y  $R_{st}$ ) en UF-S<sub>2</sub>

En el primer tipo, que corresponde a los ensayos con  $\Delta P \leq 3$  bar, el ensuciamiento ( $R_f$ ) es casi constante. Además el ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ) es proporcional al ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ).

Un segundo tipo de comportamiento se observó para los incrementos de  $\Delta P$  sobre los 3 bar, en el que por unidad de presión incrementada  $R_f$  aumenta casi proporcionalmente. A diferencia del comportamiento presentado a presiones más bajas, el ensuciamiento superficial empieza a generar un rol más protagónico superando el efecto que proporcionalmente tiene en la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ) (Fig. 7.15).

### 7.3.3. Índice de rechazo de proteínas UF-S<sub>2</sub>

#### 7.3.3.1. Contenido de proteínas en la salmuera usada en UF-S<sub>2</sub>

La concentración promedio de proteínas en las salmueras utilizadas en los ensayos de ultrafiltración UF-S<sub>2</sub> fue variable, encontrándose diferencias estadísticamente significativas (Valor-P < 0,01). Los valores medios, así como sus respectivos intervalos LSD (con un 95% de confianza), se muestran en la Fig. (7.16). En forma global, los valores medios fluctúan entre los 480 y 560 mg·L<sup>-1</sup>.

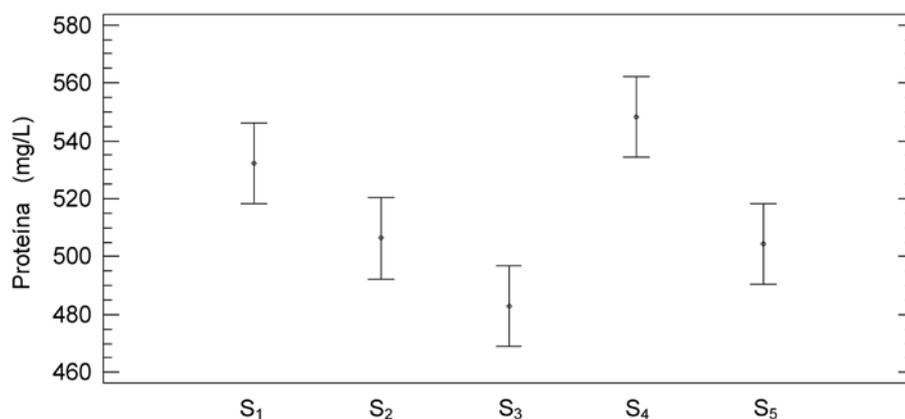


Figura 7. 16. Contenido de proteínas (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S<sub>2</sub>

También se observaron diferencias significativas (Valor-P < 0,001) en el contenido medio de nitrógeno total en las salmueras (Fig. 7.17). En forma global, los valores medios fluctúan entre los 445 y 490 mg·L<sup>-1</sup>.

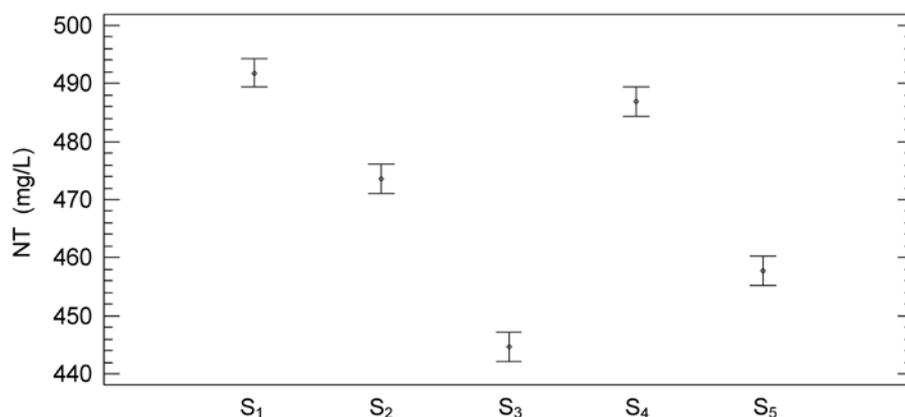


Figura 7. 17. Contenido de NT (mg/L) en las salmueras utilizadas en UF-S<sub>2</sub>

### 7.3.3.2. Retención de proteínas durante la ultrafiltración en UF-S<sub>2</sub>

La retención de proteínas durante los ensayos en UF-S<sub>2</sub> se muestra en la Tabla (6.2). Para cada presión ( $\Delta P$ ) se muestran el coeficiente de rechazo de proteína al inicio ( $P_0$ ) a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y a los 180 minutos ( $P_{180}$ ), tiempo máximo de duración de cada experiencia. En todos los casos la retención de proteínas fue superior al 99%, siendo una constante a lo largo del proceso.

Tabla 7. 2. Rechazo de proteínas en los permeados al inicio ( $P_0$ ), a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y al término ( $P_{180}$ ) de la UF-S<sub>2</sub>

| $\Delta P$ | $P_0$ | $P_{100}$ | $P_{180}$ |
|------------|-------|-----------|-----------|
| 1          | 99,21 | 99,51     | 99,51     |
| 2          | 99,07 | 99,34     | 99,30     |
| 3          | 98,98 | 99,01     | 99,23     |
| 4          | 99,44 | 99,30     | 99,26     |
| 5          | 98,49 | 99,06     | 99,39     |

Al igual en UF-S<sub>1</sub>, la retención de nitrógeno total fue superior al equivalente de nitrógeno proteico. Mientras que la retención fue aumentando a medida que se incrementaba el tiempo de proceso (Fig. 7.18).

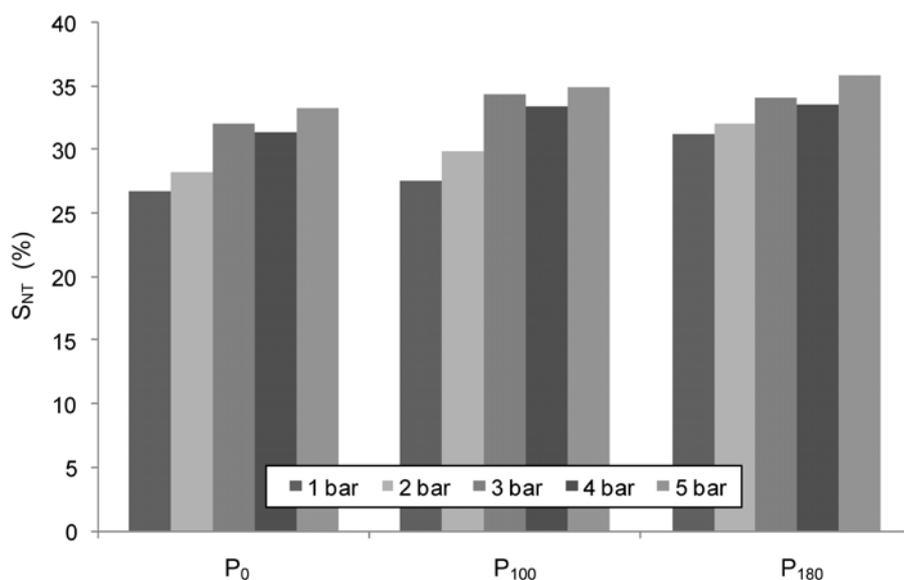


Figura 7. 18. Rechazo de N ( $S_{NT}$ ) en tanto por uno, al inicio ( $P_0$ ) a los 100 minutos ( $P_{100}$ ) y el término ( $P_{180}$ ) de la UF-S<sub>2</sub>

La variación en  $S_{NT}$ , entre el inicio del proceso y el término del mismo, es mayor a las presiones más bajas, registrándose un aumento de la retención entre 5 y 4 unidades a las presiones de 1 y 2 bar, y un incremento entre 2 y 1 a las presiones de 3, 4 y 5 bar. Esto, probablemente puede justificarse por el efecto de la torta de filtrado que se forma durante el proceso. En experiencias realizadas por Dorson y otros (1975), se observó que el rechazo de colorantes y compuestos bioquímicos (solutos y proteínas de pequeño tamaño) aumentaba significativamente después de la ultrafiltración de plasma, en comparación con la UF en una membrana limpia. Esto se atribuyó a la formación de un depósito de proteínas en la superficie de la membrana, que aumenta la selectividad de esta; mientras que el aumento de la selectividad con el incremento de la presión puede ser asociada a la compresibilidad del depósito formado.

#### 7.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN UF

El depósito de proteínas sobre la superficie de la membrana juega un importante papel en el rendimiento global y la selectividad del proceso de UF.

El análisis de los resultados obtenidos en el proceso que combina la MF y la UF (UF-S<sub>1</sub>) muestra claramente el efecto que tiene el pretratamiento del fluido sobre el rendimiento, en el sentido de la densidad de flujo en función de la  $\Delta P$  aplicada. Se observó así, en el rango de  $\Delta P$  ensayado, una relación proporcional directa entre  $J$  y la fuerza impulsora aplicada. Sin embargo, aunque la resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ) se muestra casi constante, la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{fi}$ ) aumenta con un incremento de la fuerza impulsora. Este tipo de ensuciamiento puede estar causado por la absorción de proteínas en la estructura de la membrana y puede resultar importante en los casos en que el fluido alimento tiene una baja concentración de partículas (Saxena et al., 2009). Taniguchi y otros (2003) también observaron un incremento en el ensuciamiento interno de membrana de UF debido a especies de bajo peso molecular, al tratar un fluido prefiltrado, deduciendo que la ausencia de partículas de mayor tamaño facilita la absorción interna de partículas. Así, considerando una menor cantidad de partículas de tamaño más grande, es probable que la polarización por concentración pueda estar siendo la responsable de la resistencia superficial observada a las presiones más bajas, pudiendo formarse una capa gel como resultado del perfil de concentración generado por el transporte de moléculas hacia la superficie de la membrana. El aumento de la  $\Delta P$  podría facilitar la absorción interna de partículas disminuyendo la capa gel y, como consecuencia, reduciendo resistencia y por ende la disminución de la densidad de flujo del permeado que podría haberse esperado por la compactación de esta.

La desventaja que tiene el incremento del ensuciamiento interno es su característica de ensuciamiento irreversible. Por lo que el estudio de las condiciones de operación, si bien por una parte buscan obtener el máximo densidad de flujo de permeado, tratan también de limitar el ensuciamiento interno (de carácter irreversible) que a largo plazo limita la limpieza y reutilización de las membranas (Mulder, 1996; Vyas et al., 2000b; Zapata-Montoya et al., 2006).

Por otra parte los ensayos de UF-S<sub>2</sub> (ultrafiltración con prefiltración frontal) mostraron que, en el rango de presión ensayados, la relación proporcional directa entre  $J$  y  $\Delta P$  se da sólo para las presiones que van de 1 a 3 bar, mientras que la tasa de variación de la densidad de flujo permanece casi estacionaria a  $\Delta P$  mayores a 3 bar (Fig. 7.19). Basándonos en la ley de Darcy (Ec. 1.3) se puede deducir que la limitación en el aumento de  $J$  por el incremento de  $\Delta P$  (para valores mayores a 3 bar) observado en UF-S<sub>2</sub> es debido a que, proporcionalmente, aumenta también la resistencia hidráulica. Como la resistencia intrínseca de la membrana se supone constante durante todo el proceso sólo una resistencia adicional y variable explicaría el fenómeno. El modelo de resistencias en serie (Ec. 1.6) plantea precisamente que la resistencia es tanto debida a la de la propia membrana, como al ensuciamiento a la que esta está siendo sometida. En los ensayos en UF-S<sub>2</sub> se observó que  $R_f$  aumentaba con un incremento de  $\Delta P$  por sobre los 3 bar, lo que explicaría la resistencia adicional que limita el aumento de la densidad de permeado con el incremento de la fuerza impulsora.

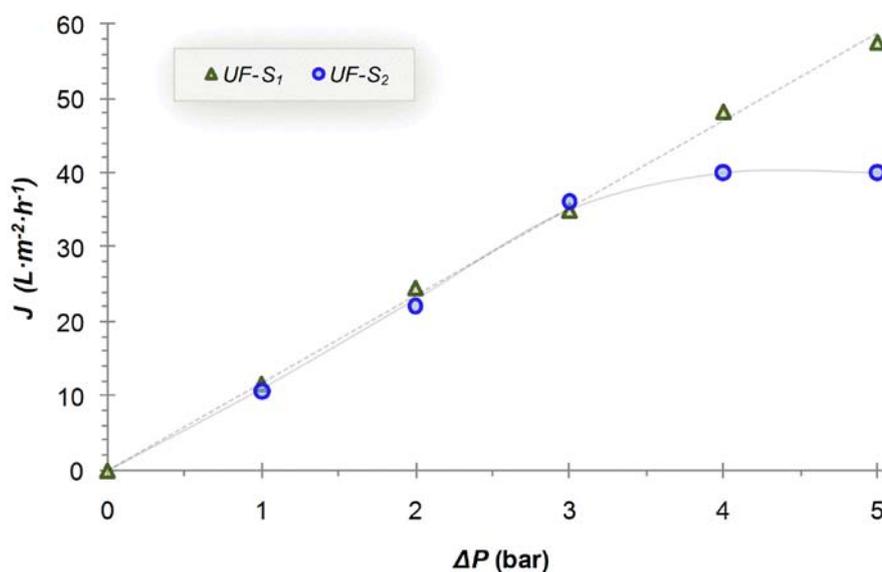


Figura 7. 19. Variación de  $J$ , en estado estacionario, con  $\Delta P$

Un patrón de comportamiento importante en UF-S<sub>2</sub> es la variación del tipo de ensuciamiento con la  $\Delta P$  aplicada. En la etapa en que  $J$  es gobernada por la fuerza impulsora aplicada, la resistencia por ensuciamiento está ocasionada tanto por ensuciamiento interno como superficial, mientras que en la etapa gobernada por la transferencia de materia, el ensuciamiento superficial ( $R_{sf}$ ) empieza a tener un rol más protagónico en  $R_f$ . La resistencia por ensuciamiento superficial es debido tanto a la deposición de partículas, como al efecto de la polarización por concentración y, aunque son fenómenos aislados, muchas veces la dificultad de poder separar sus efectos lleva a considerarlos como una sola resistencia (Taniguchi et al., 2003). A diferencia de lo observado en UF-S<sub>1</sub>, la presencia de partículas coloidales de mayor tamaño en el alimento marca una sustancial diferencia en el comportamiento de  $R_{sf}$  en los ensayos en UF-S<sub>2</sub>. La comparación de los resultados obtenidos muestra que la presencia de partículas de mayor tamaño en el alimento limita, a pesar de haber una concentración mayor, el ensuciamiento interno de la membrana, lo que explica porqué en UF-S<sub>2</sub> los valores observados de  $R_{if}$  sean proporcionalmente menores a altas  $\Delta P$  (Fig. 7.14 y Fig. 7.15). Es muy probable que la torta superficial, formada por las partículas de mayor tamaño presentes en el alimento, sea a la vez un soporte a la capa gel producto de la polarización por concentración, siendo esta diferencia la que permite que, a diferencia de lo observado en UF-S<sub>1</sub>, el ensuciamiento interno no aumente con el incremento de la presión. A pesar de lo anterior,  $R_f$  aumenta producto del incremento en  $R_{sf}$  con el aumento de la  $\Delta P$  aplicada. Opong y Zydney (1991) al estudiar los depósitos de albúmina sérica bovina (BSA) en membranas de ultrafiltración de polietersulfona (de 30 kDa y 1000 kDa) y membranas de microfiltración (0,16  $\mu\text{m}$ ), observaron que la permeabilidad hidráulica de estos disminuye con un aumento de la presión de trabajo, aunque la respuesta a las variaciones de presión fue lento (100 min). Esto demuestra la compresibilidad del depósito de proteínas en el tiempo, fenómeno que ha sido confirmado por Mochizuki y Zydney (1993), quienes además determinaron que el coeficiente de cribado y la permeabilidad hidráulica fue máxima en el punto isoeléctrico de la proteína, disminuyendo con el aumento de la fuerza iónica a valores de pH por encima y por debajo del punto isoeléctrico. Así el depósito de BSA tendría una

distribución de poros determinada por las interacciones electrostáticas entre las moléculas en combinación con los cambios conformacionales individuales de esta. Esto apoya el hecho de que el ensuciamiento observado tanto en la MF como en la UF este potenciado por la baja fuerza iónica determinada experimentalmente en las muestras ( $\zeta \approx -0,18$  mV).

