

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**Tesis Doctoral para la obtención del grado de
Doctor Internacional**

Por

Javier M. Ochando Pulido

**“Aplicación de la tecnología de membranas a la depuración
de aguas residuales de la industria oleícola”**

Diciembre 2012

Directores:

Dr. Salvador Rodríguez Vives, Profesor Titular de la Universidad de Granada.

Dr. Antonio Martínez Férez, Profesor Titular de la Universidad de Granada.

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Javier M. Ochando Pulido
D.L.: GR 1007-2013
ISBN: 978-84-9028-509-1

Editor: Editorial de la Universidad de Granada

Autor: Javier M. Ochando Pulido

D.L.: GR 3795-2012

ISBN: 978-84-693-6025-5

Agradecimientos

A mi familia, especialmente a mis padres, que me han dado todo y me han empujado a alcanzar esta pequeña meta, y más importante, me han servido y me siguen sirviendo como principal referencia en lo profesional y en lo personal.

A mi hermano, gracias también por esas tardes de este verano estudiando juntos, y las personas más cercanas a mí, Javi, Mamen, Rubén, Pedro y también Antonio, Pablo y Víctor por mucha distancia que nos separe.

Un especial agradecimiento a los Directores de la presente Tesis Doctoral y Profesores Titulares del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, Antonio Martínez Férez y Salvador Rodríguez Vives, y a mis compañeras de laboratorio del Grupo de Investigación de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos (TEP- 025), Silvia y Mariló.

A los Directores ya jubilados, Leopoldo Martínez Nieto y José Antonio Giménez Casares, con los que inicié mi andadura.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, donde he crecido como alumno primero y como personal docente investigador después, a los profesores y miembros que lo conforman, especialmente a Antonio Carmona que siempre está para echar una mano.

A mis compañeros que ya marcharon, Roberto Grueso Pérez y Saloua Ben Driss-Alami, gracias por vuestra ayuda y vuestros consejos en mis primeros pasos en el laboratorio.

A Gassan Hodaifa, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Bioquímica y Biología Molecular de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, por aportarme su conocimiento sobre las aguas residuales de las almazaras, y en especial sobre los procesos de oxidación avanzada.

A Miguel Ángel Gómez Nieto, Catedrático del Departamento de Ingeniería Civil de la Escuela Técnica Superior de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Granada, por su inestimable colaboración y dirección al inicio de la presente Tesis Doctoral, durante mi período formativo en el grupo de investigación de Tecnología del Medio Ambiente (TEP-239).

Al Profesor Angelo Chianese, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química, Materiales y Ambiente de la Universidad de Roma “La Sapienza”, y especialmente al Profesor Marco Stoller, por poner todo su conocimiento durante mi estancia de colaboración en dicho Departamento y servirme de referencia en el entendimiento de los procesos de membrana y la depuración del efluente oleícola.

Del mismo modo, muchas gracias también a mis compañeros de laboratorio del Departamento de Ingeniería Química, Materiales y Ambiente de la Universidad de Roma “La Sapienza”, concretamente Francesca, Olga, Aldo, Augusto, por vuestro apoyo y muy buenos ratos durante toda mi estancia en Roma. También a Marta D’Angelo, muchas gracias por acogerme.

ÍNDICE

SUMMARY OF THE PhD (RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL)	13
1. INTRODUCCIÓN.....	39
1.I. La problemática del agua.....	41
1.II. Sector industrial del aceite de oliva: gestión de los residuos generados	44
1.II.1. El olivo: origen y cultivo	44
1.II.2. Proceso productivo del aceite de oliva	47
1.II.2.1. La almazara.....	47
1.II.2.2. Proceso de producción del aceite de oliva.....	47
1.II.3. Efluentes líquidos contaminantes de las almazaras	54
1.II.3.1. Del sistema de tres fases al sistema de dos fases	54
1.II.3.2. Aguas de lavado de aceitunas y aguas de lavado del aceite	56
1.II.3.2.1. Antecedentes de las aguas residuales generadas en las almazaras	56
1.II.3.2.2. Características de las aguas de lavado de aceitunas y aceite.....	58
1.II.4. Marco legal sobre reutilización de aguas residuales industriales.....	60
1.II.4.1. Marco legal	60
1.II.4.2. Balsas, esparcido y vertido a cauces públicos/redes de saneamiento.....	61
1.II.4.3. Calidad de agua para riego	64
1.II.4.4. Calidad de agua para reutilización en procesos agroalimentarios	65
1.III. Tratamiento terciario de las aguas residuales del proceso de extracción del aceite de oliva de dos fases	69
1.III.1. Tratamientos convencionales para gestión de los efluentes oleícolas.....	69
1.III.2. Tratamientos terciarios avanzados	71
1.III.2.1. Procesos de oxidación avanzada	71
1.III.2.2. Oxidación avanzada Fenton y pseudo-Fenton.....	73
1.III.3. Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo	74
1.III.3.2. Descripción del proceso físico-químico en continuo	76
1.III.3.2.1. Coagulación-floculación previa	76
1.III.3.2.2. Etapa de oxidación química avanzada pseudo-Fenton.....	77
1.III.3.2.3. Etapa de neutralización/floculación - decantación.....	79
1.III.3.2.4. Etapa de filtración arena-hueso de aceituna	79
1.III.3.3. Escala industrial	82
1.IV. Tecnología de membranas	86

1.IV.1. Membranas sintéticas en la industria	86
1.IV.1.1. Definición de membrana.....	86
1.IV.1.2. Formas de operar	87
1.IV.1.3. Corrientes y parámetros de los procesos de membrana.....	88
1.IV.1.4. Estructura de las membranas	89
1.IV.1.5. Clasificación de las membranas según su naturaleza química	92
1.IV.1.6. Configuración espacial.....	94
1.IV.1.7. Clasificación de los procesos de membrana.....	96
1.IV.1.8. Estado actual de las tecnologías de membrana.....	100
1.IV.2. Tecnología de membranas gobernadas por la presión.....	102
1.IV.2.1. Ósmosis inversa y nanofiltración	102
1.IV.2.1.1. Nacimiento y desarrollo de la tecnología	102
1.IV.2.1.2. El fenómeno osmótico: ósmosis directa.....	103
1.IV.2.1.3. Concepto de ósmosis inversa	105
1.IV.2.1.4. Tipos de membranas de ósmosis inversa	106
1.IV.2.1.5. Mecanismo de disolución-difusión y permeabilidad relativa.....	108
1.IV.2.2. Factores que reducen las prestaciones de las membranas.....	112
1.IV.3. Tecnología de membranas gobernadas por la presión para la depuración de aguas residuales industriales: efluente oleícola.....	116
1.IV.3.1. Procesos de membrana en el tratamiento de efluentes de la industria	116
1.IV.3.2. Procesos de membrana aplicados al tratamiento del efluente oleícola: primeros pasos	119
1.IV.3.3. Pretratamiento focalizado del efluente oleícola y flujo sostenible de las membranas	123
1.IV.3.4. Compensación de los costes de tratamiento: recuperación de compuestos de alto valor añadido	127
1.IV.3.5. Corolario	129
2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	139
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	143
3.I. Materiales y métodos analíticos	145
3.I.1. Materiales.....	145
3.I.1.1. Aparatos.....	145
3.I.1.2. Reactivos y disoluciones	145
3.I.2. Determinaciones analíticas	146
3.I.2.1. Determinación de la demanda química de oxígeno	146
3.I.2.1.1. Patrón para la medida de la DQO.....	147

3.I.2.1.2. Procedimiento	148
3.I.2.1.3. Recta de calibrado DQO rango 0 - 1.500 ppm.....	149
3.I.2.1.4. Recta de calibrado DQO rango 0 - 400 ppm.....	149
3.I.2.1.5. Recta de calibrado DQO rango 0 - 40 ppm.....	150
3.I.2.2. <i>Determinación de peróxido de hidrógeno</i>	150
3.I.2.2.1. Características del método	151
3.I.2.2.2. Procedimiento y recta de calibrado.....	151
3.I.2.3. <i>Determinación de fenoles totales</i>	152
3.I.2.3.1. Descripción del método	152
3.I.2.3.2. Procedimiento y recta de calibrado.....	152
3.I.2.4. <i>Determinación de hierro total</i>	153
3.I.2.4.1. Descripción del método	153
3.I.2.4.2. Procedimiento y recta de calibrado.....	154
3.I.2.5. <i>Determinación del pH</i>	154
3.I.2.5. <i>Determinación de la electroconductividad</i>	155
3.I.2.6. <i>Detección y recuento de bacterias aerobias mesófilas</i>	155
3.I.2.6.1. Aparatos y material de vidrio.....	155
3.I.2.6.2. Medio de cultivo y diluyente	156
3.I.2.6.3. Procedimiento	157
3.I.2.7. <i>Determinación de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos</i>	158
3.I.2.7.1. Principio.....	158
3.I.2.7.2. Interferencias	158
3.I.2.7.3. Instrumental	159
3.I.2.7.4. Procedimiento	159
3.I.2.7.5. Cálculos	160
3.I.2.8. <i>Determinación de la alcalinidad total y concentración de carbonatos y bicarbonatos</i>	161
3.I.2.8.1. Material y reactivos	161
3.I.2.8.2. Descripción	161
3.I.2.8.3. Fundamento teórico del método de titulación.....	162
3.I.2.8.4. Procedimiento	162
3.I.2.8.5. Cálculos	163
3.I.2.9. <i>Determinación de la concentración aniónica y catiónica</i>	163
3.I.2.9.1. Principio.....	163
3.I.2.9.2. Metodología.....	164