El efecto del pretratamiento aplicado en los ensayos realizados en UF-S<sub>1</sub> muestra que la principal ventaja se obtiene en el comportamiento lineal de  $J$  frente a  $\Delta P$ , lo que supone que es posible trabajar a una mayor fuerza de impulsión con un incremento significativo de  $J$  (valor máximo aproximado de  $57 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  a 5 bar para el rango de  $\Delta P$  ensayadas). Sin embargo presenta la desventaja que se debe considerar un tratamiento previo de MF. Así para lograr el valor máximo observado ( $57 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  a 5 bar) será necesario, sabiendo experimentalmente que operando bajo condiciones óptimas en MF se obtiene con un  $J = 41,3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , establecer una relación de  $1,4 \text{ m}^2$  de superficie de membrana de MF por cada  $\text{m}^2$  de superficie de membrana de ultrafiltración en el diseño de un sistema de tratamiento continuo, lo que supone un costo adicional.

Por otra parte la gran desventaja que tiene UF-S<sub>2</sub> respecto a la UF-S<sub>1</sub> es la limitación en el máximo valor de  $J$  obtenido, que estará supeditado a una  $\Delta P$  máxima aplicada. Mientras que presenta la ventaja de que el tratamiento previo sólo consiste en una FF a través de cartuchos de polipropileno bobinado, de un costo de implementación y operativo significativamente inferior a la implementación de una MF.

La consideración de una u otra alternativa será dependiente de los volúmenes de salmuera a tratar y de los costos de implementación y operativos de la configuración diseñada.

## 7.5. EVALUACIÓN DE UF EN MODO CONCENTRACIÓN

Para evaluar el impacto del tratamiento de membrana sobre la salmuera residual ensayada, se seleccionó la aplicación de UF-S<sub>2</sub>, dado que el índice de rechazo de proteínas es similar a UF-S<sub>1</sub> y presenta la ventaja del costo de diseño e implementación.

### 7.5.1. Características de la salmuera inicial

La salmuera utilizada para el ensayo fue obtenida de acuerdo a lo indicado en el punto (3.1). Se calcularon los índices característicos del proceso de desalado y los parámetros característicos de la salmuera obtenida para realizar un análisis del tratamiento aplicado.

Los indicadores característicos del proceso de desalado se muestran en la Tabla (7.3), mientras que el análisis de los parámetros de la salmuera residual se muestran en la Tabla (7.4). Los resultados mostraron un índice de variación de masa total dentro de los intervalos observados en los procesos de MF y UF realizados, y al igual que estos, difiere de los valores obtenidos en la caracterización inicial de la salmuera de desalado de bacalao.

Tabla 7. 3. Valores de los índices y variables obtenidos en el proceso de desalado

| Variable / Índice   | Notación     | Valor         |
|---|--------------|---------------|
| Masa de bacalao al inicio del proceso (kg)                                  | $M_0^C$      | 8,56 ± 0,010  |
| Masa de bacalao al término del proceso (kg)                                 | $M_t^C$      | 59,94 ± 0,010 |
| Fracción másica de agua en filetes al inicio del proceso                    | $x_0^w$      | 0,47 ± 0,02   |
| Fracción másica de agua en filetes al término del proceso                   | $x_t^w$      | 0,74 ± 0,012  |
| Fracción másica de NaCl en filetes al inicio del proceso                    | $x_0^{NaCl}$ | 0,175 ± 0,009 |
| Fracción másica de NaCl en filetes al término del proceso                   | $x_t^{NaCl}$ | 0,031 ± 0,004 |
| Índice de variación de masa total   | $IM^C$       | 0,406 ± 0,002 |
| Índice de variación de agua   | $IM^w$       | 0,57 ± 0,02   |
| Índice de variación de NaCl   | $IM^{NaCl}$  | -0,13 ± 0,011 |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del filete al inicio del proceso   | $Z_0^{NaCl}$ | 0,27 ± 0,01   |
| Fracción másica de sal en la fase acuosa del filete al término del proceso  | $Z_t^{NaCl}$ | 0,040 ± 0,005 |
| Fracción másica de salmuera residual generada por unidad de masa de bacalao | $\eta$       | 6,598 ± 0,009 |

La materia prima utilizada en este proceso proviene del mismo proveedor que la utilizada en MF y UF, lo que confirma lo planteado anteriormente y concuerda con lo reportado por Rodríguez (2003) respecto a las diferencias en los índices de variación de masa, de sal y capacidad de retención de agua del músculo (CRA) al analizar la procedencia de bacalao salado.

*Tabla 7. 4. Valores de los parámetros analizados en la salmuera residual proveniente del desalado de bacalao*

| Parámetro                              | Valor*          |
|--|-----------------|
| pH                                     | 7,1 ± 0,10      |
| Conductividad (mS/cm)                  | 51 ± 1          |
| Cloruros (g/mL)                        | 0,0159 ± 0,0008 |
| NaCl en la salmuera residual           | 0,026 ± 0,003   |
| DQO (mgO <sub>2</sub> /L)              | 8500 ± 200      |
| DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L) | 2600 ± 100      |
| Sólidos totales (%)                    | 2,891 ± 0,004   |
| Sólidos fijos (%)                      | 2,57 ± 0,02     |
| Sólidos volátiles (%)                  | 0,32 ± 0,03     |
| Nitrógeno total (mg/L)                 | 557 ± 4         |
| Proteína (mg/L)                        | 579 ± 9         |
| Grasa (mg/L)                           | < 10            |
| Turbidez (FAU)                         | 180 ± 3         |

\*Promedio ± desviación estándar

Teniendo en cuenta la composición inicial de las materias primas se deduce que las materias primas utilizadas en los procesos de membrana tienen un mayor rendimiento al presentar menor contenido de agua inicial e incrementar más su peso durante el proceso. Con respecto a la variación de masa de sal, la materia

prima utilizada en la caracterización presentaron un mayor contenido inicial de sal por tanto sus pérdidas son mayores durante el desalado.

Como se ha mencionado, la procedencia, los tratamientos de transformación a los que han sido sometidas y la propia variabilidad de las materias primas marca un efecto muy significativo sobre el rendimiento del proceso y por tanto afectan algunos parámetros.

### 7.5.2 Proceso de UF en modo concentración

Las condiciones de operación fueron fijadas de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos anteriormente y trabajando en condiciones de flux límite. La temperatura de trabajo fue de 10°C, mientras que se utilizó una  $\Delta P = 3$  bar y una  $VT = 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se trabajó en modo concentración, recirculando el rechazo y extrayendo de manera continua la corriente de permeado. De esta forma el alimento se va concentrando en el tanque a medida que disminuye su volumen.

La Fig. (7.20) muestra en el eje de las ordenadas primario la densidad de flujo de permeado, mientras que el eje de las ordenadas secundario la resistencia por ensuciamiento, ambas en función del tiempo de proceso (eje de las abscisas). Se observa que  $J$  empieza con una tasa de variación mucho mayor los primeros 60 minutos, periodo después del cual entra en un estado con una tasa de variación menos pronunciada. Por otra parte  $R_f$  parte con una tasa de variación bastante acelerada, la que va disminuyendo y, al igual que  $J$ , posterior a los 60 minutos esta es significativamente menor. Como se observó en los ensayos anteriores, la variación de  $R_f$  en el tiempo muestra que la mayor proporción del ensuciamiento de la membrana se sucede en la primera hora de proceso, lo que naturalmente provoca que la mayor tasa de disminución en la densidad de permeado, producto del aumento de la resistencia, se produzca también en ese lapso de tiempo.

A través de la Fig. (7.21) podemos observar que el comportamiento del ensayo a 3 bar, en modo concentración, es similar a los datos obtenidos en los ensayos a concentración constante, manteniendo la densidad de flujo de permeado en el tiempo con un tasa de variación negativa bastante baja. La

Fig. (7.22) muestra  $J$  en función del factor de reducción de volumen ( $FRV$ ) el cual es definido, en función del volumen inicial alimento ( $V_a$ ) y el volumen líquido del permeado obtenido en el tiempo ( $V_p$ ), tal como sigue:

$$FRV = \frac{V_a}{V_a - V_p} \quad (7.1)$$

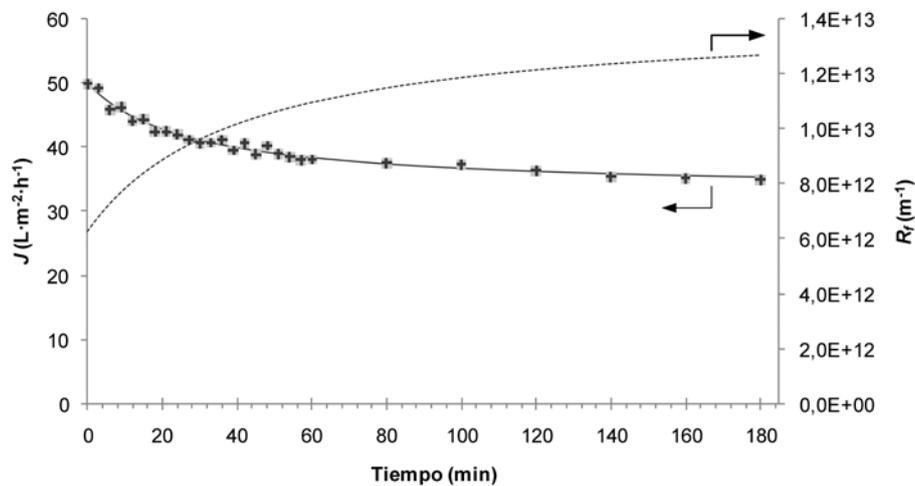


Figura 7. 20. Densidad de flujo de permeado ( $J$ ) y resistencia por ensuciamiento ( $R_f$ ) en el tiempo a una  $\Delta P = 3 \text{ bar}$  y  $VT = 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Como muestra la Fig. (7.22) en una primera etapa la densidad de flujo de permeado disminuye rápidamente en forma lineal hasta alcanzar un valor aproximado de  $FRV$  de 1,05. A partir de este valor  $J$  parece estabilizarse mostrando un comportamiento casi asintótico con el eje de las abscisas hasta alcanzar un  $FRV$  de aproximadamente 1,4 a los 180 minutos de proceso. El aumento de  $FRV$  produce un incremento de la concentración de las partículas coloidales en el alimento, excepto de aquellos solutos que no son retenidos por la membrana y que, al estar distribuidos homogéneamente en la disolución, no ven alterada su concentración por efecto de la reducción volumétrica del alimento.

VII. Resultados - Ultrafiltración de la salmuera

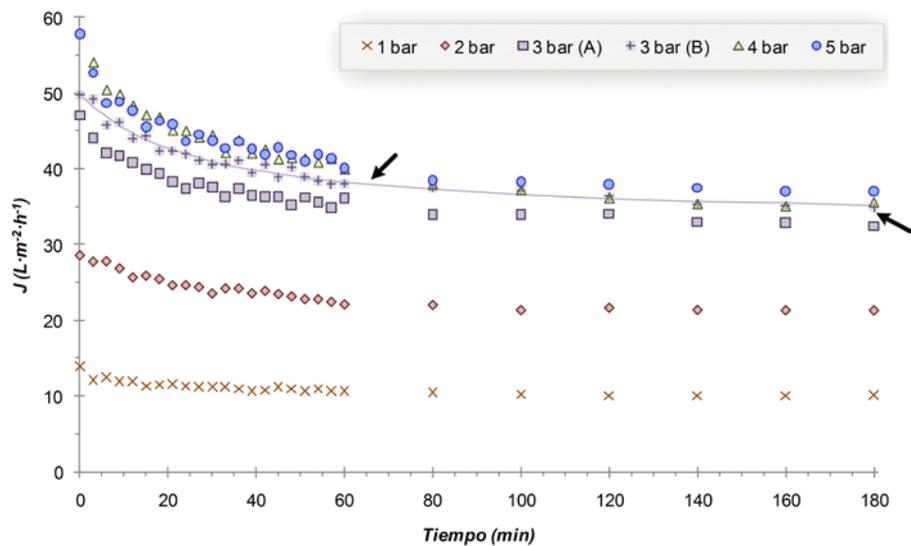


Figura 7. 21. Comparación de curvas J. Curva 3 bar (B) (señalada con flechas) representa la repetición de UF-S<sub>2</sub> a una  $\Delta P = 3 \text{ bar}$  y  $VT = 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en modo concentración

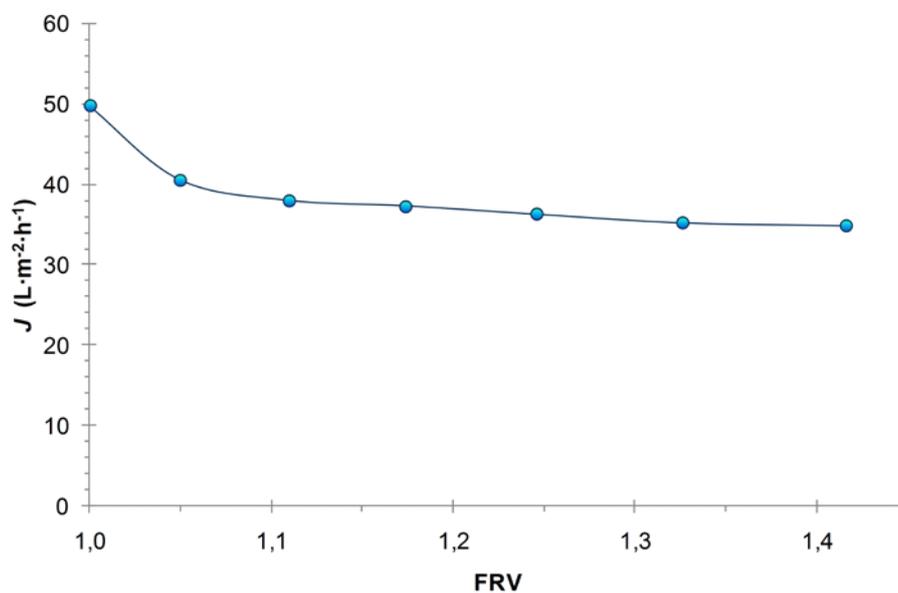


Figura 7. 22. Variación de J con el FRV

El comportamiento inicial, concuerda con la etapa de ensuciamiento de la membrana, que provoca una acelerada caída de  $J$ . Mientras que durante la segunda etapa, el aumento del FRV no afecta significativamente  $J$  lo que puede ser debido a que el aumento de la concentración en el rango de FRV estudiado no es suficiente para afectar significativamente el equilibrio dinámico en la superficie de la membrana, por lo que el perfil de concentración no varía significativamente.

En la comparación de los valores de  $R_f$  en modo concentración respecto a los valores obtenidos en modo recirculación (Fig. 7.23), se observa que para 3 bar los valores no muestran una diferencia evidente. Tampoco la hay para los parámetros característicos del ensuciamiento:  $R_{if}$  y  $R_{sf}$ . Esto es concordante con lo observado en las gráficas de  $J$ , y explica que los fenómenos de ensuciamiento no se han visto afectados significativamente en el rango de FRV estudiado, producto del aumento de la concentración en el alimento.