3.I.2.10. Cálculo del índice de saturación.....	165
3.I.2.10.1. Principio	165
3.I.2.10.2. Cálculo del índice de saturación para el influente a las membranas	166
3.I.2.10.3. Estimación del índice de saturación para el concentrado/retenido.....	168
3.I.2.10.4. Ajuste del pH del agua de alimentación.....	170
3.I.2.11. Cálculo de la presión osmótica y concentración iónica equivalente	172
3.I.2.11.1. Principio	172
3.I.2.11.2. Cálculos de la presión osmótica	172
3.I.2.11.3. Cálculo de la concentración equivalente	175
3.I.2.12. Análisis de distribución y tamaño de partículas	175
3.I.2.12.1. Principio	175
3.I.2.12.2. Método	176
3.I.2.12.3. Distribución nanométrica	177
3.I.2.13. Gradación de materia orgánica.....	177
3.I.2.13.1. Aparatos y reactivos	177
3.I.2.13.2. Método	178
3.II. Ensayos de filtración tangencial de NF y OI	180
3.II.1. Caracterización del influente.....	180
3.II.2. Descripción del equipo de filtración por membranas	181
3.II.3. Descripción de las membranas y protocolos.....	183
3.II.3.1. Características nominales de las membranas	183
3.II.3.2. Conservación, manipulación, acondicionamiento, montaje y equilibrado de las membranas	187
3.II.3.2.1. Recepción y conservación de las membranas	187
3.II.3.2.2. Manipulación, acondicionamiento y montaje de las membranas	187
3.II.3.2.3. Equilibrado de las membranas previo a los experimentos	189
3.II.3.3. Caracterización de las membranas	189
3.II.3.3.1. Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo.....	189
3.II.3.3.2. Microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) y microanálisis de la superficie de las membranas vírgenes	191
3.II.3.3.3. Punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF.....	191
3.II.3.4. Limpieza de las membranas.....	195
3.II.3.4.1. Naturaleza del fouling y agentes químicos de limpieza.....	195
3.II.3.4.2. Protocolo de limpieza: limpieza hidráulica y limpieza química	205

3.II.4. Estudio de las variables de operación de las membranas de OI: caída de flujo - índice de ensuciamiento y rendimiento de la separación	207
3.II.4.1. Procedimiento de los ensayos en semicontinuo	207
3.II.4.2. Evaluación del rendimiento de las membranas.....	208
3.II.4.2.1. Perfiles de flujo de permeado e índice de ensuciamiento.....	209
3.II.4.2.2. Eficiencia de separación: coeficientes de rechazo.....	210
3.II.5. Estudio de las variables del proceso de NF: impacto en el flujo sostenible, caída de flujo - índice de ensuciamiento y rendimiento de la separación	211
3.II.5.1. Procedimiento para la estimación del flujo sostenible (J_{th}) de la membrana de NF	211
3.II.5.2. Estudio de las variables de la etapa de NF.....	212
3.II.5.2.1. Estudio de las variables de operación.....	212
3.II.5.2.2. Influencia del pH y composición de la alimentación a la etapa de NF.....	214
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	221
4.I. Caracterización del influente a los procesos de membrana	223
4.1.1. Crecimiento de bacterias aerobias mesófilas	223
4.1.2. Sólidos en suspensión	225
4.1.3. Alcalinidad total, carbonatos y bicarbonatos	226
4.1.4. Concentración iónica.....	227
4.1.5. Índice de saturación	229
4.1.5.1. Índice de saturación para el influente a la etapa de membranas.....	229
4.1.5.2. Índice de saturación para el retenido.....	230
4.1.6. Presión osmótica y concentración salina equivalente.....	233
4.1.7. Gradación de la materia orgánica remanente	234
4.1.8. Análisis de la distribución de tamaño de partículas del influente	237
4.1.8.1. Distribución micrométrica.....	237
4.1.8.2. Distribución nanométrica.....	243
4.1.9. Resumen de la composición físico-química del efluente oleícola pretratado.....	244
4.II. Caracterización de las membranas de OI y NF	247
4.II.1. Topología de la capa activa por microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) y microanálisis.....	247
4.II.2. Punto de carga cero de la membrana de NF.....	251
4.II.3. Permeabilidad de las membranas.....	253
4.II.2.1. Permeabilidad de las membranas de ósmosis inversa	254
4.II.2.2. Permeabilidad de la membrana de nanofiltración.....	256

4.II.3. Rendimiento de separación de las membranas	258
4.II.3.1. Rendimiento de separación de las membranas de OI.....	258
4.II.3.2. Rendimiento de separación de la membrana de NF.....	258
4.II.3.2.1. Rechazo de materia orgánica (DQO).....	258
4.II.3.2.2. Rechazo de materia inorgánica (EC)	262
4.III. Ensayos de NF y OI en semicontinuo	267
4.III.1. Membranas de OI.....	267
4.III.3.1. Perfiles de flujo de permeado: efecto de las variables de operación.....	267
4.III.3.1.1. Membrana TFC de OI modelo SC de altas presiones.....	267
4.III.3.1.2. Membrana asimétrica de OI modelo AK de bajas presiones.....	273
4.III.3.2. Eficiencia de separación de las membranas de OI en semicontinuo (SC y AK): efecto de las variables de operación	278
4.III.3.2.1. Análisis del pH influente-permeado	279
4.III.3.2.2. Análisis del rechazo de materia orgánica	283
4.III.3.2.3. Análisis del rechazo de solutos inorgánicos	290
4.III.2. Membrana de NF.....	330
4.III.2.1. Estudio del flujo sostenible.....	330
4.III.2.2. Influencia del pH y composición de la alimentación de la etapa de NF.....	336
4.III.2.3. Influencia de las variables de operación de la etapa de NF	340
4.IV. Protocolo de limpieza de las membranas	344
4.IV.1. Análisis de la superficie de las membranas colmatadas	344
4.IV.2. Estudio del tiempo, temperatura y velocidad tangencial de limpieza hidráulica ..	348
4.IV.3. Limpieza química: estudio de la composición química y concentración óptimas de la disolución de limpieza	350
4.IV.4. Limpieza química: efecto de los parámetros de operación de limpieza.....	357
4.IV.4.1. Efecto de la velocidad tangencial.....	359
4.IV.4.2. Efecto de la temperatura de limpieza	360
4.IV.4.3. Efecto del tiempo de limpieza	360
4.IV.5. Aplicación del protocolo de limpieza para la recuperación de las membranas en los ensayos en semicontinuo	361
4.V. Modelización	369
4.V.1. Modelo de resistencias en serie.....	369
4.V.1.1. Marco teórico.....	369
4.V.1.2. Tratamiento de los datos experimentales de las membranas de OI.....	372
4.V.1.2.1. Membrana SC (OI)	374

4.V.1.2.2. Membrana AK (OI).....	387
4.V.1.3. <i>Discusión de los resultados</i>	387
4.V.1.3.1. Efecto de las condiciones de operación en la polarización por concentración	387
4.V.1.3.2. Efecto de las condiciones de operación en la resistencia de fouling.....	389
4.V.2. Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling	407
4.V.2.1. <i>Leyes de bloqueo de la filtración</i>	407
4.V.2.2. <i>Procedimiento de ajuste de los datos experimentales a las leyes de bloqueo</i> .	411
4.V.2.3. <i>Ajuste de los perfiles temporales de flujo de permeado a las leyes de bloqueo</i>	412
4.V.2.3.1. Membrana SC.....	412
4.V.2.3.2. Membrana AK.....	418
4.V.2.4. <i>Análisis de la secuencia cronológica de las leyes de fouling</i>	422
4.V.2.4.1. Secuencia de mecanismos de fouling para la membrana SC	422
4.V.2.4.2. Secuencia de mecanismos de fouling para la membrana membrana AK.	423
4.V.2.4. <i>Discusión de los resultados de ajuste a las leyes de bloqueo</i>	425
4.V.2.4.1. Análisis general del ajuste de los datos experimentales a las leyes de bloqueo.....	425
4.V.2.4.2. Análisis de la influencia de las variables de operación en los mecanismos de bloqueo	431
4.V.2.4.3. Conclusiones	440
4.V.3. Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico	442
4.V.3.1. <i>Marco teórico</i>	442
4.V.3.2. <i>Resultados experimentales y tratamiento de datos: membrana SC (OI)</i>	444
4.V.3.3. <i>Ajuste de los datos experimentales al modelo de flujo crítico: membrana SC (OI)</i>	462
4.V.3.4. <i>Resultados experimentales y tratamiento de datos: membrana AK (OI)</i>	465
4.V.3.5. <i>Ajuste de los datos experimentales al modelo de flujo crítico: membrana AK (OI)</i>	476
4.V.3.5. <i>Discusión de los resultados</i>	479
5. ESTUDIO DE TRATAMIENTOS ALTERNATIVOS PARA FILTRACIÓN POR MEMBRANAS EN SERIE: FLOCULACIÓN PH-T Y FOTOCATÁLISIS.....	487
5.I. Tratamiento en discontinuo por membranas en serie: método	489
5.I.1. Introducción	489
5.I.2. Métodos analíticos.....	489
5.I.3. Descripción del pretratamiento y proceso por membranas en serie	490

5.I.3.1. Floculación pH-T.....	490
5.I.3.2. Fotocatálisis UV/ TiO ₂	490
5.I.3.2.1. Descripción del tratamiento	490
5.I.3.2.2. Proceso de fabricación del fotocatalizador ferromagnético de TiO ₂	494
5.I.3.3. Proceso en discontinuo con membranas de UF, NF y OI en serie	496
5.I.3.3.1. Planta piloto de membranas	496
5.I.3.3.2. Procedimiento para la estimación del flujo sostenible de las membranas..	498
5.I.4. Discusión y resultados	500
5.I.4.1. Preámbulo.....	500
5.I.4.2. Floculación pH-T.....	501
5.I.4.2.1. OVW-2 (FS ₁)	501
5.I.4.2.2. OMW-2 (FS ₂).....	503
5.I.4.2.3. Floculación pH-T: comparativa OVW-2 (FS ₁) vs. OMW-2 (FS ₂).....	504
5.I.4.3. Fotocatálisis UV/ TiO ₂	505
5.I.4.3.1. OVW-2 (FS _{1a})	505
5.I.4.3.2. OMW-2 (FS _{2a}).....	508
5.I.4.3.3. Fotocatálisis UV/TiO ₂ : comparativa OVW-2 (FS _{1b}) vs. OMW-2 (FS _{2b}) ...	510
5.I.4.4. Proceso de operación en discontinuo con membranas en serie	511
5.I.4.4.1. Preámbulo	511
5.I.4.4.2. OVW-2: FS _{1a} vs. FS _{1b}	511
5.I.4.4.3. OMW-2: FS _{2a} vs. FS _{2b}	518
5.I.4.4.3. Proceso en discontinuo de filtración por membranas en serie: comparativa OVW-2 (FS ₁) vs. OMW-2 (FS ₂).....	524
6. CONCLUSIONES	531
7. PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES DE IMPACTO	539