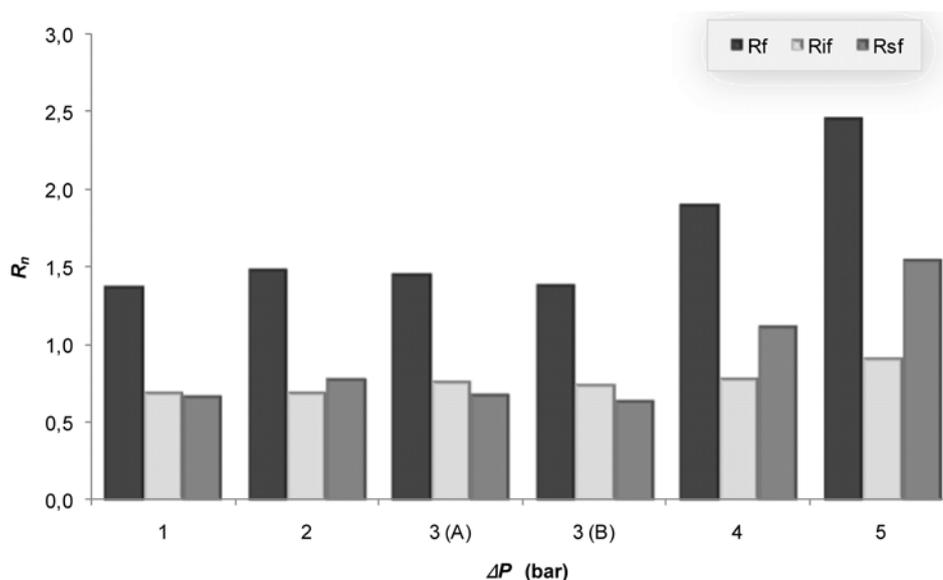


Figura 7. 23. Comparación de las resistencias normalizadas ( $R_n$ ) a las diferentes presiones en UF-S<sub>1</sub>. Datos en abscisa 3(B) corresponde a repetición a una  $\Delta P = 3 \text{ bar}$  y  $VT = 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  en modo concentración

### 7.5.3. Características del permeado

Los valores obtenidos en los parámetros analizados en el permeado obtenido en la UF se muestran en la Tabla (7.5). No se encontraron diferencias estadísticamente significativas (Valor-P > 0,05) entre el permeado y la salmuera residual utilizada como alimento, en los parámetros: conductividad, cloruros y NaCl. Esto es algo esperado teniendo en cuenta que el cloruro de sodio, en las concentraciones que se encuentra, se solubiliza completamente formando una disolución homogénea y, dado su peso molecular, no es retenido en el proceso de UF. Los parámetros DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos volátiles, NT y proteína han disminuido significativamente (Valor-P < 0,001) respecto a los valores iniciales.

Tabla 7. 5. Valores de los parámetros analizados en el permeado

| Parámetro                              | Valor*          |
|--|-----------------|
| pH                                     | 7,1 ± 0,12      |
| Conductividad (mS/cm)                  | 49,6 ± 0,5      |
| Cloruros (mg/mL)                       | 15 ± 1          |
| NaCl en la salmuera residual           | 0,0249 ± 0,0008 |
| DQO (mgO <sub>2</sub> /L)              | 6200 ± 100      |
| DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L) | 640 ± 10        |
| Sólidos totales (%)                    | 2,71 ± 0,02     |
| Sólidos fijos (%)                      | 2,48 ± 0,03     |
| Sólidos volátiles (%)                  | 0,23 ± 0,02     |
| Nitrógeno total (mg/L)                 | 353 ± 6         |
| Proteína (mg/L)                        | < 10            |
| Grasa (mg/L)                           | < 10            |
| Turbidez (FAU)                         | < 1             |

\*Promedio ± desviación estándar

La DQO ha disminuido en un  $27\pm 2$  %, mientras que la  $DBO_5$  ha disminuido en un  $74\pm 1$  % (Fig. 7.24), alcanzando un valor en el permeado de  $640\pm 10$   $mgO_2/L$ . En ambos casos la variación observada es producto de la retención de proteínas y nitrógeno, por lo que disminuye su concentración en el permeado.

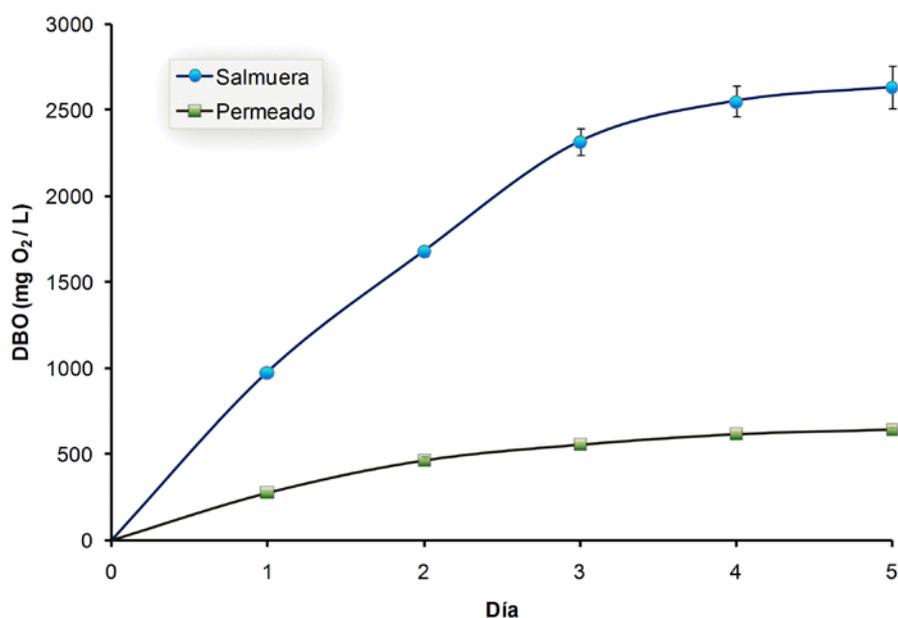


Figura 7. 24. Variación de la DBO ( $mgO_2/L$ ) durante 5 días

La retención de NT ha sido de un  $37\pm 1$  %. Valor algo superior a los observados en las pruebas de UF a concentración constante, donde se alcanzaron valores entorno al 35%. Es probable que al empezar a aumentar la concentración en el alimento se produzca un aumento en el índice de rechazo. De acuerdo a la teoría de la película, la acumulación de las partículas retenidas sobre la superficie de la membrana es controlada por dos mecanismos opuestos de transferencia de masa: convección de partículas desde el seno de la suspensión hasta la superficie de la membrana, transportada por el flujo de permeado y difusión desde las inmediaciones de la superficie de la membrana hacia el seno de la suspensión (Alvarez et al., 1989b). La cinética de la deposición es dependiente de la concentración del alimento (Suki et al., 1984), así el aumento de la concentración

en el alimento produce un mayor arrastre de partículas hacia la superficie de la membrana, aumentando su espesor. Aunque el coeficiente de difusión se puede considerar constante (Hernández et al., 1990), el coeficiente de transferencia de masa disminuye producto del aumento de la capa límite, por lo que es muy probable esperar un aumento del rechazo de solutos, por efecto del aumento de la capa por polarización (Mochizuki and Zydney, 1993).

El rechazo de proteínas fue superior a un 98%, mientras que el permeado obtenido se observó traslúcido, determinándose una turbidez < 1 FAU (Fig. 7.25).



*Figura 7. 25. Muestras de salmuera post FF (cartucho de 10  $\mu$ m) y permeado*

La electroforesis confirmó el alto rechazo de proteínas determinado analíticamente. La Fig. (7.26) muestra las bandas sobre el gel de poliacrilamida. De izquierda a derecha, la primera banda corresponde a la del patrón de pesos moleculares conocidos. Las bandas 2 y 3 corresponden a la de la salmuera

utilizada como alimento, donde se pueden observar la presencia de las bandas equivalentes a: 75, 50, 37, 25, 17, y 10 kDa, aproximadamente. Las bandas 4 y 5 corresponden al permeado obtenido de la UF en modo concentración, y que aparecen completamente limpias, confirmando con esto la retención de las partículas proteicas iguales o mayores a 10 kDa. Las bandas 6 y 7 muestran bandas que se corresponden a las encontradas en la salmuera alimento, las que se presentan con mayor intensidad. Además se observan nuevas bandas, entre los 75 a 50 kDa y entre los 50 a 37 kDa, que no se visualizaban inicialmente y que pueden deberse a la concentración de partículas proteicas que, dada su baja concentración inicial, no se detectó su presencia.

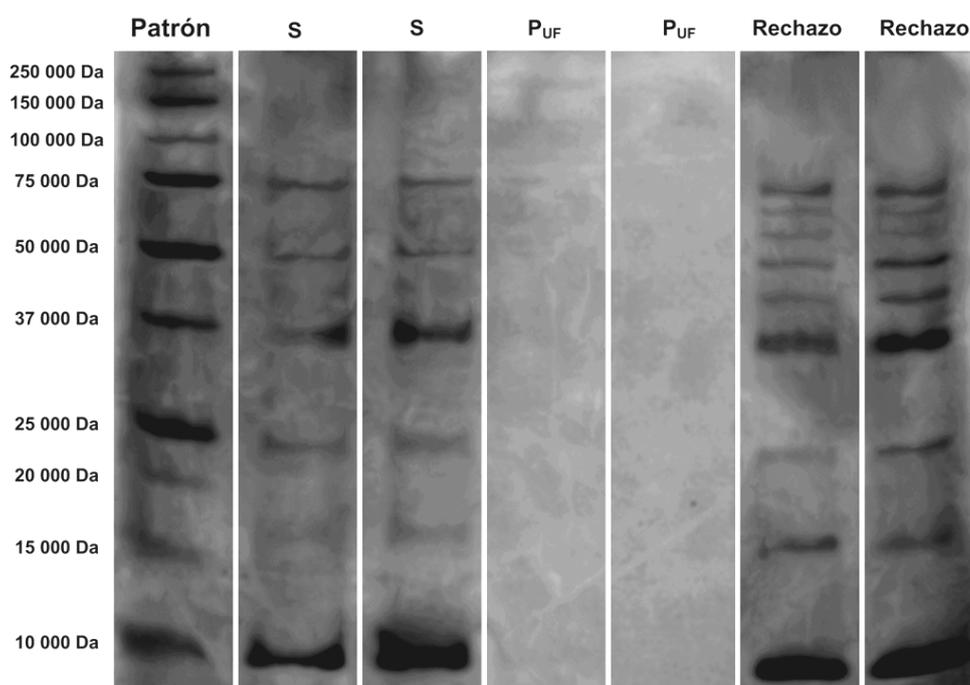


Figura 7. 26. Bandas en gel de poliacrilamida, en electroforesis (SDS-PAGE) de muestras de UF: S=Salmuera alimento, P<sub>UF</sub>=Permeado, Rechazo= Salmuera concentrada al final del proceso

Los ensayos confirman que la aplicación de la ultrafiltración en la separación de proteínas en la salmuera residual proveniente del desalado de

bacalao permite obtener buenos niveles de separación, obteniendo tasas de rechazo superiores al 98%. Aunque los resultados obtenidos por otros autores en la separación de proteínas es dependiente del tipo de efluente y de las condiciones de proceso, en general las tasas de recuperación oscilan entre 63% a casi un 100% (Afonso et al., 2004; Kuca and Szaniawska, 2009; Lin et al., 1995).

Los resultados obtenidos demuestran la factibilidad tecnológica de la aplicación de la UF en la remoción de las partículas coloidales presentes en la salmuera residual del desalado de bacalao. La efectividad y eficiencia de proceso dependerá de las condiciones de operación utilizadas, lo que resalta la importancia del estudio del efecto de estas en la densidad de flujo y en el ensuciamiento de las membranas, logrando compatibilizar el rendimiento del proceso, con la vida útil de las membranas utilizadas.

## VIII. CONCLUSIONES



1. El análisis de los fenómenos de transferencia de materia en la operación de desalado de bacalao confirmó que los principales componentes transferidos fueron agua ( $IM^w = 0,406 \pm 0,006$ ) y NaCl ( $IM^{NaCl} = -0,182 \pm 0,04$ ) y, en menor proporción, proteínas.
2. La salmuera residual obtenida presentó alto valores de DBO<sub>5</sub> y DQO (1900±200 y 9600±300 mg/l, respectivamente), que sobrepasan los límites marcados por la normativa local vigente para el vertido del efluente (500 mg/L para DBO<sub>5</sub> y 1000 mg/L para DQO), lo que hace necesaria su gestión medioambiental.
3. El estudio reológico determinó que el fluido presenta un comportamiento newtoniano, con una viscosidad absoluta de 1,5 mPa·s a 20°C.
4. Las partículas en suspensión presentaron un tamaño medio superior a 0,3 μm (como diámetro de una esfera del mismo volumen), con una distribución multimodal. La homogeneidad en el tamaño va disminuyendo a medida que éste aumenta.
5. Las pruebas de filtración frontal (a 8 μm y 1,5 μm) demostraron que el pH de la salmuera afecta directamente a la densidad de flujo de permeado. La disminución del pH afecta a la carga de las proteínas, y por tanto a las fuerzas repulsivas entre las moléculas. Si el pH del medio es bajo (en torno a pH 4), la repulsión entre las moléculas disminuye por lo que éstas pueden acercarse con mayor facilidad a la superficie del medio filtrante, lo que, por un lado, facilita el paso a través del poro, mientras que por otro el aumento de la agregación de las moléculas sobre la superficie filtrante disminuye el transporte a su través. Si, por el contrario, el pH aumenta, la repulsión entre moléculas también aumenta dificultando su agregación y precipitación.
6. En la filtración frontal, el rechazo de sólidos volátiles (SV) disminuye cuando lo hace la fuerza repulsiva entre las moléculas debida al descenso del pH en el medio, encontrando diferencias estadísticamente significativas entre los valores de los SV determinados a pH 6,5, respecto a los determinados a pH de 3,0 y 4,0 (Valor - P < 0,01).

## VIII. Conclusiones

---

7. En las experiencias de microfiltración tangencial, tanto la presión transmembranal media como la velocidad tangencial son factores determinantes en la densidad de flujo de permeado obtenido y en el ensuciamiento de la membrana.
8. En los ensayos de microfiltración tangencial, la densidad de flujo de permeado depende linealmente de la presión transmembranal hasta 0,3 bar, y alcanza su máximo en torno a 0,5 bar, entrando en ese punto en un estado estacionario.
9. El progresivo ensuciamiento de la membrana de microfiltración tangencial por encima de 0,3 bar se pudo evidenciar mediante el análisis del comportamiento estimado de la resistencia  $R_f$ , observándose un incremento del ensuciamiento de la membrana, a una velocidad tangencial constante, debido a la  $\Delta P$  aplicada.
10. En la microfiltración tangencial, en el intervalo estudiado y a presión transmembranal constante, una mayor velocidad tangencial (VT) produce una mayor densidad de permeado y un menor ensuciamiento de la membrana, por efecto de la fuerza de arrastre ejercida sobre las partículas.
11. La presión transmembranal y la velocidad tangencial presentaron efectos estadísticamente significativos sobre la densidad de flujo de permeado, sobre la resistencia por ensuciamiento y sobre la resistencia por ensuciamiento superficial. Mientras que sólo la  $\Delta P$  muestra un efecto significativo sobre el ensuciamiento interno, lo que probablemente se debe a que la fuerza ejercida por la presión es mayor en las partículas pequeñas que en las de mayor tamaño, lo que facilita su absorción interna.
12. La optimización de las múltiples respuestas (maximización de la densidad de flujo de permeado y minimización de las resistencias por ensuciamiento) dio como resultado que las mejores condiciones de operación se alcanzan para una  $\Delta P = 0,3$  bar y una  $VT = 3,7$  m·s<sup>-1</sup>. En estas condiciones, los valores óptimos esperados para las variables respuesta son:  $J = 41,3$  L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>,  $R_{if} = 4,02 \cdot 10^{11}$  m<sup>-1</sup> y  $R_{sf} = 8,99 \cdot 10^{11}$  m<sup>-1</sup>.

- 
13. En microfiltración, el índice de rechazo de proteínas osciló entre 35% para las presiones más bajas, hasta casi un 50% para las presiones más altas. Este comportamiento se explica por el incremento en el ensuciamiento superficial de la membrana, que aumenta la selectividad de la propia membrana.
  14. Se comprobó mediante electroforesis que la filtración frontal no modifica aparentemente el contenido en proteínas de menor tamaño de las salmueras de desalado de bacalao, lo que respalda el hecho de que esta operación sólo retiene las partículas en suspensión de mayor tamaño. Por otra parte, las muestras del permeado obtenido en la MF muestran bandas similares a la de la salmuera original, sin embargo su intensidad es mucho menor, lo que evidencia que en el proceso de MF hubo también una cierta retención de partículas de tamaño menor al poro de la membrana cerámica utilizada, lo que es atribuido a los depósitos formados durante el ensuciamiento de la membrana. Estos resultados coinciden con los reportados por otros autores en trabajos similares.
  15. Los resultados obtenidos en la UF de la salmuera previamente sometida a filtración y microfiltración como pretratamiento (UF-S<sub>1</sub>), mostraron que:
    - a. En el rango de  $\Delta P$  ensayado (1 a 5 bar), existió una relación proporcional directa entre el flux ( $J$ ) y la fuerza impulsora aplicada
    - b. La resistencia por ensuciamiento interno empieza a ser proporcionalmente mayor que la resistencia por ensuciamiento superficial, con el aumento de la presión transmembranal. Esto estaría demostrando que el ensuciamiento interno de la membrana se ve favorecido con la diferencia de presión aplicada y con la ausencia de partículas de mayor tamaño sobre la superficie de la membrana. Lo anterior es concordante con reportes de otros autores.
    - c. Es probable que, ante la ausencia de partículas de tamaño más grande, la UF a presiones bajas favorezca el ensuciamiento superficial de la membrana principalmente por la polarización por concentración, mientras

## VIII. Conclusiones

---

que a presiones más altas, y debido a la fuerza impulsora, la polarización se vea reducida por la absorción interna de las partículas superficiales.

- d. El rechazo de proteínas fue superior al 98% en todos los casos, mientras que el rechazo de nitrógeno total (NT) disminuyó al aumentar la presión. Esto avala la hipótesis de una reducción de la capa de polarización por concentración, coincidiendo su disminución con la selectividad de la membrana a altas presiones.
16. Los resultados obtenidos en la UF de la salmuera sometida sólo a filtración como pretratamiento (UF-S<sub>2</sub>), mostraron que:
- a. En el rango de presión ensayados, la relación proporcional directa entre  $J$  y  $\Delta P$  se da sólo para las presiones que van de 1 a 3 bar, mientras que la tasa de variación de la densidad de flujo permanece casi estacionaria a  $\Delta P$  mayores a 3 bar
  - b. En los ensayos con  $\Delta P \leq 3$  bar, el ensuciamiento ( $R_f$ ) es casi constante, mientras que a  $\Delta P > 3$  bar  $R_f$  aumenta casi proporcionalmente con la diferencia de presión aplicada. A diferencia del comportamiento presentado a presiones más bajas, a una diferencia de presión sobre los 3 bar el ensuciamiento superficial empieza a generar un rol más protagónico, superando el efecto que proporcionalmente tiene en la resistencia por ensuciamiento interno ( $R_{if}$ ).
  - c. El rechazo de proteínas fue superior al 98% en todos los casos. El rechazo de nitrógeno total (NT) aumentó con el incremento de la presión. Lo anterior concuerda con el aumento de la resistencia debida a la deposición de partículas de mayor tamaño y a la capa por polarización por concentración que aumentan la selectividad de la membrana a altas presiones.
17. La principal ventaja de la ultrafiltración combinada con la MF como pretratamiento radica en el comportamiento lineal de  $J$  frente a  $\Delta P$ , lo que supone que es posible trabajar con una mayor fuerza de impulsión

---

obteniendo un incremento significativo de  $J$  (valor máximo aproximado de  $57 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  a 5 bar para el rango de  $\Delta P$  ensayadas). Sin embargo presenta la desventaja que, al considerar un tratamiento previo de MF, será necesario considerar una relación de  $1,4 \text{ m}^2$  de superficie de membrana de MF por cada  $\text{m}^2$  de superficie de membrana de ultrafiltración en el diseño de un sistema de tratamiento continuo, lo que supone un costo adicional.

18. Las pruebas realizadas en UF en modo concentración (sin MF como tratamiento previo), mostraron que:
  - a. El comportamiento del ensayo a 3 bar es similar a los datos obtenidos en los ensayos a concentración constante, manteniendo la densidad de flujo de permeado en el tiempo y alcanzando un factor de reducción de volumen ( $FRV$ ) de aproximadamente 1,4 a los 180 minutos de proceso
  - b. La DQO se redujo en un  $27\pm 2 \%$ , mientras que la  $\text{DBO}_5$  lo hizo en un  $74\pm 1 \%$ , alcanzando un valor en el permeado de  $640\pm 10 \text{ mgO}_2/\text{L}$ .
  - c. La retención de NT fue del  $37\pm 1 \%$ , valor algo superior a los observados en las pruebas de UF a concentración constante, donde se alcanzaron valores entorno al 35%. Este comportamiento es probable que se deba que el aumento de la concentración en el alimento produzca un aumento selectividad de la membrana por efecto de la polarización por concentración.
  - d. El rechazo de proteínas fue superior a un 98%, mientras que el permeado obtenido se observó traslúcido, determinándose una turbidez  $< 1 \text{ FAU}$ .
  - e. La electroforesis confirmó el rechazo de proteínas determinado analíticamente, no detectándose las bandas características en las muestras analizadas. Las muestras correspondientes a la salmuera del rechazo mostraron bandas que se corresponden a las encontradas en la salmuera alimento, las que se presentan con mayor intensidad.

## VIII. Conclusiones

---

19. Como conclusión global, los resultados obtenidos demuestran la factibilidad tecnológica de la aplicación de la tecnología de membranas en la remoción de las partículas coloidales presentes en la salmuera residual del desalado de bacalao. La efectividad y eficiencia de proceso dependerán de las condiciones de operación utilizadas, lo que resalta la importancia del estudio del efecto de éstas en la densidad de flujo y en el ensuciamiento de las membranas, logrando compatibilizar el rendimiento del proceso con la vida útil de las membranas utilizadas. Por lo anterior, es conveniente realizar estudios adicionales que permitan poner a punto el proceso y evaluar los costes asociados a la configuración diseñada.

## IX. BIBLIOGRAFÍA



- 
- AENOR (2002) UNE 77004. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Asociación Española de Normalización y Certificación.
- AFONSO, M. D. & BÓRQUEZ, R. (2002) Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes - prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination*, 142, 29-45.
- AFONSO, M. D. & BÓRQUEZ, R. (2003) Nanofiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination*, 151, 131-138.
- AFONSO, M. D., BRITES, A. M. & MOHSEN, M. (2002) Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters. *Desalination*, 149, 153-162.
- AFONSO, M. D., FERRER, J. & BÓRQUEZ, R. (2004) An economic assessment of protein recovery from fish meal wastewaters by ultrafiltration. *Desalination*, 165, 281.
- ALMAS, K. A. (1985) Applications of crossflow membrane technology in the fishing industry. *Desalination*, 53, 167-180.
- ALUKO, R. & YADA, R. (1994) Structure-function relationships of cowpea (*Vigna unguiculata*) globulin isolate: influence of pH and NaCl on physicochemical and functional properties. *Food Chemistry*, 53, 259-265.
- ALVAREZ, R., SAN MARTÍN, F. & COCA, J. (1989) Polarización de concentración en los procesos con membranas I. Conceptos y aplicaciones a la osmosis inversa. *Ingeniería química*, 240, 199-206.
- ANDRÉS, A., RODRÍGUEZ-BARONA, S. & BARAT, J. M. (2005) Analysis of some cod-desalting process variables. *Journal of Food Engineering*, 70, 67-72.
- ANDRÉS, A., RODRÍGUEZ-BARONA, S., BARAT, J. M. & FITO, P. (2005) Salted cod manufacturing: influence of salting procedure on process yield and product characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69, 467-471.

- ANDRÉS, L. J., ÁLVAREZ, R. & COCA, J. (1991) Polarización de concentración en los procesos con membrana II. Aplicación a la ultrafiltración. *Ingeniería química*, 263, 211-219.
- AOAC (2000) *Official methods of analysis of AOAC International*. 17th ed. Gaithersburg, MD, Association of Official Analytical Chemist.
- APHA (1998) *Standard methods for examination of water and wastewater*. IN CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E. & EATON, A. D. (Eds.) 20th ed. Washington, American Public Health Association.
- APPLEGATE, L. (1984) Membrane separation processes. *Chemical engineering*, 12, 64-89.
- BACCHIN, P., AIMAR, P. & FIELD, R. W. (2006) Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281, 42-69.
- BAKER, R. W. (2004) *Membrane technology and applications*, Chichester, John Willy & Sons Ltd.
- BARAT, J. M., GALLART-JORNET, L., ANDRÉS, A., AKSE, L., CARLEHÖG, M. & SKJERDAL, O. T. (2006a) Influence of cod freshness on the salting, drying and desalting stages. *Journal of Food Engineering*, 73, 9-19.
- BARAT, J. M., RODRÍGUEZ BARONA, S., CASTELLÓ, M., ANDRÉS, A. & FITO, P. (2004b) Cod desalting process as affected by water management. *Journal of Food Engineering*, 61, 353-357.
- BARAT, J. M., RODRÍGUEZ-BARONA, S., ANDRÉS, A. & VISQUERT, M. (2004a) Mass transfer analysis during the cod desalting process. *Food Research International*, 37, 203-208.
- BARAT, J. M., VIDAL-BROTÓNS, D., LÓPEZ-PASCUAL, E. & GRAS, M. L. (2006b) Quantification and kinetics of the residual brine generation during ham and shoulder pile salting. *Meat Science*, 73, 576-580.

- BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. (2004) Food Chemistry, Berlin, Springer.
- BERK, Z. (2009) Membrane processes. Food Process Engineering and Technology. San Diego, Academic Press.
- BOP162 (1995) Ordenanza de Saneamiento, Valencia, España, Edicto del Excelentísimo Ayuntamiento de Valencia.
- BRYANT, C. M. & MCCLEMENTS, D. J. (2000) Influence of NaCl and CaCl<sub>2</sub> on cold-set gelation of heat-denatured whey protein. Journal of Food Science, 65, 801-804.
- CABERO, M. L., RIERA, F. A. & ÁLVAREZ, R. (1999) Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures. Journal of Membrane Science, 154, 239-250.
- CANAL, L. E. & HERNÁNDEZ, E. R. (1975) Recycling of fermented brine in citron curing. Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico, 59, 199-207.
- CE (1991) Directiva 91/271/CEE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas.
- CE (1998) Directiva 98/15/CE. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Bruselas.
- CERPA, A., TARTAJ, P., GARCÍA-GONZÁLEZ, M., GARCELL, L. & SERNA, C. (2000) Efecto de la concentración y naturaleza del electrolito sobre el potencial zeta y el esfuerzo cortante inicial en suspensiones leteríticas. Tecnología Química, XX, 52-62.
- CHARCOSSET, C. (2006) Membrane processes in biotechnology: An overview. Biotechnology Advances, 24, 482-492.
- CHEFTEL, J. C., CUQ, J. L. & LORIENT, D. (1989) Proteínas Alimentarias. Bioquímica. Propiedades funcionales. Valor nutritivo. Modificaciones químicas., Zaragoza, Acribia S.A.

- CHERYAN, M. (1998) Ultrafiltration and microfiltration handbook, Boca Raton, CRC Press LLC.
- CONTRERAS, J. (2008) Los caminos de la innovación alimentaria (II). Revista de la distribución y producción, 331, 80-86.
- CORREA DAS NAVESA, L., CORREA CABRAL, L., PENTEADO STEPHAN, M., GOMES FERREIRA, L. & DA MATTA, V. (2006) Recovery of proteins from residual brine of squid processing. *Alimentaria* 378, 119-123.
- CUARTAS-URIBE, B., ALCAINA-MIRANDA, M. I., SORIANO-COSTA, E., MENDOZA-ROCA, J. A., IBORRA-CLAR, M. I. & LORA-GARCÍA, J. (2009) A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. *Desalination*, 241, 244-255.
- DOMÍNGUEZ DOMÍNGUEZ, J. (2006) Optimización simultánea para la mejora continua y reducción de costos en procesos. *Ingeniería y Ciencia*, 2, 145-162.
- DORSON, W. J., COTTER, D. J. & PIZZICONI, V. B. (1975) Ultrafiltration of molecules through deposited protein layers. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 21, 132-137.
- DOSHI, M. & TRETTIN, D. (1981) Ultrafiltration of colloidal suspensions and macromolecular solutions in an unstirred batch cell. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 20, 221-229.
- DUMON, S. & BARNIER, H. (1992) Ultrafiltration of protein solutions on ZrO<sub>2</sub> membranes. The influence of surface chemistry and solution chemistry on adsorption. *Journal of Membrane Science*, 74, 289-302.
- ÉLYSÉE-COLLEN, B. & LENCKI, R. W. (1997) Protein ultrafiltration concentration polarization layer flux resistance I. Importance of protein layer morphology on flux decline with gelatin. *Journal of Membrane Science*, 129, 101-113.
- ERIKSON, U., VELIYULIN, E., SINGSTAD, T. E. & AURSAND, M. (2004) Salting and Desalting of Fresh and Frozen-thawed Cod (*Gadus morhua*) Fillets: A Comparative Study Using <sup>23</sup>Na NMR, <sup>23</sup>Na MRI, Low-field <sup>1</sup>H NMR, and

- 
- Physicochemical Analytical Methods. *Journal of Food Science*, 69, FEP107-FEP114.
- FENNEMA, O. R. (1996) *Food chemistry*, New York, Marcel Dekker.
- FREDONIA GROUP INC. (2006) US membrane separation technologies demand to reach \$3.7 billion in 2010. *Research Studies - Fredonia Group*. Thomson Gale.
- FREDONIA GROUP INC. (2009) *World membranes. Global forecasts for 2012 & 2017*. *Research Studies - Fredonia Group*. Thomson Gale.
- FROM (2008) Hábitos de compra, conservación y consumo de los productos pesqueros en la población española 2007. Ministerio de Agricultura, Pesca, y Alimentación - Gobierno de España.
- GALLART, L. (2006) *La salazón tradicional del pescado. Influencia del método de salado y almacenamiento en salmón y bacalao*. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- GALLART, L., ESCRICHE, I. & FITO, P. (2004) *La salazón de pescado, una tradición en la dieta mediterránea*, Valencia, Editorial UPV (Universidad Politécnica de Valencia).
- GARRIDO-FERNÁNDEZ, A., BRENES-BALBUENA, M., GARCÍA-GARCÍA, P. & ROMERO-BARRANCO, C. (2001) Problems related to fermentation brines in the table olive sector. IN PEDRO FITO, A. C., JOSÉ M. BARAT, WALTER E. L. SPIESS Y DIANA BEHSNILIAN (Ed.) *Osmotic dehydration & vacuum impregnation: applications in food industries*. Pennsylvania, Technomic Publishing Company Inc.
- HABIBI, A., AROUJALIAN, A., RAISI, A. & ZOKAEE, F. (2009) Influence of operating parameters on clarification of carrot juice by microfiltration process. *Journal of Food Process Engineering*
- HEINEMANN, P., HOWELL, J. A. & BRYAN, R. A. (1988) Microfiltration of protein solutions: effect of fouling rejection. *Desalination*, 68, 243-250.

- HERNÁNDEZ, A., TEJERINA, F., ARRIBAS, J. I., MARTÍNEZ, L. & MARTÍNEZ, F. (1990) Microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa, Murcia, Universidad de Murcia. Secretariado de publicaciones.
- HUA, F. L., TSANG, Y. F., WANG, Y. J., CHAN, S. Y., CHUA, H. & SIN, S. N. (2007) Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 128, 169-175.
- HUANG, L. & MORRISSEY, M. T. (1998) Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: Roles of pore blocking and surface cake formation. *Journal of Membrane Science*, 144, 113-123.
- IBÁÑEZ, R., ALMÉCIJA, M. C., GUADIX, A. & GUADIX, E. M. (2007) Dynamics of the ceramic ultrafiltration of model proteins with different isoelectric point: Comparison of B-lactoglobulina and lysozyme. *Separation and Purification Technology*, 57, 314-320.
- KIM, K. J., FANE, A. G., FELL, C. J. D. & JOY, D. C. (1992) Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 68, 79-91.
- KITABATAKE, N., FUJITA, Y. & KINEKAWA, Y.-I. (1996) Viscous sol and gel formation from process whey protein below 25°C. *Journal of Food Science*, 61, 500-503.
- KUCA, M. & SZANIAWSKA, D. (2009) Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. *Desalination*, 241, 227-235.
- LIN, T. M., PARK, J. W. & MORRISSEY, M. T. (1995) Recovered Protein and Reconditioned Water from Surimi Processing Waste. *Journal of Food Science*, 60, 4-9.
- LO, Y. M., CAO, D., ARGIN-SOYSAL, S., WANG, J. & HAHM, T.-S. (2005) Recovery of protein from poultry processing wastewater using membrane ultrafiltration. *Bioresource Technology*, 96, 687-698.