Summary of the PhD

1. Introduction

Effluents derived from olive oil extraction processes based on two-phase centrifugation system consist of olive vegetation wastewater (OVW) and olives washing wastewater (OWW), together called olive mill wastewater (OMW). Currently, OMW represents an environmentally problematic by-product, especially in the Mediterranean countries which handle with the highest worldwide olive oil production. Neither should be disregarded the growing industry of olive oil in other countries of the European Union as well as in the Middle East, the USA, Argentina and Australia. Acidic pH, extremely high suspended and dissolved solids content, as well as a heavy organic load including organic acids, sugars, tannins, pectins and a major concentration of phenols confer OMW phytotoxic and antimicrobial properties and low biodegradability (Garrido *et al.*, 2002). Besides, OMW contains high concentration of inorganic compounds such as chloride, sulfate and phosphoric salts of potassium as well as calcium, iron, magnesium, sodium, copper and traces of other elements (Di Giovacchino, 1985; Rozzi *et al.*, 1988). Moreover, OMW composition is not constant and varies greatly depending on several factors, among which we can remark climatic and cultivation parameters, and the milling method applied for the olive oil production. This results in a great cost for its disposal and a huge amount of potable water consumption.

Due to the fact that most olive oil production plants are small and decentralized, a centralized treatment of OMW seems not feasible, thereupon an effective and simple solution is ought to be found for the small plants. Direct disposal of these effluents to surface waters, although still practiced, is both hazardous and illegal, resulting in severe pollution consequences (Voreadou, 1989), and neither should OMW be directly disposed for irrigation purposes. To this end, several OMW management practices have been reported, applied either alone or combined with other techniques. In 1981 the Spanish Government, as in other Mediterranean countries, prohibited the direct discharge of these waters into rivers and subsidized the construction of ponds for their separate storage and natural evaporation (Annesini *et al.*, 1991). Over the years, this rule has resulted inefficient as a consequence of the low evaporation potential of these ponds, together with the hazardous underground leakages derived from frequent deficiencies in their construction and also odor release.

Among the plenty of methods suggested up to day for the management of OMW we can list thermal treatments (Paraskeva *et al.*, 2006), composting (Bouranis *et al.*, 1995; Cegarra *et al.*, 1996; Papadimitriou *et al.*, 1997), treatments with lime (Aktas *et al.*, 2001) and clay (Al-Malah *et al.*, 2000), advanced oxidation processes (Espuglas *et al.*, 2002), biological treatments (Ammary, 2005; Fountoulakis *et al.*, 2002; Garrido *et al.*, 2002; Marques, 2001), electrochemical treatments (Papastefanakis *et al.*, 2010), electrocoagulation (Inan *et al.*, 2004;

Tezcan Ün *et al.*, 2006) and hybrid processes (Grafias *et al.*, 2010; Lafi *et al.*, 2009; Rizzo *et al.*, 2008). In sum, complexity and/or low cost-effectiveness of the listed treatments represent the key drawback for not having adopted them.

In our previous studies, management of OMW for irrigation purposes by means of advanced chemical oxidation based on Fenton's reagent followed by flocculation-sedimentation and biosorption through olive stones was reported (Martínez Nieto *et al.*, 2010a, 2010b, 2011a, 2011b). This depuration sequence succeeded to overcome the problem related to the presence of phenolic compounds and achieved considerable chemical oxygen demand (COD), suspended solids and total phenols reduction. Notwithstanding, OMW presented a significant conductivity after this process, owed mainly to dissolved monovalent and divalent ionic species, which cannot be removed by conventional physicochemical treatments. Pressure-driven membrane technology is nowadays considered a potential solution for wastewater recycling and reuse, and shows stable and predictable treatment efficiency and performance. In particular, nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) have proven their effectivity to remove ions and organic chemicals (Bódalo *et al.*, 2003; López *et al.*, 2006). However, it is well known that membranes performance and lifetime are highly dependent on influent properties. In this sense, concentration polarization and fouling phenomena, closely related to each other, conduce to flux decline and permeate quality loss. In the case of polyamide membranes, no biodegradation occurs, but their surface morphology and high productivity multiply their tendency to fouling (Elimelech *et al.*, 1997; Peng *et al.*, 2004), an important task to be examined.

Even though scientific literature regarding desalination processes by means of membrane technology is prolific, scarce is being published about its application in OMW treatment, focusing only on meeting irrigation standards and with no deep analysis of the operating conditions (Borsani *et al.*, 1996; Canepa *et al.*, 1988; Stoller *et al.*, 2006; Stoller *et al.*, 2010; Coskun *et al.*, 2010). Most of these existing studies, typically based on batchwise operation, suffer from loss of membrane performance due to fouling problems, too. The aim of the present study was to investigate the feasibility of one NF and two rather different RO polymeric membranes for the ulterior OMW purification. Reduction of its significant conductivity and remaining organic matter load with a view beyond irrigation parameters compliance was intended, so as to achieve the suitability to discharge the final effluent in public waterways or even reusing it in the olive oil production process.

With this goal, the effects of the main operating proceeding and parameters on permeate flux and pollutants rejection of the membrane process, as well as fouling and concentration polarization on the membrane surface, were examined in a laboratory scale to find the adequate operating conditions for semibatch operation.

2. Experimental

2.1. Samples collection and pretreatment

OMW samples from the olives cleaners (OWW) and from the olive oil washers (OVW) of two-phase olive oil extraction process were collected during winter months from various olive oil factories in the Andalusian provinces of Jaén and Córdoba (Spain). Samples were taken to the laboratory and rapidly analyzed, whereas refrigerated for further research when necessary. Summarized results of the analyzed parameters of both effluents are presented in **Table 1**.

Table 1

Analyzed parameters of OWW and OVW from various industries using two-phase olive oil extraction process.

Sample	pH	Total solids, %	Ashes, %	Organic matter, %	Suspended solids, %	BOD ₅ , mg O ₂ /L	COD, mg O ₂ /L	Phenols, mg/L
1 (Co) [*]	6.34	0.27	0.17	0.10	n.s.p.	500	810	-
2 (Co) [*]	5.65	0.49	0.27	0.22	n.s.p.	1,820	4,858	-
3 (Co) [*]	6.22	0.23	0.07	0.15	0.005	348	1,640	-
4 (J) [*]	6.05	0.27	0.23	0.13	0.006	224	1,210	-
5 (J) [*]	6.02	0.28	0.21	0.07	0.006	121	810	-
6 (Co) [*]	6.03	0.87	0.53	n.s.p.	n.s.p.	1,145	4,494	-
1 (Co) ⁺	5.69	0.18	0.04	n.s.p.	n.s.p.	790	2,875	373
2 (Co) ⁺	5.40	0.15	0.05	n.s.p.	n.s.p.	520	5,935	86
3 (Co) ⁺	5.67	0.24	0.04	n.s.p.	n.s.p.	465	3,806	101
4 (Co) ⁺	5.73	0.33	0.07	n.s.p.	n.s.p.	690	4,231	91
5 (J) ⁺	5.11	1.470	0.05	n.s.p.	n.s.p.	915	12,078	157
6 (Co) ⁺	5.16	0.59	0.10	n.s.p.	n.s.p.	790	10,931	126

^{*} OWW; ⁺ OVW; Co and J: Cordoba and Jaén (Spain); n.s.p.: no separation of phases observed 1 hour.

Next, olives and olive oil wastewaters were mixed in 1:1 (v/v) proportion to regulate the value of the organic load of the wastewater entering the depuration system in the laboratory, as a mean to avoid fluctuations in the COD parameter.

OMW was then pretreated through a tertiary process comprising chemical oxidation based on Fenton's reagent (Martínez Nieto *et al.*, 2011a), followed by flocculation-sedimentation (Martínez Nieto *et al.*, 2011b) and finally biosorption through olive stones (Martínez Nieto *et al.*, 2010a). The best catalyst - regarding efficiency and low cost - from among tested Mohr salt (Fe(SO₄)₂(NH₄)₂6H₂O), ferric perchlorate and ferric chloride, was found to be the latter. Operating at ambient temperature, without pH control, oxidizing agent concentration [H₂O₂] = 100 g/L and [FeCl₃]/[H₂O₂] ratio = 0.04, yielded up to 92.6% COD and 99.8% total phenols removal (Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

Moreover, traces of some pesticides present in OMW (Simazine, Diuron and Terbutylazine, among others) were completely removed. Additionally, the profit of olive stones as zero-cost filtration medium was highlighted (Martínez Nieto *et al.*, 2010a). This procedure is described in detail in our previous works on laboratory, pilot and industrial scales in scientific literature (Martínez Nieto *et al.*, 2010a, 2010b, 2011a, 2011b).

2.2. Physicochemical analyses

Chemical oxygen demand (COD), suspended solids (SS), ashes, total phenols, total iron, electrical conductivity (EC) and pH measurements were carried out in both the inlet stream (pretreated OMW) and RO permeate according to standard methods (Greenberg *et al.*, 1992). A Helios Gamma UV-visible spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific) served for COD, total phenols and total iron measurements. Pretreated OMW samples were diluted when necessary with MilliQ[®] water for their analysis, and permeate samples were analyzed directly without dilution. Conductivity and pH measurements were carried out with a Crison GLP31 conductivity-meter and a Crison GLP21 pH-meter, with autocorrection of temperature (25 °C). Buffer standard solutions for conductivity (1,413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 12.88 mS/cm) and pH (pH 4.01, 7.00 and 9.21) measurements respectively were supplied as well by Crison.