- MAGNÚSSON, H., SVEINSDÓTTIR, K., LAUZON, H. L., THORKELSDÓTTIR, Á. & MARTINSDÓTTIR, E. (2006) Keeping Quality of Desalted Cod Fillets in Consumer Packs. *Journal of Food Science*, 71, M69-M76.
- MARTÍNEZ, A. (2002) Desalado del bacalao (*Gadus morhua*) seco salado y su conservación en fresco. *Alimentaria: Revista de tecnología e higiene de los alimentos*, 169, 51-54.
- MARTÍNEZ-ALVAREZ, O. & GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. (2005) The effect of brine composition and pH on the yield and nature of water-soluble proteins extractable from brined muscle of cod (*Gadus morhua*). *Food Chemistry*, 92, 71-77.
- MARTÍNEZ-ALVAREZ, O. & GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. (2006) Effect of brine salting at different pHs on the functional properties of cod muscle proteins after subsequent dry salting. *Food Chemistry*, 94, 123-129.
- MOCHIZUKI, S. & ZYDNEY, A. (1993) Sieving Characteristics of Albumin Deposits Formed during Microfiltration. *Journal of Colloid and Interface*, 158, 136-145.
- MOUROUZIDIS-MOUROUZIS, S. A. & KARABELAS, A. J. (2008) Whey protein fouling of large pore-size ceramic microfiltration membranes at small cross-flow velocity. *Journal of Membrane Science*, 323, 17-27.
- MULDER, M. (1996) *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- MULLER, H. G. (1978) *Introducción a la reología de los alimentos*, Zaragoza, Acribia S.A.
- NAJAFPOUR, G. D. (2007) *Membrane Separation Processes*. *Biochemical Engineering and Biotechnology*. Amsterdam, Elsevier.
- NAVARRO, E. (2006) *Estudio de la eliminación de proteínas en salmueras residuales por acidificación y centrifugación*. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.

- NINOMIYA, K., OOKAWA, T., TSUCHIYA, T. & MATSUMOTO, J. J. (1985) Recovery of water soluble proteins in waste wash water of fish processing plants of ultrafiltration. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 51, 1133-1138.
- NORGE (2008) Exportación noruega de bacalao tradicional a España. Consejo de Productos del Mar de Noruega. Consultado el 25 de mayo, 2008, en <http://www.mardenoruega.com/binary?id=46849>
- NOUGIER, L.-R., BEAUJEU, J. & MOLLAT, M. (1989) De la prehistoria al fin de la edad media, Madrid, Espasa Calpe.
- OPONG, W. S. & ZYDNEY, A. L. (1991) Hydraulic permeability of protein layers deposited during ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 41-60.
- OROZCO, C., ALBARRÁN, G., ESTEBAN, R. & GARCÍA, S. (2008) Ultrafiltración de Caldos de Fermentación. *Información Tecnológica*, 19, 37-44.
- PALACIO MARTÍNEZ, L. (1999) Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Facultad de Ciencias. Valladolid, Universidad de Valladolid.
- PALECEK, S. P. & ZYDNEY, A. L. (1994) Hydraulic permeability of protein deposits formed during microfiltration: effect of solution pH and ionic strength. *Journal of Membrane Science*, 95, 71-81.
- PERSSON, A., JÖNSSON, A.-S. & ZACCHI, G. (2003) Transmission of BSA during cross-flow microfiltration: influence of pH and salt concentration. *Journal of Membrane Science*, 223, 11-21.
- PINNEKAMP, J. & FRIEDRICH, H. (2006) Membrane technology for waste water treatment, Aachen, Fiw Verlag.
- RAVENTÓS SANTAMARÍA, M. (2005) Industria alimentaria. Tecnologías emergentes, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya S.L.

- 
- RESTREPO GALLEGO, M. (2006) Producción más limpia en la industria alimentaria. *Produccion + Limpia*, 1, 87-101.
- RIPPERGER, S. & ALTMANN, J. (2002) Crossflow microfiltration - state of the art. *Separation and Purification Technology*, 26, 19-31.
- RODRÍGUEZ, S. (2003) Estudio del proceso de salado y desalado de bacalao (*Gadus morhua*). Evaluación de alternativas a los procesos tradicionales. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- RODRÍGUEZ-BARONA, S., GALLART-JORNET, L., BARAT, J. M., ANDRÉS, A., SERRA, J. A., ESCRICHE, I. & FITO, P. (2003) El desalado del bacalao: Un problema por resolver. *Alimentaria: Revista de tecnología e higiene de los alimentos*, 348, 95-99.
- ROMERO BARRANCO, C., BRENES BALBUENA, M., GARCÍA GARCÍA, P. & GARRIDO FERNÁNDEZ, A. (2001) Management of spent brines or osmotic solutions. *Journal of Food Engineering*, 49, 237-246.
- ROMERO VILLAFRANCA, R. & ZÚNICA RAMAJO, L. R. (2005) Métodos estadísticos en ingeniería, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- SAHIN, S. & SUMNU, S. (2006) *Physical properties of foods*, New York, Springer Science+Business Media, LLC.
- SANZ, B. & UBALDO, J. (2001) El abastecimiento y consumo de pescado en Madrid durante el antiguo régimen. *La pesca en la economía española de los siglos XVIII-XX.*, Congreso Asociación Histórica Económica.
- SAXENA, A., TRIPATHI, B. P., KUMAR, M. & SHAHI, V. K. (2009) Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 1-22.
- SCHULTZ, N., METREVELI, G., FRANZREB, M., FRIMMEL, F. H. & SYLDATK, C. (2008) Zeta potential measurement as a diagnostic tool in enzyme immobilization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66, 39-44.

- SHAW, D. J. (1992) Introduction to colloid and surface chemistry, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- SINGH, G. & SONG, L. (2007) Experimental correlations on pH and ionic strength effects on the colloidal fouling potential of silica nanoparticles in crossflow ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 303, 112-118.
- SUKI, A., FANE, A. G. & FELL, C. J. D. (1984) Flux decline in protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 21, 269-283.
- TANIGUCHI, M., KILDUFF, J. E. & BELFORT, G. (2003) Modes of Natural Organic Matter Fouling during Ultrafiltration. *Environmental Science & Technology*, 37, 1676-1683.
- TAYLOR, J. R. (1997) An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements, Sausalito, California, University Science Books.
- TORRES, M. R., RAMOS, A. J. & SORIANO, E. (2004) Impact of processing conditions on the ultrafiltration of blood proteins with experimental polyamide membranes. *International Journal of Food Science & Technology*, 39, 121-123.
- TRZEBIATOWSKA, M., SZANIAWSKI, A. R. & SPENCER, H. G. (1996) Effects of pH on the ultrafiltration of bovine serum albumin at high ionic strength using a macroporous titania membrane. *Journal of Food Process Engineering*, 19, 469-478.
- UNEP Cleaner Production. United Nations Environmental Program (UNEP). Consultado el 25 de Noviembre, 2009, en <http://www.unep.fr/scp/cp/understanding/>
- VAN REIS, R. & ZYDNEY, A. (2007) Bioprocess membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 297, 16-50.
- VANDANJON, L., CROS, S., JAOUEN, P., QUÉMÉNEUR, F. & BOURSEAU, P. (2002) Recovery by nanofiltration and reverse osmosis of marine flavours from seafood cooking waters. *Desalination*, 144, 379-385.

- 
- VERA, M. L. (1998) Microfiltración de agua residual depurada. Mejora del flujo de permeado por inyección de gas. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica. La Laguna, Universidad de La Laguna.
- VISVANATHAN, C. & BEN AÏM, R. (1989) Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 45, 3-15.
- VYAS, H. K., BENNETT, R. J. & MARSHALL, A. D. (2000a) Influence of feed properties on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal*, 10, 855-861.
- VYAS, H. K., BENNETT, R. J. & MARSHALL, A. D. (2000b) Influence of operating conditions on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal*, 10, 477-487.
- VYAS, H. K., MAWSON, A. J., BENNETT, R. J. & MARSHALL, A. D. (2000c) A new method for estimating cake height and porosity during crossflow filtration of particulate suspensions. *Journal of Membrane Science*, 176, 113-119.
- WAKEMAN, R. J. (1994) Visualization of cake formation in crossflow microfiltration. *Chemical Engineering Research and Design*, 72, 530-540.
- ZAPATA-MONTOYA, J. E., GUADIX, E. M. & GUADIX, A. (2006) Long-term effects of chemical cleaning in the performance of ultrafiltration ceramic membranes. *Desalination*, 200, 316-318.
- ZYDNEY, A., HO, C. & YUAN, W. (2003) Fouling phenomena during microfiltration: effects of pore blockage, cake filtration, and membrane morphology. IN BHATTACHARYYA, D. & BUTTERFIELDS, D. A. (Eds.) *New insights into membrane science and technology: polymeric and biofunctional membranes*. Amsterdam, Elsevier.



**X. ANEXOS**



### 10.1. ESTIMACION DEL ERROR PROPAGADO EN EL CÁLCULO DE ÍNDICES

Considerando que las incertidumbres de las variables medidas eran independientes y aleatorias, se utilizaron las siguientes ecuaciones para el cálculo de la incertidumbre (Taylor, 1998):

- Para la suma o diferencia de variables ( $q$ ), la incertidumbre ( $\delta q$ ) es igual a la suma cuadrática de sus respectivas incertidumbres:

$$\delta q = \sqrt{(\delta x)^2 + (\delta y)^2 + \dots + (\delta w)^2} \quad (10.1)$$

- En el caso de una función ( $q$ ), de una o más variables ( $x, \dots, z$ ), la incertidumbre fue calculada por la ecuación general siguiente:

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x} \cdot \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \cdot \delta z\right)^2} \quad (10.2)$$

- Como estimador de una medida característica de dos o más variables medidas o calculadas, con sus respectivas incertidumbres, se utilizó la media ponderada; siendo la ponderación de cada medida el recíproco de la incertidumbre correspondiente al cuadrado:

$$\bar{X}_p = \frac{\sum \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \cdot x_i\right)}{\sum \left(\frac{1}{\sigma_i^2}\right)} \quad (10.3)$$

- La incertidumbre de la media ponderada se calculó, considerando la propagación del error, con la siguiente ecuación:

$$\sigma_p = \frac{1}{\sqrt{\sum \left(\frac{1}{\sigma_i^2}\right)}} \quad (10.4)$$

Aplicando las ecuaciones de propagación del error, se estimaron las incertidumbres en los índices que se utilizaron en la caracterización de los procesos de desalado y en los valores medios obtenidos. Las ecuaciones para el cálculo de la incertidumbre de cada índice se muestran a continuación:

- Incertidumbre del índice de variación de la masa total de bacalao

$$\delta IM_t^c = \sqrt{\left(\frac{1}{M_o^c} \cdot \delta M_t^c\right)^2 + \left(\frac{M_t^c}{M_o^{c2}} \cdot \delta M_o^c\right)^2} \quad (10.5)$$

- Incertidumbre del índice de variación de masa de agua

$$\delta IM_t^w = \sqrt{\left(\frac{x_t^w}{M_o^c} \cdot \delta M_t^c\right)^2 + \left(\frac{M_t^c \cdot x_t^w}{M_o^{c2}} \cdot \delta M_o^c\right)^2 + \left(\frac{M_t^c}{M_o^c} \cdot \delta x_t^w\right)^2 + (\delta x_o^w)^2} \quad (10.6)$$

- Incertidumbre del índice de variación de masa de NaCl

$$\delta IM_t^{NaCl} = \sqrt{\left(\frac{x_t^{NaCl}}{M_o^c} \cdot \delta M_t^c\right)^2 + \left(\frac{M_t^c \cdot x_t^{NaCl}}{M_o^{c2}} \cdot \delta M_o^c\right)^2 + \left(\frac{M_t^c}{M_o^c} \cdot \delta x_t^{NaCl}\right)^2 + (\delta x_o^{NaCl})^2} \quad (10.7)$$

- Incertidumbre de la fracción de sal en el músculo

$$\delta Z = \sqrt{\left(\frac{x^w}{(x^{NaCl} + x^w)^2} \cdot \delta x^{NaCl}\right)^2 + \left(\frac{x^{NaCl}}{(x^{NaCl} + x^w)^2} \cdot \delta x^w\right)^2} \quad (10.8)$$

- Incertidumbre para  $\eta$  (masa de salmuera residual generada por unidad de masa de bacalao salado)

$$\delta \eta = \sqrt{\left(\frac{1}{M_0^c} \cdot \delta M_s\right)^2 + \left(\frac{M_s}{(M_0^c)^2} \cdot \delta M_0^c\right)^2} \quad (10.9)$$

## 10.2. RESUMEN DE ANOVA Y GRUPOS HOMOGÉNEOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS EN LAS EXPERIENCIAS DE MICROFILTRACIÓN (MF)

Tabla 10. 1. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 0,15 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 98609,30          | 5  | 19721,86       | 687,13  | 0,0000  |
| Intra grupos      | 344,42            | 12 | 28,70          |         |         |
| Total (Corregido) | 98953,72          | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 2. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 0,15 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>300</sub> | 3     | 329,4 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 332,3 | X                 |
| P <sub>210</sub> | 3     | 333,4 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 373,7 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 471,6 | X                 |
| Alimento         | 3     | 515,6 | X                 |

Tabla 10. 3. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 0,30 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 84735,20          | 5  | 16947,04       | 328,44  | 0,0000  |
| Intra grupos      | 619,18            | 12 | 51,60          |         |         |
| Total (Corregido) | 85354,38          | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 4. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 0,30 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>300</sub> | 3     | 304,8 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 306,6 | X                 |
| P <sub>210</sub> | 3     | 308,0 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 322,9 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 439,1 | X                 |
| Alimento         | 3     | 469,7 | X                 |

Tabla 10. 5. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 0,50 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 105343,00         | 5  | 21068,60       | 491,78  | 0,0000  |
| Intra grupos      | 514,10            | 12 | 42,84          |         |         |
| Total (Corregido) | 105857,10         | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 6. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 0,50 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>300</sub> | 3     | 280,7 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 298,0 | X                 |
| P <sub>210</sub> | 3     | 304,5 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 348,8 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 427,4 | X                 |
| Alimento         | 3     | 448,1 | X                 |

Tabla 10. 7. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 0,75 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 153297,00         | 5  | 30659,40       | 1030,47 | 0,0000  |
| Intra grupos      | 357,03            | 12 | 29,75          |         |         |
| Total (Corregido) | 153654,03         | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 8. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 0,75 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>300</sub> | 3     | 274,9 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 283,2 | X X               |
| P <sub>210</sub> | 3     | 288,5 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 316,0 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 458,4 | X                 |
| Alimento         | 3     | 506,3 | X                 |

Tabla 10. 9. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 1 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 136012,00         | 5  | 27202,40       | 387,89  | 0,0000  |
| Intra grupos      | 841,55            | 12 | 70,13          |         |         |
| Total (Corregido) | 136853,55         | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 10. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 1 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>300</sub> | 3     | 258,8 | X                 |
| P <sub>210</sub> | 3     | 260,5 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 289,0 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 314,9 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 440,7 | X                 |
| Alimento         | 3     | 478,0 | X                 |

Tabla 10. 11. ANOVA para contenido en proteínas en MF a 1,25 bar

| Fuente            | Suma de cuadrados | GL | Cuadrado medio | Razón-F | Valor-P |
|-------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------|
| Entre grupos      | 181913,00         | 5  | 36382,60       | 663,82  | 0,0000  |
| Intra grupos      | 657,70            | 12 | 54,81          |         |         |
| Total (Corregido) | 182570,70         | 17 |                |         |         |

Tabla 10. 12. Prueba de rangos múltiples para proteína en MF a 1,25 bar

| Etapa            | Casos | Media | Grupos homogéneos |
|------------------|-------|-------|-------------------|
| P <sub>210</sub> | 3     | 239,2 | X                 |
| P <sub>300</sub> | 3     | 248,6 | X                 |
| P <sub>90</sub>  | 3     | 281,0 | X                 |
| P <sub>0</sub>   | 3     | 267,3 | X                 |
| Filtrado         | 3     | 464,1 | X                 |
| Alimento         | 3     | 486,7 | X                 |

### 10.3. CONTRIBUCIONES

Col·lecció  
«e-Treballs d'Informàtica i Tecnologia»  
Núm. 7

# INGENIERÍA DE RESIDUOS

## HACIA UNA GESTIÓN SOSTENIBLE

I SIMPOSIO IBEROAMERICANO  
SOBRE INGENIERÍA DE RESIDUOS

**A. Gallardo, M.D. Bovea,  
F. J. Colomer, G. Monrás, M. Carlos (eds.)**



## EFFECTO DEL pH EN LA FILTRACIÓN FRONTAL DE SALMUERA RESIDUAL DEL DESALADO DE BACALAO

Muñoz-Guerrero, H.<sup>1</sup>; Gutiérrez, M.<sup>2,3</sup>; Vidal-Brotóns, D.<sup>2</sup>; Barat, J.M.<sup>2</sup>; Gras, M.<sup>2</sup>; Alcaína-Miranda, M.I.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Alimentos. Centro Regional de Estudios y Educación Ambiental (CREA). Facultad de Recursos del Mar. Universidad de Antofagasta. Antofagasta, Chile.