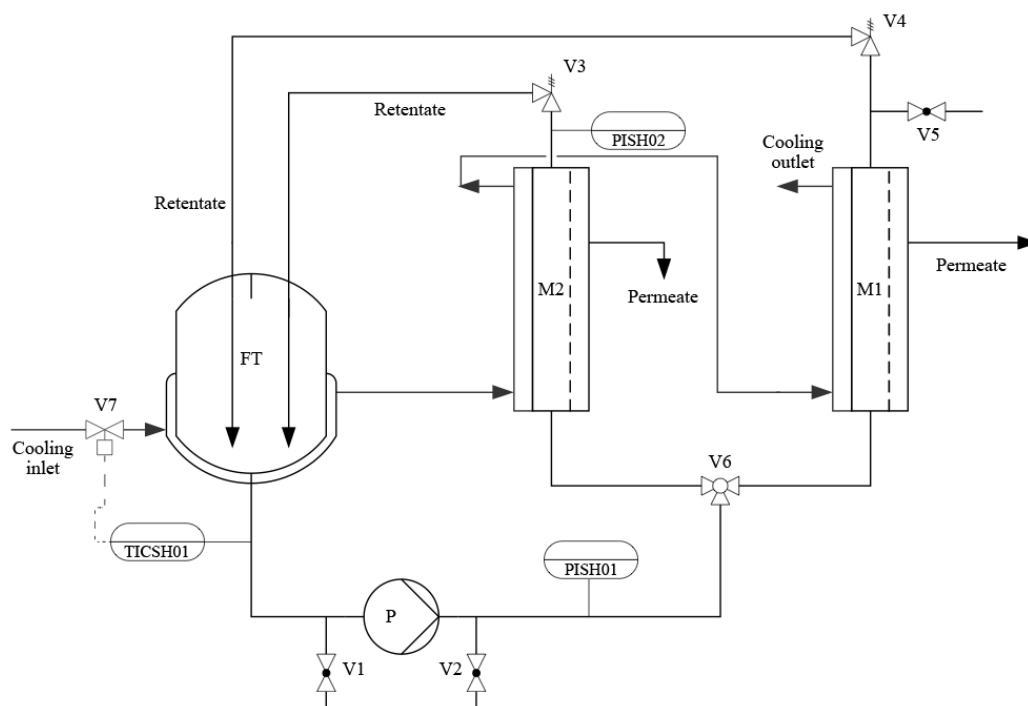
Ionic concentrations in the inlet stream and the permeate outlet were analyzed with a Dionex DX-120 ion chromatograph. Primarily, prefiltration of the feedwater (previously diluted 1/10) and permeate samples through 22 μm cellulose acetate filter was conducted in order to avoid impurities entering the chromatograph. The chromatograph was equipped with IonPac AG9-HC and IonPac CS12A anionic and cationic columns respectively, whereas suppression for cations and anions was determined with ASRS-300 (4 mm) and CSRS-300 (4 mm) self regeneration suppressors respectively. To avoid small air bubbles entering the chromatograph loop, the eluent solution was filtered and sonicated before each set of analyses. Eluent flowrate was fixed at 1 mL/min and pressures for anionic and cationic analyses were 135 bar and 64 bar respectively. Eluent buffer solutions used for anionic and cationic analyses (9mM $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ and 20mM MSA respectively) were provided by Sigma Aldrich (Fluka), additionally to the standard solutions used to determine the cationic and anionic straight patterns. Chromatographic data analyses were conducted on the PeakNet 5.1 software. Analytical grade reagents and chemicals with purity over 99% were used for all analytical procedures, which were applied at least in triplicate.

2.3. Bench-scale filtration unit and membrane characteristics

The lab-scale NF and RO experiments were run in a bench-scale crossflow filtration unit (Prozesstechnik GmbH, Basel, Switzerland), equipped with three different types of membrane modules (spiral wound, flat and tubular housings) selectable with a three-way valve

(SS-45XS12MM, Swagelok). The pretreated OMW was contained in a double walled tank (5 L), without stirring, and pumped by means of a diaphragm pump (Hydra-Cell model D-03). A schematic diagram of the system is presented in **Fig. 1**.

The experiments were run in the flat module, dimensions 3.9 x 33.5 x 14.2 (cm). The main process parameters (operating pressure, temperature, flowrate) were measured and displayed. Operating pressure was finely adjusted with a spring loaded pressure-regulating valve (SS-R4512MM-SP, Swagelok) on the concentrate outlet and monitored by a digital pressure gauge (Endress+Hauser, model Ceraphant T PTC31). This allowed independent control of operating pressure and flowrate. Operating temperature was regulated automatically ($T_{\text{set point}} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) via a proportional-integral-derivative (PID) electronic temperature controller (Yokogawa model UT100) and a magnetic valve in the heating/cooling loop, which recirculates cooling/heating water coming from a chiller/heater (PolyScience model 7306) inside the tank cooling/heating jacket. The system was as well protected automatically against overpressure and overtemperature. All medium wetted metallic parts are made of stainless steel 316L to avoid corrosion, with the exception of the permeate and concentrate outlet tubes, which are made of chemical resistant polyethylene.



- (1) V1, V2: emptying valves; V3, V4: pressure regulating valves for module 2 and 1 respectively.
- (2) V5: venting valve for module M1; V6: three-way valve to select desired membrane module.
- (3) V7: magnetic valve for cooling jacket inlet.
- (4) M1: flat-sheet membrane module; M2: spiral-wounded module.
- (5) P: feedstock pump; FT: feedstock tank.
- (6) PISH01, PISH02: pressure gauges; TICSH01: temperature gauge.

Fig. 1. Flow diagram of the bench-scale membrane filtration unit.

Nominal characteristics of commercial NF and RO virgin membranes used in this work are reported in **Table 2**. The active area of the membranes was 200 cm². All three membrane models were provided by GE Water and Process Technologies (USA). After receipt from the manufacturer, membrane coupons were cut-off to dimensions of 10 cm width x 20 cm length (effective membrane area 200 cm²), then immersed in 0.1 % (w/v) NaHSO₃ solution (provided by Panreac S.A.) and stored vertically in a cool, dark place to avoid chemical aging due to oxidation of residual functional groups on membrane surface (Mickols, 2008). Before the experiments, membrane samples were rinsed with MilliQ[®] water (18 MΩ·cm) and soaked in a MilliQ[®] water bath for 24 h at room temperature, covered with the aim of preventing the polyamide layer from chemical degradation due to light exposure. The samples were then loaded into the crossflow plate and frame module together with the feed spacer (45 mil parallel), also supplied by GE Water and Process Technologies, for promoting local turbulence.

Table 2
Virgin membranes specifications.

Membrane type	Model series	Material	Structure	Surface property	Pore size, nm	MWCO, Da	Max. P, bar	Max. T, °C
NF	DK	PA* / PS**	TFC ⁺	Hydrophilic	0.5	50-300	32	90
RO	AK	Aromatic PA*	Asym. ⁺	Hydrophilic	< 0.1	-	9	50
RO	SC	PA* / PS**	TFC ⁺⁺	Hydrophilic	< 0.1	-	40	90

*PA: polyamide; **PS: polysulfone.
⁺Asym.: asymmetric; ⁺⁺TFC: thin-film composite.

2.4. Semicontinuous experiments

Prior to each NF or RO experiment, the membrane was equilibrated by filtering MilliQ[®] water at constant pressure and temperature until stable flux was observed, to allow for membrane compaction and other unknown causes of flux decline inherent to laboratory-scale recirculation systems. Next, virgin membrane pure water permeability (K_w) was estimated by measuring the permeate flux with MilliQ[®] water (18 MΩ·cm) over a range of applied pressures at constant ambient temperature (22 ± 0.1 °C) and turbulent crossflow conditions (tangential velocity 2.55 m/s). In the same way, permeability coefficient for the pretreated OMW (K) was additionally calculated.

Then, 2 L of pretreated OMW were added to the feedwater tank. Bench-scale tangential-flow NF or RO experiments were run in a semibatch mode (diafiltration), which consisted in recycling continuously the concentrate stream back to the feedwater tank whereas steadily collecting the permeate stream in a 100 mL test tube, such that constant volume was kept in the feedwater tank by replacing every 50 mL of the permeate outlet volume with 50 mL

of fresh pretreated OMW. This approach ensured semicontinuous operation, instead of the batchwise common to most OMW depuration schemes.

Influence of permeate recirculation fraction (0 - 30%) on process fluid-dynamics and membrane performance was studied under fixed operating conditions. In this case, every 50 mL of permeate collected the same amount was replaced into the feedwater tank with fresh OMW and a fraction (0 - 30%) of the permeate collected.

NF or RO experiments were run for complete diafiltration cycles (D_c), i.e. 2L of permeate volume collected. After each diafiltration run the membrane was thoroughly cleaned in situ (0.1 - 1% w/v citric acid, NaOH and EDTA solutions, provided by Panreac S.A.) and recovered for the next experiment. This cleaning procedure was previously examined from among various cleaning agents and cleaning conditions. The successively collected permeate volumes were stocked in a vessel for further analysis. In order to evaluate membrane separation effectiveness over time, samples of permeate and concentrate were extracted from the feedwater tank and the cumulative permeate stock vessel respectively every eighth of the D_c , i.e. every 250 mL of permeate collected. Fluctuations in the composition of the influent made the evaluation of membrane performances more difficult, thus experiments were replicated.

Operating pressure and operating temperature were maintained constant during the set of RO experiments ($P_{TM \text{ set point}} \pm 0.01 \text{ bar}$, $T_{\text{set point}} \pm 0.1^\circ\text{C}$). The influence of the main operating parameters - operating pressure (15, 25 and 35 bar for SC membrane and 5 - 8 bar for membrane AK), temperature (15, 22 and 30 °C) and feed flowrate (3 L/min - 6 L/min, corresponding to crossflow velocity from 2.55 - 5.09 m/s) - affecting permeate flux profile and membrane performance was studied. An operating temperature of $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ was selected to carry out a first set of experiments. It is worth noting that this value of temperature was chosen to simulate the conditions close to the ones regularly experienced on average during the olive oil production campaign, when OMW is derived and should be managed.