<sup>2</sup>Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IU-IAD). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

### RESUMEN

El proceso de desalado de bacalao genera una salmuera residual con sólidos contaminantes, tanto disueltos como en suspensión, por lo que la gestión medioambiental de este vertido se hace necesaria. La tecnología de membranas es una opción que permite en forma simultánea concentrar estos efluentes y separar selectivamente sus componentes. Sin embargo, este tipo de tecnologías presenta la desventaja de bajar notablemente su rendimiento debido al ensuciamiento de la membrana. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto del pH en la filtración frontal, como tratamiento previo a la utilización de una operación de membranas. La salmuera residual utilizada en las pruebas fue obtenida del desalado de filetes de bacalao salado, en una relación de 1:7 partes en masa bacalao:agua. El proceso de filtración frontal se realizó a tres valores de pH: 6,5; 4,0 y 3,0; utilizando un filtro de 1,5 micras. Los resultados mostraron que el flujo de permeado fue mayor a pH 6,5, mientras que el análisis de los sólidos volátiles indicó una menor presencia en el permeado a pH 6,5 ( $0,141 \pm 0,005$  %), respecto a los permeados obtenidos a pH 4,0 ( $0,20 \pm 0,01$  %) y a pH 3,0 ( $0,19 \pm 0,02$  %), a un nivel de significancia del 5%.

### Palabras clave

Filtración frontal, salmuera residual, microfiltración, tratamiento de residuos, alimentos.

---

\* vidal@tal.upv.es

## PROTEÍNAS Y PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN EN SALMUERA RESIDUAL DEL DESALADO DE BACALAO

**Muñoz-Guerrero, H.<sup>1</sup>; Gutiérrez, M.<sup>2,3</sup>; Vidal-Brotóns, D.<sup>2\*</sup>; Barat, J.M.<sup>2</sup>; Gras, M.<sup>2</sup>; Toldrá, F.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Alimentos. Centro Regional de Estudios y Educación Ambiental (CREA). Facultad de Recursos del Mar. Universidad de Antofagasta. Antofagasta, Chile.

<sup>2</sup>Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IU-IAD). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

<sup>4</sup>Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC). Burjassot, Valencia, España.

### RESUMEN

Los cambios de hábitos de la sociedad y el deseo de satisfacer las demandas de los consumidores han llevado a la industria del bacalao al desarrollo de productos desalados. El desalado de bacalao es una operación que involucra procesos de transferencia de materia, donde principalmente se transfieren iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y proteínas solubles, por lo que la salmuera residual generada debe ser gestionada desde el punto de vista medioambiental. El objetivo del presente estudio fue caracterizar los tamaños de las partículas en suspensión y las proteínas presentes en la salmuera residual del desalado de bacalao, para su posterior tratamiento. La salmuera residual utilizada en las pruebas fue obtenida del desalado de filetes de bacalao salado, en una relación de 1:7 partes en masa bacalao:agua. El análisis del tamaño de partículas se realizó por difracción láser en un equipo Master Sizer 2000. La determinación cuantitativa de proteínas se realizó mediante electroforesis en gel (SDS-PAGE). Los resultados indicaron que las partículas en suspensión presentaron un tamaño superior a  $0,3 \mu\text{m}$  (diámetro de una esfera equivalente), y una distribución multimodal. La electroforesis mostró la presencia de una banda de intensidad débil de proteínas en torno a 42 kDa y una de mayor intensidad en torno a 9 kDa.

### Palabras clave

Proteínas en salmuera, tamaño de partículas, salmuera residual, desalado de bacalao, difracción láser.

---

\* vidal@tal.upv.es

**18th International Congress  
of Chemical and Process Engineering**  
27 - 31 August 2008 • Praha • Czech Republic

**Summaries 5  
Systems and Technology**



**CHISA 2008**

**ČSCHI** ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING

**EFCE** European Federation  
of Chemical Engineering  
EFCE Event 063

**IA** Inženýrská akademie České republiky  
Engineering Academy of the Czech Republic  
**AICHE** American Institute of Chemical Engineers  
Cooperators

**[www.chisa.cz/2008](http://www.chisa.cz/2008)**

P1.317

### Mass transfer in cod desalting. Quantification and determination of some characteristics of the residual brine relevant for its environmental management using membrane technology

H. Muñoz, <sup>3</sup>M. Gutiérrez, <sup>2</sup>A. García De Los Ríos, <sup>2</sup>D. Vidal-Brotóns, <sup>2</sup>J.M. Barat, <sup>2</sup>M.L. Gras, <sup>3</sup>M.I. Alcaina

<sup>1</sup>Department of Food, Regional Center of Study and Environmental Education (CREA), Mecusup ANT003, Faculty of Sea Resources, Universidad de Antofagasta. Avda. Angamos 601, Antofagasta (1270300), Chile. E-Mail: hmunoz@uantof.cl.

<sup>2</sup>Institute of Food Engineering for Development (IU-IAD), Department of Food Technology, Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, Valencia (46022), Spain. E-Mail: vidal@tal.upv.es; <sup>3</sup>Chemical and Nuclear Engineering Department, Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n, Valencia (46022), Spain. E-Mail: malcaina@iqn.upv.es.

#### 1. Introduction

Salted cod is an important ingredient for many typical food preparations of some Mediterranean countries diet (Barat et al., 2003). It's a heavily salted product (about 20% in salt) which needs to be desalted before its consumption. The residual brine of the industrial desalting process is waste water with a difficult environmental management. The aim of this work was to quantify the production of this residual brine and to determine its composition in view of its processing by means of membrane technology.

#### 2. Materials and methods

Residual brine came from desalting of cod fillets in plastic containers, using a 1 to 7 fish to water weight ratio, at 4°C, for 72 hours. Experimental trials were done in duplicate (P<sub>1</sub> and P<sub>2</sub>).

Table 1. Equations and notations used in process quantification and values obtained

| Parameter/Index   | Notations/Equations  | P <sub>1</sub> | P <sub>2</sub> |
|---|--|----------------|----------------|
| Cod mass at the beginning (0) of the process                                | $M_0^c$  | 27.04          | 5.5            |
| Cod mass at end (t) of the process  | $M_t^c$  | 33.74          | 6.72           |
| Weight fraction of water in cod fillets at the beginning (0) of the process | $x_0^w$  | 0.552          | 0.521          |
| Weight fraction of water in cod fillets at end (t) of the process           | $x_t^w$  | 0.766          | 0.728          |
| Weight fraction of NaCl in cod fillets at the beginning (0) of the process  | $x_0^{NaCl}$   | 0.226          | 0.213          |
| Weight fraction of NaCl in cod fillets at end (t) of the process            | $x_t^{NaCl}$   | 0.031          | 0.031          |
| Total mass variation index in cod fillets                                   | $IM_T^0 = \left( \frac{M_t^c - M_0^c}{M_0^c} \right)$  | 0.248          | 0.222          |
| Water mass variation index in cod fillets                                   | $IM_T^w = \left( \frac{M_t^c \cdot x_t^w - M_0^c \cdot x_0^w}{M_0^c} \right)$                | 0.404          | 0.369          |
| NaCl mass variation index in cod fillets                                    | $IM_T^{NaCl} = \left( \frac{M_t^c \cdot x_t^{NaCl} - M_0^c \cdot x_0^{NaCl}}{M_0^c} \right)$ | -0.187         | -0.175         |

Quantification of mass transfer was done by analysing the residual brine and calculating the parameters shown in Table 1 (Barat et al., 2006). Analytical determinations: total solids, by

oven drying until constant weight; volatile solids; by ignition (AOAC 920.193, 2000); NaCl, using chloride analyser equipment (CIBA Corning Mod. 926); total nitrogen; by Kjeldahl method (AOAC 973.48, 2000); viscosity, using Haake rheometer, Rheo Stress RS1 model.

### 3. Results and discussion

The desalting operation combines solid-liquid extraction and hydration, involving mass transfer phenomena (Table 1). In this study, the total mass variation index increased in the cod fillet at the end of process. The same behaviour was shown by the water mass variation index, whereas the NaCl mass variation index decreased. Each kg of salted cod produced 6.7 kg of residual brine. Table 2 shows the results of the analysis of this brine. The high total solids content is mainly due to NaCl. Figure 1 clearly indicates a newtonian rheological behaviour of the brine, with an Arrhenius type relationship between viscosity and temperature (Eq. 1).

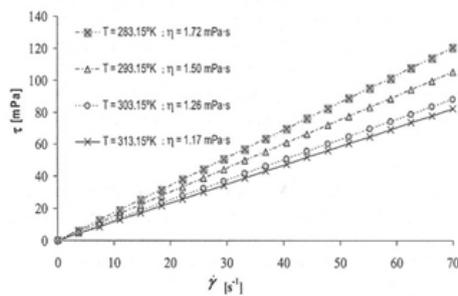
$$\eta = 0.0263 \cdot e^{\frac{1182.4}{T}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Table 2. Results obtained from residual brine analysis

| Parameter                | Value <sup>a</sup> |
|--------------------------|--------------------|
| pH                       | 5.01 ± 0.01        |
| aw                       | 0.985 ± 0.003      |
| Density [g/ml]           | 1.024 ± 0.004      |
| Chlorures [mg/ml]        | 16.47 ± 0.06       |
| x <sub>NaCl</sub> [g/ml] | 0.027 ± 0.001      |
| Total Solids [%]         | 3.19 ± 0.09        |
| Ashes [%]                | 2.90 ± 0.01        |
| Volatil Solids [%]       | 0.29 ± 0.02        |
| Total Nitrogen [mg/L]    | 297 ± 3            |
| Proteins [%] (N*6.25)    | 0.185 ± 0.002      |
| Fat [%]                  | n. d.              |

<sup>a</sup> Average ± standard deviation (n = 3)

Figure 1. Flow curves and absolute viscosity of cod desalting residual brine at different temperatures



### 4. Conclusions

Each kg of salted cod produced 6.7 kg of residual brine. NaCl is the major component of total solids content of the brine, whereas volatile solids are mainly proteins from cod muscle. The residual brine has a newtonian rheological behaviour (absolute viscosity 1.5 mPa·s at 20°C).

### 5. References

AOAC (2000). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemist. Arlington, USA.

Barat J.M., Rodríguez-Barona S., Andrés A., Fito P. (2003). Cod salting manufacturing analysis. Food Research International, 36: 447-453.

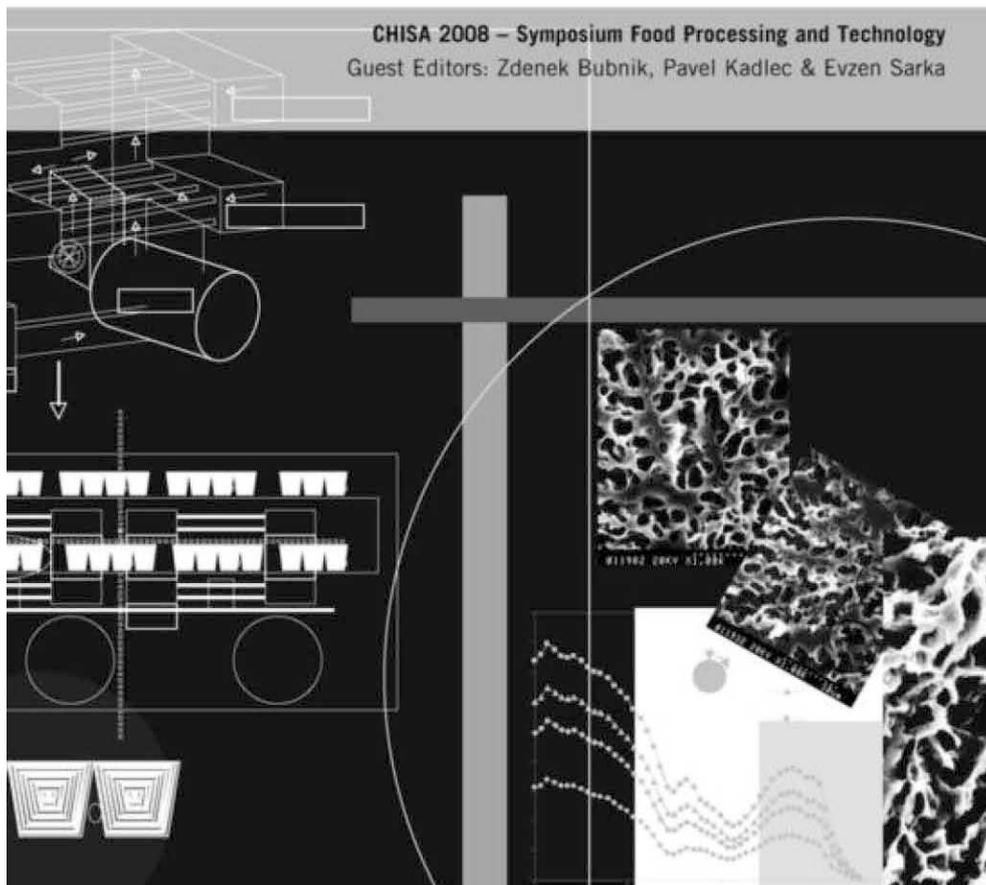
Barat J.M., Vidal-Brotóns D., López-Pascual E., Gras M.L. (2006). Quantification and kinetics of the residual brine generation during ham and shoulder pile salting. Meat Science, 73: 576-580.