Observed rejection of solutes (COD, conductivity and ions) was calculated with the following expression:

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{c_{p,i}}{c_{f,i}}\right) \times 100 \quad (1)$$

where $c_{p,i}$ is the concentration of the solute i in the permeate stream, and $c_{f,i}$ is the concentration of the solute i in the bulk of the feedwater.

Additionally, the fouling indexes for the RO diafiltration runs were calculated by fitting the experimental data of the permeate flux profiles with the classical extended fouling - permeate flux equation (Cheryan, 1998):

$$J_t = (J_0 - J_c) \cdot e^{-bt} + J_c \quad (2)$$

where b is the fouling index (s^{-1}), J_0 is the initial permeate flux ($L/m^2 h$), J_t is the permeate flux at time t ($L/m^2 h$) and J_c is the critical permeate flux ($L/m^2 h$) (Stoller, 2011).

3. Results and discussion

3.1. Membrane performance

3.1.1. Permeate flux profiles - fouling and RO membrane separation effectiveness

OMW was pretreated following the physicochemical procedure already described in our previous works (Martínez Nieto *et al.*, 2010a, 2010b, 2011a, 2011b). Composition analysis of the pretreated OMW, reported in **Table 3**, reveals high conductivity (EC) mainly due to the significant concentration of sodium and chloride ions, which cannot be removed by conventional physicochemical processes, besides a considerable organic load and suspended solids concentration. For this reason, pretreated OMW was conducted through a final purification step by means of a TFC polyamide/polysulfone RO membrane.

Table 3

Physicochemical composition of OMW after pretreatment.

Parameters	Parametric value
pH	7.8 - 8.2
EC, mS/cm	3.2 - 3.6
Total suspended solids, mg/L	14 - 16
Ashes, mg/L	8 - 8.5
COD, mg/L	120.5 - 226.6
Total phenols, mg/L	0.4 - 1.0
Total pesticides, mg/L	-
[Fe] _{Total} , mg/L	0.04 - 0.4
[F], mg/L	0.2 - 1.9
[Cl], mg/L	875.8 - 1045.1
[Br ⁻], mg/L	1.8 - 2.8
[NO ₃ ⁻], mg/L	7.4 - 8.6
[SO ₄ ²⁻], mg/L	127.3 - 139.3
[PO ₄ ³⁻], mg/L	0.5 - 3.2
[Na ⁺], mg/L	534.0 - 728.7
[K ⁺], mg/L	41.5 - 65.5
[Ca ²⁺], mg/L	84.1 - 103.8
[Mg ²⁺], mg/L	21.4 - 32.6
[HCO ₃ ⁺], mg/L	129.3 - 132.9

Primarily, osmotic pressure of pretreated OMW was calculated by using Van't Hoff equation $\Pi_f = \sum C_{i,f} RT$, where $C_{i,f}$ is the feed molar concentration of ion i (mol/L), R is the ideal gas constant (0.0821 atm·L/K·mol) and T is the absolute temperature (K). Estimated osmotic pressure values of the feed were equal to 1.45, 1.49 and 1.52 bar for temperature values of 15, 22 and 30 °C respectively. Membranes pure water permeability coefficients (K_w), in L/hm²bar, were 1.41 for SC and 6.07 for AK (RO membranes), whereas 8.15 for DK (NF). Otherwise, lower membranes permeabilities for the pretreated OMW (K), in L/hm²bar, were confirmed: 0.86 for SC and 3.88 for AK (RO membranes), whereas 4.11 for DK (NF membrane) (**Fig. 2**).

Permeate flux profiles upon shift of the main operating parameters - operating pressure (15, 25 and 35 bar for SC membrane and 5 - 8 bar for membrane AK), temperature (15, 22 and 30 °C) and feed flowrate (3 L/min - 6 L/min, corresponding to crossflow velocity from 2.55 - 5.09 m/s, i.e. $N_{Reynolds}$ $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$) - are given in **Fig. 3** for membrane SC and **Fig. 4** for AK membrane (RO).

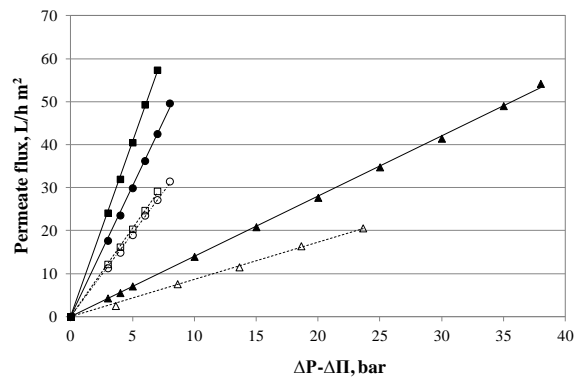


Fig.2. Permeate flux - net driving pressure relationship, operating conditions 22 °C and crossflow velocity 5.09 m/s. Pure water: membranes AK (RO) (●), SC (RO) (▲), DK (NF) (■); pretreated OMW: membranes AK (○), SC (△), DK (□).

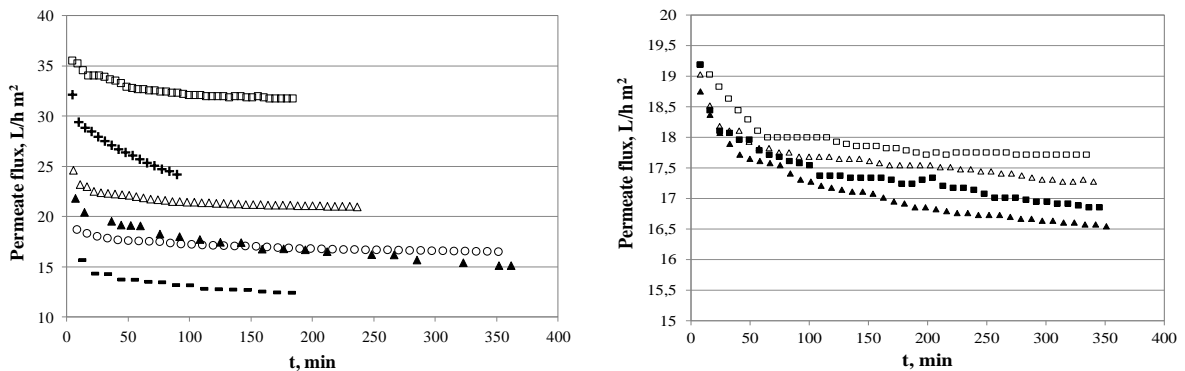


Fig.3. Influence of the different operating parameters (left panel) on permeate flux profile, + = 22 °C, 35 bar, 2.55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2.55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2.55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₄); △ = 22 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₆). Influence of permeate recirculation (right panel) percentage on process fluid-dynamics, 15 °C, 25 bar, 5.09 m/s, ▲ = 0% permeate recirc. (D₃); ■ = 10% permeate recirc. (D₈); △ = 20% permeate recirc. (D₉); □ = 30% permeate recirc. (D₁₀). SC membrane (RO).

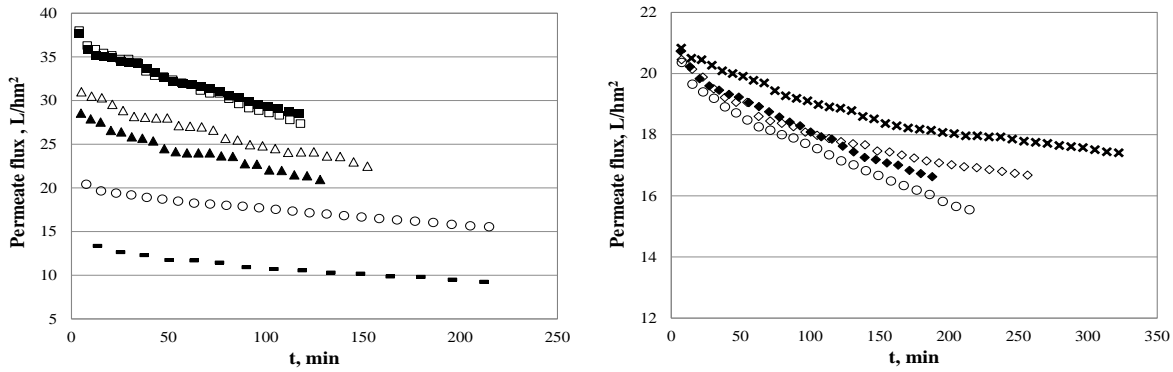


Fig.4. Influence of the different operating parameters on permeate flux profile, ▲ = 22 °C, 8 bar, 2.55 m/s (D₁); – = 22 °C, 5 bar, 2.55 m/s (D₂); o = 15 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₃); Δ = 22 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₄); □ = 30 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₅). AK membrane (RO). Influence of permeate recirculation percentage on process fluid-dynamics, 15 °C, 8 bar, 5.09 m/s, x = 0% permeate recirculation (D₃); ◇ = 10% permeate recirculation (D₇); ◆ = 20% permeate recirculation (D₈); o = 30% permeate recirculation (D₉). AK membrane (RO).

RO tests were run for complete diafiltration cycles (D_c, procedure formerly described). For utmost accuracy, pretreated OMW samples with similar initial concentrations were taken for the experiments. Results were analyzed by means of the critical flux, the osmotic pressure-resistances in series and the blocking laws-cake filtration models.

For both RO membranes, permeate flux decline was reported as pollutants concentration in the bulk - thus within the boundary layer - progressively climbed up over the remainder of the experiments. Nonetheless, ongoing flux drop in experiments under higher tangential flow appeared to advance in lower degree, seeming to be approaching a steady state plateau in the long term.

Higher tangential flow over the membrane improves turbulence, favoring particles on the active layer to be swept away into the bulk. Thus, concentration polarization is lowered (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006). Increasing crossflow velocity within turbulent crossflow hydrodynamic conditions - from 2.55 m/s ($N_{\text{Reynolds}} = 1.3 \cdot 10^4$) to 5.09 m/s ($N_{\text{Reynolds}} = 2.6 \cdot 10^4$) - not only enhanced initial permeate flux but also ensured long-term fouling reduction.

On the contrary, steady flux decline was observed at the highest operating pressure for membrane SC (35 bar), interrupted at $\sim 3/8 D_c$ (24.8% flux decay) following the manufacturer’s instructions to stop RO runs before 20% flux drop is exceeded in order to avoid irreversible membrane fouling. At this point, flux drop reached 20% for experiment D₂ (25 bar) and 20.7% for experiment D₃ (15 bar), respectively.

For AK membrane (RO), incrementing operating pressure just led to 3 % increase of fouling on the membrane. Operating pressure selection is of capital importance and represents a

matter of engineering economy considering investment and operational costs. Incrementing the operating pressure implies more energy consumption for the same amount of influent. In spite of this, working at higher pressure yields major permeate production, therefore smaller membrane area and shortened operation periods are necessary.

Nevertheless, lower operating pressure (15 bar) results in weaker net driving hydrodynamic force which leads to increment of the concentration of particles near the membrane surface, thus enhancing fouling on the membrane as a result of the weaker permeation drag.

On the other hand, at certain high pressure (35 bar) the fouling layer becomes more compressed, leading to greater hydraulic resistance against permeate flow. Incomplete restore of membrane permeability after the cleaning protocol also pin-pointed irreversible fouling possibly befalling at 35 bar (Field *et al.*, 2011).

Otherwise, for SC membrane (RO) attenuation of concentration polarization and long-term fouling phenomena was detected at higher temperature due to decreasing viscosity of the solvent, besides changes in the physical properties of the membrane and greater solubility of the organic matter. Temperature raise from 22 °C to 30 °C yielded 22.9% permeate flux enhancement in addition to 4.4 % attenuation of initial flux decline and 4.1 % decrease of long-term fouling phenomena.

Similarly, 47.3% and 47.9% initial and steady-state permeate flux increment was provided upon increasing operating temperature from 15 to 30 °C. Jin *et al.* (2009) confirmed lower hydrodynamic diameters with raising temperature in their studies on particle size distributions of humic acid by dynamic light scattering. As a result, both solvent and solutes diffusivities through the membrane are enhanced, thus the specific cake resistance is allowed to decrease due to its higher porosity.

Notwithstanding, strikingly low fouling was noticed at the lowest temperature (15 °C). At this minor temperature, colloidal organic solutes exhibit such bigger size (d_p) that are consequently more easily rejected by the membrane, thus lead to interesting permeate flux plateau (Goosen *et al.*, 2002; Jin *et al.*, 2009).

The latter is the case of AK membrane (AK). Permeate flux was observed to be gently incremented upon augmenting operating temperature, but higher fouling indexes and thus fouling resistances were found to be developed over the membrane. In relation to this, the fouling mechanisms fitted for the permeate flux profiles of both RO membranes pin-point for cake formation as the main responsible of flux decline. However, intermediate blocking of

membrane surface defects within the early stages of the semicontinuous tangential filtration experiments could be co-responsible of fouling build-up, especially in the case of the more rough AK membrane.

Finally, lower fouling on both RO membranes was attained by adopting a ratio of permeate recirculation (0 - 30 %). Increase of pollutants concentration during operation time in the wastewater feed tank and consequently near the membrane surface, which leads to onward flux decline, was manifested to a lesser extent when a higher permeate recirculation fraction was applied. This enhanced ongoing fouling minimization, favoring the fouling layer to cease over time and reach equilibrium.

For instance, no significant flux decline was noted beyond the first hour of operation for experiments run at 20% permeate recirculation fraction or higher for the SC membrane (RO), appearing to have reached a steady state in the long term. Choosing a value of permeate recirculation around 20% seems to be the most reasonable to keep the safest operating conditions against fouling issues.

As known, the viscosity is inversely proportional to the permeate flux and is primarily controlled by the solvent type, feed composition and temperature. In the pressure control region, decreasing the feed concentration by recirculating a percentage of the permeate may imply an increase in permeate flux. Therefore, the improvement of membrane efficiency outlined earlier, in both permeate flux and fouling development, was due in part to the gradual decreasing of feed solution viscosity.

To sum up, permeate flux enhancement ulterior to the fact of the dilution effect derived in the bulk was confirmed upon recirculation of a fraction of the permeate stream. This issue arises from the striking reduction of membrane fouling during operation time attained through this operating procedure. Data obtained from experimental fouling runs thereby highlight permeate recirculation fraction as a key operating parameter to be controlled during the purification of pretreated OMW through RO in a semibatch mode.

Recirculating a small fraction of the permeate stream back to the feedwater tank yielded softening of deleterious long-term fouling on the membrane surface as a result of the less marked increase of pollutants concentration in the bulk. As a benefit, lower operating pressure increment would be necessary to guarantee a constant permeate production during the whole operation time, thus saving associated energy operational costs.

Table 4

Concentration polarization resistance R_{cp} upon operating conditions for SC membrane (RO).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Permeate recir., %	μ_{feed} , Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m^{-1}	R_{cp}/R_m
2.55	35	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^4$	$2.05 \cdot 10^{14}$	0.92
2.55	25	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^4$	$1.92 \cdot 10^{14}$	0.86
2.55	15	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^4$	$1.27 \cdot 10^{14}$	0.57
5.09	25	15	n.p.r.	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.13 \cdot 10^{14}$	0.41
5.09	25	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.44 \cdot 10^{14}$	0.64
5.09	25	30	n.p.r.	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.26 \cdot 10^{14}$	0.72
5.09	25	30	20	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$7.68 \cdot 10^{13}$	0.43
5.09	25	15	10	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.12 \cdot 10^{14}$	0.40
5.09	25	15	20	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.11 \cdot 10^{14}$	0.39
5.09	25	15	30	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$9.73 \cdot 10^{13}$	0.35

v_t : cross-flow velocity; N_{Re} : Reynolds number; n.p.r.: no permeate recirculation.

Table 5

Fouling resistance R_f upon operating conditions for SC membrane (RO).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Permeate recir., %	μ_{feed} , Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m^{-1}	R_{cp}/R_m
2.55	35	22	n.p.r.	$1.3 \cdot 10^4$	$1.29 \cdot 10^{14}$	0.60*	$1.07 \cdot 10^{-2}$
2.55	25	22	n.p.r.	$1.3 \cdot 10^4$	$1.82 \cdot 10^{14}$	0.71	$2.01 \cdot 10^{-3}$
2.55	15	22	n.p.r.	$1.3 \cdot 10^4$	$9.00 \cdot 10^{13}$	0.42*	$2.35 \cdot 10^{-3}$
5.09	25	15	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$5.25 \cdot 10^{13}$	0.19	$5.61 \cdot 10^{-4}$
5.09	25	22	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$5.39 \cdot 10^{13}$	0.24	$1.28 \cdot 10^{-3}$
5.09	25	30	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$3.76 \cdot 10^{13}$	0.21	$1.18 \cdot 10^{-3}$
5.09	25	30	20	$2.6 \cdot 10^4$	$2.75 \cdot 10^{13}$	0.15	$1.03 \cdot 10^{-3}$
5.09	25	15	10	$2.6 \cdot 10^4$	$4.58 \cdot 10^{13}$	0.16	$4.90 \cdot 10^{-4}$
5.09	25	15	20	$2.6 \cdot 10^4$	$4.08 \cdot 10^{13}$	0.15	$4.43 \cdot 10^{-4}$
5.09	25	15	30	$2.6 \cdot 10^4$	$3.43 \cdot 10^{13}$	0.12	$3.77 \cdot 10^{-4}$

v_t : cross-flow velocity; N_{Re} : Reynolds number; s.p.r.: no permeate recirculation.

* D_1 and D_3 were stopped at $3/8D_c$ due to permeate flux loss above 20%.

Table 6

Concentration polarization resistance R_{cp} upon operating conditions for AK membrane (RO).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Permeate recir., %	μ_{feed} , Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m ⁻¹	R_{cp}/R_m
2.55	8	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^4$	$2.59 \cdot 10^{13}$	0.44
2.55	5	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^4$	$3.94 \cdot 10^{13}$	0.62
5.09	8	15	n.p.r.	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.61 \cdot 10^{13}$	0.19
5.09	8	22	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.39 \cdot 10^{13}$	0.22
5.09	8	30	n.p.r.	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$2.12 \cdot 10^{13}$	0.47
5.09	8	30	20	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$2.04 \cdot 10^{13}$	0.46
5.09	8	15	10	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.39 \cdot 10^{13}$	0.16
5.09	8	15	20	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.37 \cdot 10^{13}$	0.15
5.09	8	15	30	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^4$	$1.09 \cdot 10^{13}$	0.13

v_t : cross-flow velocity; N_{Re} : Reynolds number; n.p.r.: no permeate recirculation.

Table 7

Fouling resistance R_f upon operating conditions for AK membrane (RO).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Permeate recir., %	μ_{feed} , Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m ⁻¹	R_{cp}/R_m
2.55	8	22	n.p.r.	$1.3 \cdot 10^4$	$3.97 \cdot 10^{13}$	0.67	$4.73 \cdot 10^{-3}$
2.55	5	22	n.p.r.	$1.3 \cdot 10^4$	$6.04 \cdot 10^{13}$	0.95*	$4.54 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	15	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$3.68 \cdot 10^{13}$	0.43	$2.11 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	22	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$3.52 \cdot 10^{13}$	0.55	$3.82 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	30	n.p.r.	$2.6 \cdot 10^4$	$3.53 \cdot 10^{13}$	0.79	$7.01 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	30	20	$2.6 \cdot 10^4$	$3.08 \cdot 10^{13}$	0.69	$6.16 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	15	10	$2.6 \cdot 10^4$	$2.86 \cdot 10^{13}$	0.34	$1.87 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	15	20	$2.6 \cdot 10^4$	$2.66 \cdot 10^{13}$	0.31	$1.26 \cdot 10^{-3}$
5.09	8	15	30	$2.6 \cdot 10^4$	$2.27 \cdot 10^{13}$	0.27	$8.48 \cdot 10^{-4}$

v_t : cross-flow velocity; N_{Re} : Reynolds number; n.p.r.: no permeate recirculation.