Volume 99, Issue 4, August 2010

ISSN 0260-8774

# journal of food engineering





## Environmental management of the residual brine of cod desalting. Quantification of mass transfer phenomena and determination of some parameters on the residual brine important for its treatment by membrane technology

Hernán Muñoz-Guerrero<sup>a</sup>, María del Rosario Gutiérrez<sup>c</sup>, Daniel Vidal-Brotóns<sup>b,\*</sup>, José Manuel Barat<sup>b</sup>, María Luisa Gras<sup>b</sup>, María Isabel Alcaina<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Alimentos, Facultad de Recursos del Mar, Universidad de Antofagasta, Avda. Angamos 601, Antofagasta 1270300, Chile

<sup>b</sup> Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46022, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46022, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 February 2009

Received in revised form 9 September 2009

Accepted 24 September 2009

Available online 2 October 2009

#### Keywords:

Residual brine

Cod desalting

Membrane technology

Zeta potential

Particle size

Laser diffraction

Environmental management

### ABSTRACT

The changes of the society nutrition habits and the attempt for satisfying the consumer's demands have forced the cod industry to develop a wide variety of cod desalting products. Residual brine generated in the cod desalting process is an effluent with dissolved and suspended solids which must be treated before its spill to municipal sewage system. The aim of this work was to quantify the volume of residual brine generated in an industrial cod desalting process and to determine its composition in order to establish its environmental management through membrane technology. The residual brine used came from desalting of salted codfish, with a 1:7 parts in mass cod:water ratio. The results showed that during the desalting process mainly NaCl and, to a lesser extent, proteins, were transferred to the desalting solution, forming the residual brine. Particle size measurement showed a wide range of suspended particle with multimodal distribution and size greater to 0.3 μm (diameter of a sphere equivalent in volume), whereas low zeta potential (ζ) was measured, indicating a low stability of suspended particles.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Salted cod is a typical product in the diet of Mediterranean countries; it has a very important cultural component in this area and is the raw material for many typical dishes. In 1999, Spain was the second country with a highest consumption of cod (14% of the market). The salted cod consumed in Spain mainly comes from the Spanish factory ships and from imports, mainly from Norway and Iceland (Barat et al., 2004a).

Salting has played a fundamental role throughout human history in the food preservation and it is still nowadays important for a safe fresh food handling in countries with precarious infrastructure. Nevertheless there is also a high demand for salted products in countries with a high technological level, due to its special sensorial characteristic, highly desirable to consumers (Martínez, 2002; Rodríguez-Barona et al., 2003).

The high salt content of salted cod (about 20%) requires the desalting of the product before consumption, process that is usually carried out at home by the own consumer, soaking fillets in

tap water for at least 24 h at the refrigerator or at environment temperature. During desalting step, water is usually renewed (Martínez, 2002; Rodríguez-Barona et al., 2003). The process of desalting cod at home is a process that needs to be planned and takes time. This fact, together with lifestyle changes and habits in society, has increased the demand for "ready to use" products. This suggests a new market to satisfy for cod industry demands. In Spain, desalted cod appeared in the market in 1997, arising a scientific interest for the study of the process as evidenced by some research in this area (Andrés et al., 2005; Barat et al., 2006a; Mag-nússon et al., 2006; Martínez, 2002).

Desalting is a solid-liquid extraction operation, in which several components (mainly Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions and soluble proteins) are transferred from salted cod to desalting water (Rodríguez-Barona et al., 2003). Thus a polluting effluent is generated (a residual brine), with dissolved and suspended solids, that must be treated before its spill.

Cross-flow membrane filtration is an efficient technology for the particles separation from a liquid in many chemical, biochemical and food industrial processes and, since it can be operated at a high filtration rate for a long time, this mode of filtration has been studied and used in many processes of food engineering. In this

\* Corresponding author. Tel.: +34 963877360; fax: +34 963877956.  
E-mail address: [vidal@tal.upv.es](mailto:vidal@tal.upv.es) (D. Vidal-Brotóns).

| Nomenclature             |  |                |   |
|--------------------------|--|----------------|---|
| $M_0^C, M_t^C$           | cod fillets mass at the beginning (0) and at the end (t) of the desalting process (kg)                   | $M^b$          | residual brine mass at end of the desalting process (kg)  |
| $x_0^w, x_t^w$           | weight fraction of water in cod fillets at the beginning (0) and at the end (t) of the desalting process | $\eta$         | generation of residual brine, in kg of residual brine, at the end of the desalting process, by kg of processed salted cod |
| $x_0^{NaCl}, x_t^{NaCl}$ | weight fraction of NaCl in cod fillets at the beginning (0) and at the end (t) of the desalting process  | $\zeta$        | zeta potential (mV)   |
| $IM^C$                   | total mass variation index in cod fillets in the desalting process                                       | $\mu$          | absolute viscosity (mPa s)  |
| $IM^w$                   | water mass variation index in cod fillets in the desalting process                                       | $\tau$         | shear stress (mPa)  |
| $IM^{NaCl}$              | NaCl mass variation index in cod fillets in the desalting process  | $\dot{\gamma}$ | shear rate ( $s^{-1}$ )   |
|                          |  | $J$            | permeate flux ( $m^3/m^2$ day)  |
|                          |  | $K$            | permeability coefficient ( $m^3/m^2$ day bar)   |
|                          |  | $\Delta P$     | filtration pressure (bar)   |

sense, suspended solids recovery through membrane technology has been an object of study by several authors in the waste water management (Afonso and Bórquez, 2002; Afonso et al., 2004; Almas, 1985; Huang and Morrissey, 1998; Lin et al., 1995).

Nevertheless, the performance in this type of process can be affected in different forms according to the food material properties, such as concentration, pH and ionic strength, and also to the properties of particles in suspension, such as electrical potential and particle size distribution (Vyas et al., 2000a).

This work is a part of a research on the environmental management of residual brine of cod industrial desalting. Its aim was to quantify the volume of brine generated in an industrial process of cod desalting, and to determine its composition, according to its environmental management through membrane technology.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Description of the desalting process

The residual brine came from the desalting of salted cod fillets, acquired in the local market, using tap water as desalting means. According to previous experiments (Andrés et al., 2005; Barat et al., 2004a,b, 2006a), 1:7 of cod:water mass ratio was considered adequate to carry out the process. Barat et al. (2004b) studied the process of cod desalting without water change and observed that the NaCl losses were almost constant over 24 h of processing, while the water weight changes underwent a very important increase over 24 h. These indicate that during that period of time the mass transfer fluxes are mainly controlled by the rehydration phenomena, and thus by the changes in the protein matrix of the sample. Thus, the desalting process was maintained at 4 °C for 72 h, to allow not only cod desalting but also its maximum rehydration. In addition to that, a maximum concentration of NaCl and other polluting compounds was obtained without water renewal. A total of 42.98 kg cod fillets were used in the study in two desalting experiences (Exp1 and Exp2, with 27.04 ± 0.01 and 15.94 ± 0.01 kg cod fillets, respectively), with an average weight of 0.62 ± 0.07 kg for each cod fillet.

Mass transport phenomena in the desalting process was quantified through the following indexes: total mass variation in cod fillets ( $IM^C$ ), water mass variation in cod fillets ( $IM^w$ ), NaCl mass variation in cod fillets ( $IM^{NaCl}$ ) and residual brine generation ( $\eta$ ), according to the following equations (Andrés et al., 2005; Barat et al., 2006b):

$$IM^C = \frac{M_t^C - M_0^C}{M_0^C} \quad (1)$$

$$IM^w = \frac{M_t^C \cdot x_t^w - M_0^C \cdot x_0^w}{M_0^C} \quad (2)$$

$$IM^{NaCl} = \frac{M_t^C \cdot x_t^{NaCl} - M_0^C \cdot x_0^{NaCl}}{M_0^C} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{M^b}{M_0^C} \quad (4)$$

### 2.2. Physicochemical analysis

Total solid content was determined through evaporation at 98 °C, followed by oven drying for 24 h at 103–105 °C. Volatile solid content was determined by calcinations of a dry sample in a muffle to 550 °C (APHA, 1998). The quantity of chloride was determined after the homogenization of a sample in distilled water using an Ultraturax T25 at 9000 rpm for 2 min and centrifugation to remove any fine debris present in the sample. An aliquot of centrifuged sample was taken and titrated using Chloride Analyzer equipment (CIBA Corning Mod. 926) (Barat et al., 2006a). Total nitrogen content was determined by Kjeldahl method (AOAC, 2000). All analytical determinations were carried out in triplicate.

### 2.3. Rheological study

A “weighted” mixture of the residual brines of desalting experiences Exp1 and Exp2 was prepared for this study. Rheological measurements were carried out using a Haake rheometer (Rheo Stress RS1) with a cylinder sensor (Z34 DIN Ti) and a controller temperature unit (Phoenix model, Haake). The rheological behavior was studied at 10 °C, 20 °C, 30 °C and 40 °C, whereas shear rate range ( $\dot{\gamma}$ ) was changed from 0 to 70  $s^{-1}$ . Analyses were done in triplicate.

### 2.4. Size particle analysis

Three additional desalting experiences (Exp3, Exp4 and Exp5) were performed expressly for this analysis (using 1.27, 1.21 and 1.29 kg of cod fillets, respectively), in the conditions described in Section 2.1, in order to obtain fresh residual brine. Size particle analysis was carried out by laser diffraction through Mastersizer 2000 particle size analyzer equipment (Malvern Instruments Ltd., UK), for a measurement range between 0.02 and 2000  $\mu m$ . Measurement parameters were determined in accordance with the ISO 13320-1 standard, with a stirrer/pump speed of 1800 rpm and an obscuration level between 7% and 10%. Mie theory was applied by assuming a refractive index (IR) and absorption (imaginary part of the IR) of 1.520 and 0.1, respectively. The data were analyzed using a polydisperse data model. The particle size distribution detected in the samples was expressed in percentage of the total volume. Analyses were done in triplicate for each of the three residual brines obtained.

### 2.5. Zeta potential determination

Zeta potential ( $\zeta$ ) was measured through Zetasizer Nano equipment (Malvern Instruments Ltd., UK), at 20 °C, on samples of residual brines obtained in the two experiences (Exp1 and Exp2) described in Section 2.1. The instrument calculated the zeta potential ( $\zeta$ ) by determining particle electrophoretic mobility and then applying the Henry equation. Smoluchowski approach model was used, with a  $f(\kappa a)$  of 1.5. The measures were made at 11 different values between pH 2 and pH 12. Sample pH adjustment was realized by addition of NaOH or HCl (to increase or decrease the pH, respectively). Each brine sample was analyzed in triplicate.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Mass transfer phenomena and residual brine physicochemical characterization

Desalting operation, understood both as a solid–liquid extraction and rehydration involves mass transfer phenomena (Barat et al., 2004a). Table 1 shows weighted averages values of the indexes defined in Section 2.1. No significant difference between the indexes of the two desalting experiences Exp1 and Exp2 was found ( $p$ -value > 0.05). Therefore, the weighted average value of each index was calculated and used as a single estimate of the process (discrepancy between the two measurements is not significantly larger than respective standard deviations). The inverse square of the uncertainties in the original measurements were used as weighting factor. The uncertainty for the indexes and the parameters and the weighted average were calculated supposing that the variables were uncertainty like, independent and random (Taylor, 1997). The total mass variation index increases near to 25% in the cod fillets at the end of the process, with a still greater increase in the cod fillets of the water mass variation index (almost 41%), whereas the NaCl mass variation index shows a negative value, indicating a loss of more than 18% of the NaCl in the cod mus-

**Table 1**  
Values of the indexes for mass transport phenomena in cod desalting process.

| Parameter                                 | Notation    | Value <sup>a</sup> |
|---|-------------|--------------------|
| Cod fillets total mass at beginning (kg)  | $M_0^c$     | 42.98 ± 0.014      |
| Total mass variation index in cod fillets | $IM^c$      | 0.2489 ± 0.0005    |
| Water mass variation index in cod fillets | $IM^w$      | 0.406 ± 0.006      |
| NaCl mass variation index in cod fillets  | $IM^{NaCl}$ | -0.182 ± 0.003     |
| Generation of residual brine              | $\eta$      | 6.751 ± 0.003      |

<sup>a</sup> Weighted averages ± uncertainties.

**Table 2**  
Parameters values in residual brine.

| Parameters                                 | Values <sup>b</sup> |
|--|---------------------|
| pH   | 6.7 ± 0.2           |
| Density (g/mL)                             | 1.024 ± 0.004       |
| Conductivity (mS/cm)                       | 52 ± 3              |
| BOD <sub>5</sub> (mg/L)                    | 1900 ± 200          |
| COD (mg/L)                                 | 9600 ± 300          |
| Chlorides (mg/mL)                          | 15 ± 1              |
| $x_{\text{residual}}^{\text{NaCl}}$ (g/mL) | 0.026 ± 0.002       |
| Total solids (%)                           | 3.1 ± 0.2           |
| Ashes (%)                                  | 2.8 ± 0.2           |
| Volatile solids (%)                        | 0.3 ± 0.10          |
| Total nitrogen (mg/L)                      | 293 ± 5             |
| Proteins (%)                               | 0.183 ± 0.003       |
| Fat (mg/L)                                 | <10                 |

<sup>b</sup> Weighted average ± uncertainties.

cle. These values confirm the fillets rehydration process and the mass transport phenomena that govern the process. The main components transferred during cod desalting were water and NaCl, as it demonstrates the fact that the index of variation of the mass of other components ( $IM^c - IM^w - IM^{NaCl}$ ) accounts for only 2.5% of its mass. By each kg of codfish to desalt 6.75 kg of brine are generated, when a 1:7 of cod:brine ratio is used.

The weighted averages values obtained for the parameters determined in residual brines are shown in Table 2. The solids of the residual brine of desalted cod correspond mostly to NaCl, while the highest proportion of volatile solids (60 ± 20%) corresponds to proteins. On the other hand, BOD<sub>5</sub> and COD reached values of 1900 and 9600 mg/L, respectively, exceeding the limits established by the local regulation for industrial spills: 800 mg/L for chloride, 500 mg/L for BOD<sub>5</sub> y 1000 mg/L for COD (Bop162, 1995). A value of 0.20 ± 0.02 for BOD<sub>5</sub>/COD ratio is obtained, indicating that the brine is a low biodegradable residual discharge, for whose treatment biological methods may be not appropriate.

### 3.2. Rheological study

The samples of residual brine from desalting cod clearly showed a Newtonian rheological behavior (Fig. 1), with a relation between shear stress ( $\tau$ ) and shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) linear and constant, equal to constant absolute viscosity ( $\mu$ ) (Sahin and Sumnu, 2006). This relation corresponds to the Newton Eq. (5) used to make adjustments to each group of experimental results, with a high linear correlation between variables, highly significant ( $p$ -value < 0.01) for the four temperatures studied.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

The residual brine viscosity decreases when increasing temperature. This is due to the fact that, when increasing temperature, the viscous forces are overcome by the kinetic energy, resulting in a decrease of viscosity.

The relation between viscosity and temperature is satisfactory ( $R^2 = 98.73\%$ ) to the Arrhenius Eq. (6), where  $\mu$  represents the absolute viscosity (mPa s),  $A$  is a preexponential constant,  $E_a$  is the activation energy,  $R$  the gas constant ( $8.31434 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and  $T$  the absolute temperature (K). The nonlinear estimation of the parameters  $A$  and  $E_a$  of the model was performed using Statgraphics software (Statgraphics Plus 5.1, Statistical Graphics Corp.) obtaining the following values:  $A = 0.025 \pm 0.008 \text{ mPa s}$  and  $E_a = 10.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$$\mu = A \cdot e^{\frac{E_a}{T}} \quad (6)$$

The permeate flux through a membrane can be described by the Darcy law Eq. (7), where the flux ( $J$ ) obtained is directly proportional to the applied pressure ( $\Delta P$ ).  $K$  is the membrane permeability coefficient, depending on both membrane structure and dissolution properties such as viscosity (Mulder, 1996). In fact,  $K$  is inversely proportional to viscosity: higher permeate flux can be obtained at lower viscosity, while a temperature increase reduces the viscosity.

$$J = K \cdot \Delta P \quad (7)$$

### 3.3. Particle size distribution

Fig. 2 shows the particle size distribution, expressed as the equivalent in volume sphere diameter, for the residual brine samples from cod desalting experiences Exp3, Exp4 and Exp5. Three curves of distribution with three relative maximums for each have been obtained, which are roughly around 0.8  $\mu\text{m}$  for the first, 7  $\mu\text{m}$  for the second and 80  $\mu\text{m}$  for the third. This indicates that it is a

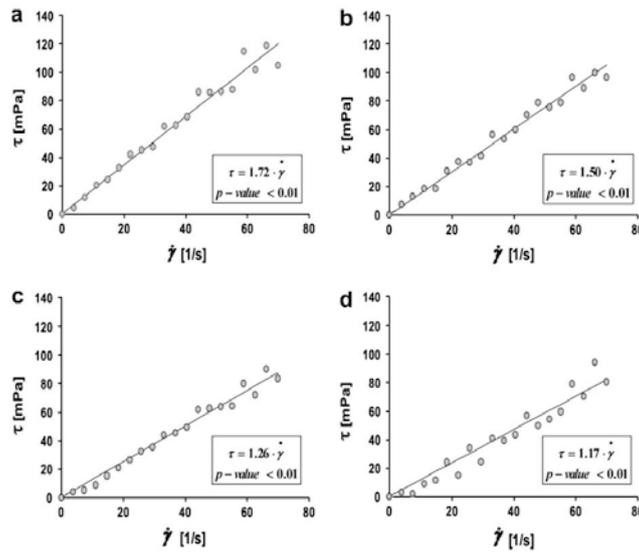


Fig. 1. Rheogram (experimental points and fitted line) of cod desalting residual brine at 10 °C (a), 20 °C (b), 30 °C (c) and 40 °C (d).