*Experiments were stopped when 20% permeate flux loss was attained, hence R_f are referred to a permeate volume of 1250 mL, except D_2 which was stopped at $3/8 D_c$ (800 mL).

Table 8

Intermediate blocking (K_i) and cake formation (K_c) constants as function of the different operating conditions for both RO membranes (SC and AK).

Membrane	D_c	Operating conditions	Permeate recirculation, %	K_i , $m^2h/Lmin$	K_c , min/mL^2
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$9 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-6}$
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	10	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	30	$6 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$2 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$
	D ₃	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
	D ₄	22 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	10	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	$9-3.5 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	30	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-6}$

* D_c refers to a complete diafiltration cycle (2L. of total permeate volume collected).

* n.p.r: no permeate recirculation; K_i : intermediate blocking constant; K_c : cake formation constant.

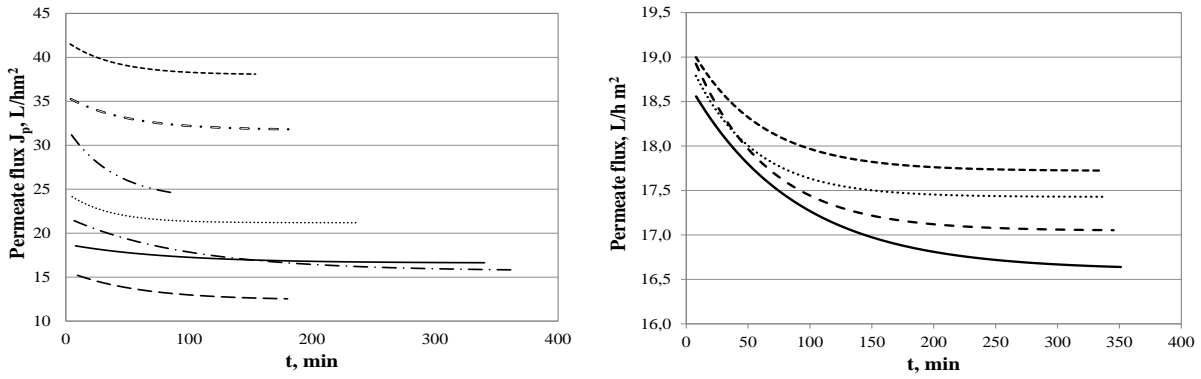


Fig. 4. Modelization of the influence of operating conditions (left panel) on permeate flux profiles, $-\bullet-$ = 22 °C, 35 bar, 2.55 m/s (D₁); $-\bullet-$ = 22 °C, 25 bar, 2.55 m/s (D₂); $---$ = 22 °C, 15 bar, 2.55 m/s (D₃); $---$ = 15 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₄); $\bullet\bullet$ = 22 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₅); $===$ = 30 °C, 25 bar, 5.09 m/s (D₆). Modelization of permeate recirculation ratio (right panel) on permeate flux profiles, 15 °C, 25 bar, 5.09 m/s: $---$ = no permeate recirculation (D₄); $---$ = 10% permeate recirculation (D₈); $\bullet\bullet$ = 20% permeate recirc. (D₉); $- -$ = 30% permeate recirc. (D₁₀). SC membrane (RO).

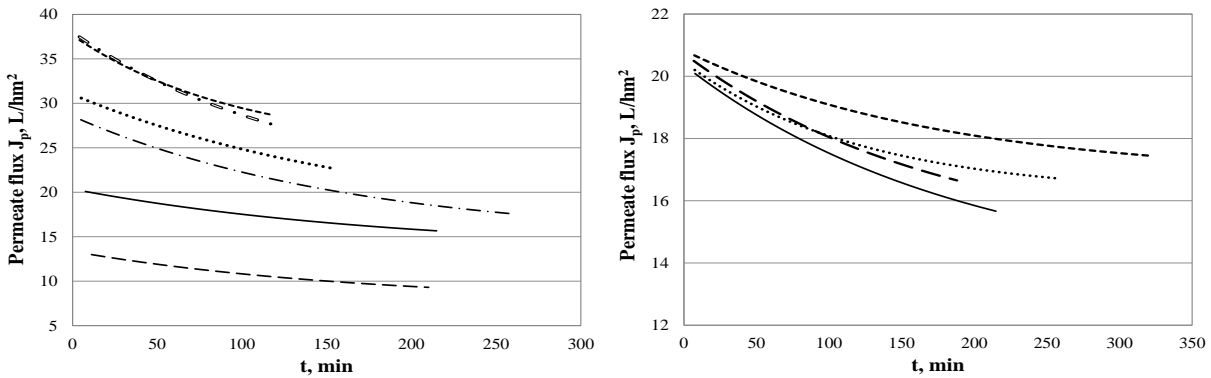


Fig. 5. Modelization of the influence of the operating conditions (left panel) on permeate flux profiles, $-\bullet-$ = 22 °C, 8 bar, 2.55 m/s (D₁); $---$ = 22 °C, 5 bar, 2.55 m/s (D₂); $---$ = 15 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₃); $\bullet\bullet$ = 22 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₄); $===$ = 30 °C, 8 bar, 5.09 m/s (D₅); $---$ = 30 °C, 25 bar, 5.09 m/s, 20 % permeate recirc. (D₆). AK membrane (RO). Modelization of the influence of the permeate recirculation ratio (right panel) on permeate flux profiles, 15 °C, 8 bar, 5.09 m/s: $---$ = no permeate recirculation (D₃); $---$ = 10% permeate recirc. (D₇); $\bullet\bullet$ = 20% permeate recirc. (D₈); $---$ = 30% permeate recirc. (D₉). AK membrane (RO).

Table 9

Fouling index (b) and critical permeate flux value (J_c) for semicontinuous experiments with both RO membranes (AK and SC).

Membrane	D_c	Operating conditions	Permeate recirculation, %	Fouling index (b), s^{-1}	J_c , $L/m^2 h$	R^2
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$4.4 \cdot 10^{-4}$	23.7	0.985
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$1.7 \cdot 10^{-4}$	15.6	0.989
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$2.9 \cdot 10^{-4}$	12.4	0.994
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$6.3 \cdot 10^{-5}$	16.4	0.998
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$7.9 \cdot 10^{-5}$	20.4	0.989
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$6.7 \cdot 10^{-5}$	30.2	0.994
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	$2.6 \cdot 10^{-5}$	37.9	0.991
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	10	$4.7 \cdot 10^{-5}$	17.0	0.992
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	$3.1 \cdot 10^{-5}$	17.3	0.996
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	30	$2.7 \cdot 10^{-5}$	17.7	0.998
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$1.0 \cdot 10^{-4}$	14.7	0.986
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	$9.7 \cdot 10^{-5}$	7.6	0.997
	D ₃	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$9.0 \cdot 10^{-5}$	16.2	0.988
	D ₄	22 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$8.7 \cdot 10^{-5}$	13.4	0.996
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	$1.7 \cdot 10^{-4}$	20.2	0.986
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	$1.2 \cdot 10^{-4}$	24.9	0.987
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	10	$8.3 \cdot 10^{-5}$	14.1	0.997
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	$8.0 \cdot 10^{-5}$	16.2	0.996
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	30	$4.6 \cdot 10^{-5}$	16.8	0.992

* D_c refers to a complete diafiltration cycle (2L. of total permeate volume collected);

* n.p.r: no permeate recirculation.

Table 10

Membrane separation effectiveness upon the different Operating conditions for both RO membranes (SC and AK)

Membrane	D _c	Operating conditions	Permeate recirculation, %	R _{COD} , %	R _μ , %
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	99.8 - 100	99.2 - 99
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	99.4 - 96.5	98.5 - 97.9
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	97.3 - 97.3	97.4 - 96.9
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	98.6 - 96.4	98.4 - 97.9
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	97.3 - 95.9	98.1 - 96.9
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	97.3 - 96.6	98.2 - 96.7
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	98.6-96.4	98.2-97.9
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	10	99.4-97.9	98.4-97.8
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	20	97.1-100	98.4-97.8
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5.09 m/s	30	99.9-100	98.6-98.0
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	98.9-97.8	98.6-97.0
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2.55 m/s	n.p.r.	98.6-97.8	96.1-95.4
	D ₃	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	96.3-95.5	98.2-97.2
	D ₄	22 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	95.8-94.7	98.1-97.5
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	n.p.r.	98.3-98.2	98.1-97.7
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	97.2-95.6	98.1-97.7
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	10	97.0-95.8	98.5-98.4
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	20	98.6-96.2	98.3-97.9
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5.09 m/s	30	99.4-97.0	98.0-97.5

* D_c refers to a complete diafiltration cycle (2L. of total permeate volume collected);

* n.p.r: no permeate recirculation.

3.1.2. NF membrane

Membrane fouling plays an important role and is given by colloidal matter, biological macromolecules, dissolved organics and sparingly soluble salts. Membrane fouling reduces the performances of the membranes over time, i.e. both permeate fluxes and solutes rejection values, leading to zero-flux conditions rapidly. Therefore, fouling inhibition remains up to today one of the main challenges of membrane technology and must be always considered in wastewater applications.

In relation to this, Field *et al.* (2011) introduced the concepts of critical, threshold and sustainable flux for microfiltration (MF) and extended it subsequently to UF and NF processes. The threshold flux is defined as the maximum permeate flux at which fouling builds up at a low and constant rate. Above this value the rate of fouling increases noticeably.

The concept of threshold flux is therefore a key one for membrane separation processes and fouling inhibition purposes. The problem lies in the fact that threshold flux values cannot be theoretically predicted, but must be measured experimentally, and depends on hydrodynamics and solute concentration in the feedstock, among other factors. In many research papers it was pinpointed that pretreatment of the feedstock is essential in fouling inhibition strategies, but only if the pretreatment processes were tailored to the feedstock. Proper pretreatment processes increase threshold flux values, whereas improper ones may not change at all or in worst case reduce them appreciably (Stoller *et al.*, 2006; Stoller *et al.*, 2010).