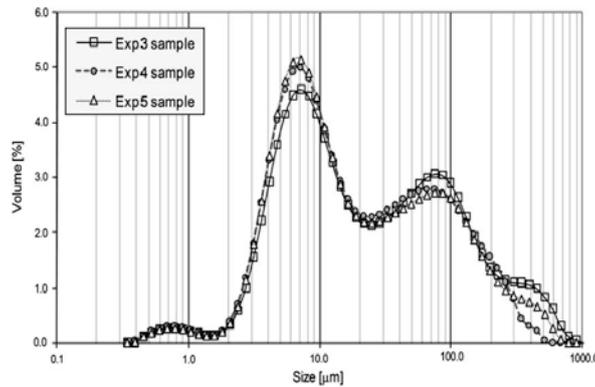


Fig. 2. Particle size distribution in cod desalting residual brine.

suspension of particles with a multimodal size distribution and, therefore, with a low uniformity in the interval of measurement. Percentiles 10, 30, 50, 70, 90 and 95, and its variability in the three samples studied are listed in Table 3. The average and the standard deviations obtained for each percentile showed a greater variability for the larger particles, which is confirmed by analyzing the curves, showing a greater dispersion between curves for particle sizes larger than 100 μm. This can be explained by the presence of rests of muscle or larger tissues, which are so rare or non-constant in the samples. On the other hand, in the smaller size ranges, it could be found actin or myosin filaments, which linear sizes

**Table 3**  
Means of percentiles (10, 30, 50, 70, 90 and 95) and standard deviations for particle size distribution in the three studied samples. By rows, letters identify homogeneous groups (for  $\alpha < 0.05$ ).

| Percentile | Exp3 sample (μm)       | Exp4 sample (μm)       | Exp5 sample (μm)         |
|------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 10         | 4.2 ± 0.2 <sup>a</sup> | 4.0 ± 0.1 <sup>a</sup> | 4.06 ± 0.04 <sup>a</sup> |
| 30         | 8.2 ± 0.2 <sup>a</sup> | 7.4 ± 0.2 <sup>b</sup> | 7.4 ± 0.1 <sup>b</sup>   |
| 50         | 19 ± 2 <sup>a</sup>    | 15 ± 2 <sup>b</sup>    | 14.8 ± 0.6 <sup>b</sup>  |
| 70         | 61 ± 6 <sup>a</sup>    | 47 ± 8 <sup>b</sup>    | 49 ± 3 <sup>b</sup>      |
| 90         | 180 ± 30 <sup>a</sup>  | 140 ± 40 <sup>b</sup>  | 150 ± 13 <sup>a</sup>    |
| 95         | 310 ± 40 <sup>a</sup>  | 200 ± 60 <sup>ab</sup> | 230 ± 30 <sup>b</sup>    |

range from 1.2 to 1.5  $\mu\text{m}$ , respectively, while in the intermediate size range is likely to predominate muscle fibers which lengths are variable, while their diameters can range from 10 to 100  $\mu\text{m}$  (Fennema, 1996). In general, for the three samples, the size distribution indicates the presence of suspended particles with a size greater than 0.3  $\mu\text{m}$ .

The distribution of particle size is important in determining the membrane pore size, influencing moreover the resistance offered by the filter cake which is formed on the membrane, affecting the permeate flux and the type and degree of membrane fouling (Dharmappa et al., 1992).

Particle size distribution plays a major role in the performance of cross-flow filtration. Filtration resistance is mainly determined by the mass and filter cake characteristics, then particle deposition and particle packing in a cake filter are also an important parameter in determining filtration resistance. Particles deposit can be explained through the external forces exerted on them. The major forces include the tangential drag force due to cross-flow of suspension, the normal drag force due to filtrate flow, the inertial lift force, the net gravitational force and the net interparticle force. The interparticle forces increase their importance at submicron particle sizes (i.e. particles sizes below 1  $\mu\text{m}$ ) (Hwang et al., 2006).

Vyas et al. (2000a) studied the effect of particle size distribution in cross-flow filtration process, adding fine (<39  $\mu\text{m}$ ), medium (39–53  $\mu\text{m}$ ) or large (53–80  $\mu\text{m}$ ) particles to feed suspension containing lactalbumin particles with a widely size distributed in the range from 0.1 to 80  $\mu\text{m}$ . A temporary flux increment was observed when larger or medium particles were added, while only fines particles in feed suspension caused a slightly lower flux than with a widely size distributed suspension. This increase in flux on addition of large particles is very likely to be due to scouring effect of large particles on the cake surface where the partial removal of surface fouling occurs as a result of increase in local shear at the cake surface. On the other hands, particle deposition is affected by cross-flow velocity. The cake particle size decreased with increase in cross-flow velocity, growing the steady-state flux due to the thinner cake formation as a result of the higher forces carrying particles away from the membrane (Vyas et al., 2000b).

#### 3.4. Zeta potential

Fig. 3 shows the values of zeta potential, depending on the pH, for samples of the residual brine from desalting experiences Exp1 and Exp2. It is observed that as the pH increases, from pH 2 to

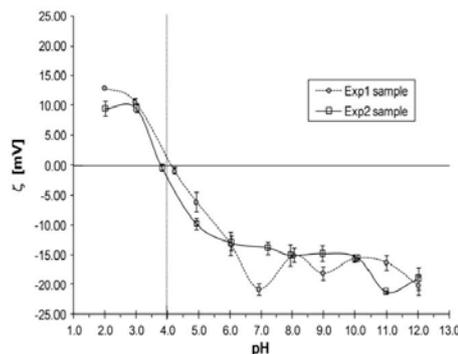


Fig. 3. Zeta potential ( $\zeta$ ) variation in samples of cod desalting residual brine.

pH 12, the zeta potential of particles decreases. Admitting that the particles suspended in the residual brine are proteins, the observed behavior corresponds to the amphoteric nature of these substances, by ionization of carboxyl and amino groups, depending on the pH of the medium (Belitz et al., 2004). The net charge is positive for  $\text{pH} < 4$ , null for  $\text{pH} \approx 4$ , and negative for  $\text{pH} > 4$ .

On the other hand, the proteins present in the residual brine are in half with a significant concentration of electrolytes ( $0.427 \pm 0.007 \text{ M}^{\text{NaCl}}$  approximately), which probably produced a fall of potential in the stationary part of the double layer, reducing the value of zeta potential. According to the Stern model (Shaw, 2000), the diffuse layer is penetrating the heart of the dissolution, and its thickness depends on the distribution and valence of ions present (Cerpa et al., 2000). The thickness of this layer decreases (compression) when increasing the concentration and/or valence of the ions in solution, so that the potential decreases when increasing the concentration of electrolytes, since most of the potential fall takes place on the stationary of the double layer (Shaw, 2000). It has been shown that an increase in the salt concentration produces a reduction of the electrostatic repulsion between protein molecules (Bryant and McClements, 2000; Kitabatake et al., 1996), decreasing at the same time the protein solubility. Moreover, the increase in the pH of the medium decreases the effect of NaCl on protein solubility (Aluko and Yada, 1994).

The stability of the protein particles in the brine of desalting cod plays an important role in membrane technology, as the decrease in electrostatic repulsion favors aggregation and precipitation, favoring the fouling of membranes and limiting their life time. Kuca and Szaniawska (2009) studied the separation of large molecule substances from salted aqueous solutions in ceramic membranes of 150 kDa, founding that the addition of 10% of NaCl causes decrease of BSA rejection due to hindering of protein aggregation and reducing of protein adsorption on membrane surface. Torres et al. (2004) observed that changes in ionic strength or dissolution pH may affect the flux in the filtration of proteins, demonstrating the importance of environment on the properties of proteins and the behavior of permeate flux of this kind of dissolutions. In this sense, the presence of negative charges at the surface of the membrane prior to the cross-flow filtration may favor a low adsorption of fines particles, what is possible in ceramic membranes due to the amphoteric character of the zirconia (Cabero et al., 1999; Dumon and Barnier, 1992).

#### 4. Conclusions

The analysis of the mass transfer phenomena in the desalting cod operation indicates that the main components transferred were water and NaCl and, in smaller proportion, protein, resulting in polluted residual brine that needs to be managed.

The rheological study of the residual brine found a Newtonian behavior, with an absolute viscosity of 1.5 mPa s at 20 °C.

The particle size analysis by laser diffraction indicated particle sizes higher than 0.3  $\mu\text{m}$ , with a multimodal distribution. This will influence the permeability of the cake surface membrane that forms in the cross-flow filtration. Scouring by large particles may positively influence the filtration process, while a low proportion of fine particles may promote pores blockage.

The pH of the brine directly affects the proteins charge, and therefore the repulsive forces between molecules. The reduction in the zeta potential, either by the concentration of electrolytes or by the change of pH in the medium, reduces the electrostatic repulsion force, which is overcome by the force of attraction between particles (Van der Waals forces), producing the aggregation and flocculation of the colloids. This fact is of great importance in relation to the use of membrane technology for environmental

management of the residual brine and a correct handle of ionic strength may improve cross-flow filtration.

#### Acknowledgements

Muñoz-Guerrero gives thanks to Universidad de Antofagasta and MECESUP Program (ANT001, Centro Regional de Estudios y Educación Ambiental, CREA, Facultad de Recursos del Mar, Universidad de Antofagasta, Chile) for Doctoral Fellowship.

We would like to thank the Spanish Government (MCYT) and the EU for the financial support of the project (AGL2004-05064-CO2/ALI).

The authors thank Mr. Vicente Serra-Lluch for its help in the translation of the original Spanish document.

#### References

- Afonso, M.D., Bórquez, R., 2002. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes – prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination* 142 (1), 29–45.
- Afonso, M.D., Ferrer, J., Bórquez, R., 2004. An economic assessment of proteins recovery from fish meal effluents by ultrafiltration. *Trends in Food Science and Technology* 15 (10), 506–512.
- Almas, K.A., 1985. Applications of crossflow membrane technology in the fishing industry. *Desalination* 53 (1–3), 167–180.
- Aluko, R., Yada, R., 1994. Structure-function relationships of cowpea (*Vigna unguiculata*) globulin isolate: influence of pH and NaCl on physicochemical and functional properties. *Food Chemistry* 53 (3), 259–265.
- Andrés, A., Rodríguez-Barona, S., Barat, J.M., 2005. Analysis of some cod-desalting process variables. *Journal of Food Engineering* 70 (1), 67–72.
- AOAC, 2000. Official methods of analysis of AOAC international. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD.
- APHA, 1998. Standard methods for examination of water and wastewater. In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), American Public Health Association, Washington.
- Barat, J.M., Gallart-Jornet, L., Andrés, A., Akse, L., Carlehög, M., Skjerdal, O.T., 2006a. Influence of cod freshness on the salting, drying and desalting stages. *Journal of Food Engineering* 73 (1), 9–19.
- Barat, J.M., Rodríguez-Barona, S., Andrés, A., Visquert, M., 2004a. Mass transfer analysis during the cod desalting process. *Food Research International* 37 (3), 203–208.
- Barat, J.M., Rodríguez Barona, S., Castelló, M., Andrés, A., Fito, P., 2004b. Cod desalting process as affected by water management. *Journal of Food Engineering* 61 (3), 353–357.
- Barat, J.M., Vidal-Brotóns, D., López-Pascual, E., Gras, M.L., 2006b. Quantification and kinetics of the residual brine generation during ham and shoulder pile salting. *Meat Science* 73 (4), 576–580.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P., 2004. *Food Chemistry*, third ed. Springer, Berlin, pp. 11–101.
- Bryant, C.M., McClements, D.J., 2000. Influence of NaCl and CaCl<sub>2</sub> on cold-set gelation of heat-denatured whey protein. *Journal of Food Science* 65 (5), 801–804.
- Cabero, M.L., Riera, F.A., Álvarez, R., 1999. Rinsing of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning procedures. *Journal of Membrane Science* 154 (2), 239–250.
- Cerpa, A., Tarraj, P., García-González, M., Garcell, I., Serna, C., 2000. Efecto de la concentración y naturaleza del electrolito sobre el potencial zeta y el esfuerzo cortante inicial en suspensiones heterofásicas. *Tecnología Química XX* (3), 52–62.
- Dharmappa, H.B., Verink, J., Ben Aim, R., Yamamoto, K., Vigneswaran, S., 1992. A comprehensive model for cross-flow filtration incorporating polydispersity of the influent. *Journal of Membrane Science* 65 (1–2), 173–185.
- Dumon, S., Barnier, H., 1992. Ultrafiltration of protein solutions on ZrO<sub>2</sub> membranes. The influence of surface chemistry and solution chemistry on adsorption. *Journal of Membrane Science* 74 (3), 289–302.
- Fennema, O.R., 1996. *Food Chemistry*, third ed. Marcel Dekker, New York.
- Huang, L., Morrissey, M.T., 1998. Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: roles of pore blocking and surface cake formation. *Journal of Membrane Science* 144 (1–2), 113–123.
- Hwang, K.-J., Hsu, Y.-L., Tung, K.-L., 2006. Effect of particle size on the performance of cross-flow microfiltration. *Advanced Powder Technology* 17 (2), 189–206.
- Kitabatake, N., Fujita, Y., Kinekawa, Y.-I., 1996. Viscous sol and gel formation from process whey protein below 25 °C. *Journal of Food Science* 61 (3), 500–503.
- Kuca, M., Szaniawska, D., 2009. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. *Desalination* 241, 227–235.
- Lin, T.M., Park, J.W., Morrissey, M.T., 1995. Recovered protein and reconditioned water from surimi processing waste. *Journal of Food Science* 60 (1), 4–9.
- Magnússon, H., Sveinsdóttir, K., Lauzon, H.L., Thorkeisdóttir, Á., Martinsdóttir, E., 2006. Keeping quality of desalted cod filets in consumer packs. *Journal of Food Science* 71 (2), M69–M76.
- Martínez, A., 2002. Desalado del bacalao (*Gadus morhua*) seco salado y su conservación en fresco. *Alimentaria: Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos* 169, 51–54.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*, second ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Rodríguez-Barona, S., Gallart-Jornet, L., Barat, J.M., Andrés, A., Serra, J.A., Escriche, I., Fito, P., 2003. El desalado del bacalao: un problema por resolver. *Alimentaria: Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos* 348, 95–99.
- Sahni, S., Sumnu, S., 2006. *Physical Properties of Foods*. Springer Science + Business Media, LLC, New York.
- Shaw, D.J., 2000. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, fourth ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Taylor, J.R., 1997. *An Introduction to Error Analysis. The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, second ed. University Science Books, Sausalito, California.
- Torres, M.R., Ramos, A.J., Soriano, E., 2004. Impact of processing conditions on the ultrafiltration of blood proteins with experimental polyamide membranes. *International Journal of Food Science and Technology* 39 (1), 121–123.
- Vyas, H.K., Bennett, R.J., Marshall, A.D., 2000a. Influence of feed properties on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal* 10 (12), 855–861.
- Vyas, H.K., Bennett, R.J., Marshall, A.D., 2000b. Influence of operating conditions on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions. *International Dairy Journal* 10 (7), 477–487.