There are various procedures available in the literature for the determination of the critical flux. In the present study, threshold flux measurements for the NF membrane (DK model) were performed with the method for critical flux estimation proposed by Espinasse *et al.* (2002). The method is fully compatible to measure threshold flux values in those systems exhibiting threshold flux behaviors, and consists in cycling the applied pressure up and down at different values for a range of operating pressures. During pressure cycling, the complete restoration of the permeate flux when the same pressure level is applied after one cycle must be observed to stay below threshold flux conditions. As soon as this latter condition fails to apply, threshold flux conditions are reached. After each measurement, the threshold flux value (J_{th}) and its corresponding operating pressure (P_{th}) were noted (**Fig. 6**). The data points reported in the figures are the final values of the permeate flux after reaching 15 min of steady-state conditions.

Since the characteristics of the feedstock should remain constant during threshold flux measurements, both permeate and concentrate streams were cooled down to the feedstock temperature and recycled back to the feedstock tank. As it can be affirmed, no relevant rate of fouling is observed for the NF membrane (DK) upon operation at or below threshold flux conditions (**Fig. 7**). A logarithmic relationship between the initial organic load (COD_0) in the pretreated effluent (OMW-2) and the corresponding threshold flux (J_{th} - P_{th}) was obtained (**Fig. 8**).

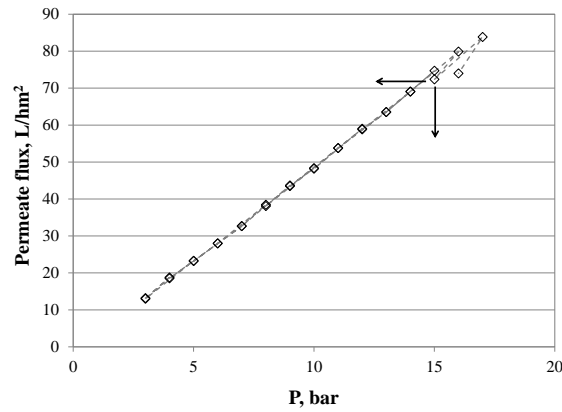


Fig. 6. Threshold flux estimation ($J_{th} - P_{th}$) for the NF membrane (DK) ($Y = 0\%$), pretreated OMW-2 ($COD_0 = 167.2 \text{ mg/L}$, $EC_0 = 2.73 \text{ mS/cm}$). Method proposed by Espinasse *et al.* (2002). $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2.55 \text{ m/s}$, $pH_0 = 7.5$.

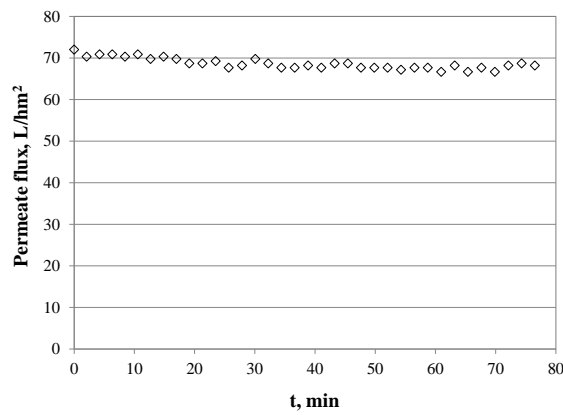


Fig. 7. Permeate flux profile (J_p) for the NF operation upon estimated threshold flux $J_{th} - P_{th}$ (15 bar), pretreated OMW-2 ($COD_0 = 167.2 \text{ mg/L}$, $EC_0 = 2.73 \text{ mS/cm}$). Semicontinuous operation (D_c). $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2.55 \text{ m/s}$, $pH_0 = 7.5$.

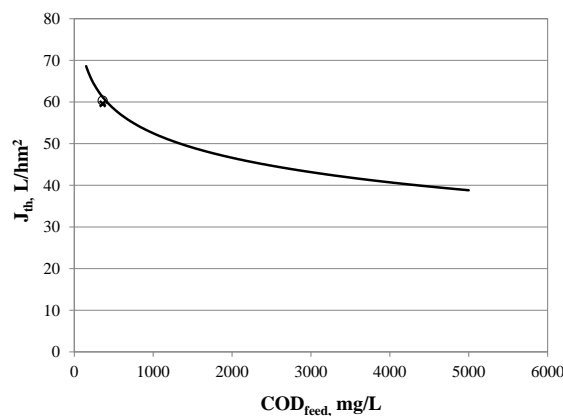


Fig.8. Dependence between threshold flux ($J_{th} - P_{th}$) and organic matter concentration in the feed stream (COD_0) for the NF (DK) membrane. Method proposed by Espinasse *et al.* (2002). $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2.55 \text{ m/s}$, $pH_0 = 7.5$. Mean J_{th} values. OMW-2 ($COD_0 = 345 \text{ mg/L}$, $EC_0 = 5.75 \text{ mS/cm}$): \circ = experimental J_{th} value from the semicontinuous run, \times = J_{th} value obtained by the method proposed by Espinasse *et al.* (2002).

Further, influence of operating conditions (temperature, tangential velocity, pH) as well as the initial load of organic (COD_0) and inorganic matter (EC_0) on the threshold flux value of the NF membrane was studied. Influent pH is especially relevant to NF operations, as determines the intensity of the electrostatic interactions, which will add to the steric effects (De la Casa, 2006). Those electrostatic interactions attraction-rejection determine the proximity of the solutes to the interphase and subsequently play an important role in membrane separation effectiveness and membrane fouling phenomena.

In this sense, zero charge point (PZC) of the NF membrane was determined with the method of Mullet *et al.* (1999), with a value is nearby 5.8 (**Fig. 8**). For pH values of the influent above the PZC, the membrane is negatively charged, and inversely for pH values below PZC. As it can be seen (**Fig. 9**), operating below the PZC of the membrane leads to quick fouling build-up on the NF membrane, even upon operation at the threshold flux conditions. This behavior is attributed to the absence of electrostatic repulsion among organic macromolecules and between organic solutes and the membrane surface. At this pH (5.5), the surface charge of the membrane is neutral or even slightly positively charged, whereas phenolic and humic organic matter molecules are neutrally charged.

Finally, the permeate flux profiles of the NF membrane (DK) were fitted with the experimental data of the permeate flux profiles with the classical extended fouling - permeate flux equation (Cheryan, 1998) (**Fig. 10**). A very low fouling index was obtained for the NF membrane upon threshold flux conditions ($7.7 \cdot 10^{-6}, s^{-1}$) and the fitted critical flux value (J_c) was in very close range to the steady state permeate flux value experimentally observed.

As Winfield stated (2011), organic matter content, even low, must be always seriously considered in membrane processes, since dissolved organic matter is more relevant in fouling build-up than suspended solids. Thus, the development of an adequate pretreatment upstream of the RO or NF unit is of paramount importance regarding wastewater treatments. In the absence of an adequate pretreatment, the presence of organic and colloidal matter has notable influence on membranes fouling, as they accumulate on the membrane surface decreasing performance and lifetime. Fouling involves operating and energy costs increments as well as frequent membrane chemical cleanings. What is more, irreversible fouling leads to irretrievable membrane life shortage.

Concentration and deposition of organic matter and colloids on the skin layer of polyamide membranes is usually enhanced due to their rough surface in addition to their higher trend to permeate (Field and Pearce, 2011). This typically gives raise to fouling on the membranes responsible for flux decline. It is worth bearing that higher permeability characteristics emphasize this trend. The latter is the case of AK, a high productivity RO membrane with an asymmetric structure and much rougher surface than the composite RO one (SC). Colloidal deposition rate on the skin layer is primarily controlled by the interaction

between the double electric layers (membrane-colloid) repulsion and a hydrodynamic force (permeation drag) resulting from the convective transport towards the membrane (Hoek and Elimelech, 2003). This permeation drag force is proportional to the permeate flow and acts perpendicularly to the membrane surface and in opposite direction to the double electric layer repulsion force. Under typical operating conditions its value could be significant enough to overcome the double layer repulsion, resulting in particle deposition and consequently in membrane fouling.

This explains the rapid permeate flux decline evidenced during operating time with the low-pressure RO membrane. The reduced hydrodynamic shear in the vicinity to the valley regions of this ridge-and-valley structured membrane, in conjunction with its higher permeability, favor the adsorption of organic matter and the deposition of colloids on the valleys of its rough skin layer since the initial operating periods. The area for attachment is increased due to the higher local flux over the valley regions caused by the less uniform rejection surface of this membrane. This derives in a fouling resistance which, on the other hand, may hinder the passage of pollutants, enhancing a better rejection of organic solutes (COD). This supports the major COD rejection efficiencies found for the AK membrane in comparison with SC.

Otherwise, the permeate flux provided by the NF membrane (DK) was well above those given by both RO membranes, consistently with its nanoporous surface. Furthermore, no significant permeate flux decline was noticed during the whole operating period.

Field *et al.* (2011) minted the concepts of critical, threshold and sustainable flux for microfiltration (MF) and extended it subsequently to ultrafiltration (UF) and NF processes. The threshold flux is defined as the maximum permeate flux at which fouling builds up at a low and constant rate. Above this value the rate of fouling increases noticeably. The concept of threshold flux is therefore a key one for fouling inhibition purposes in membrane separation processes. The problem lies in the fact that threshold flux values cannot be theoretically predicted, but must be measured experimentally, and depend on hydrodynamics and solute concentration in the feedstock, among other factors (Stoller, 2008). Besides, proper pretreatment processes increase threshold flux values whereas improper ones may not improve or even worsen them.

In this line, the pretreatment for the two-phase OMW presented in this paper, which achieved considerable suspended solids and organic matter abatement, turned up to be suitable to yield high and sustainable permeate flux on the NF membrane. In particular, the pretreatment reduced highly efficiently the content of polyphenols (98.8% removal efficiency), which have molecular weights in the range 500-20,000 Da and thus are in the same range as the membrane's MWCO.

According to the pore blocking model, only particles of certain size can lead to fouling issues in short time, which are those having a size (d_p) similar to that of pores (D_p). As a rule of

thumb, blocking may be statistically significant when $0.1 < d_p/D_p < 10$. Thereof, pore blocking/plugging of the NF membrane by polyphenolic molecules is avoided through the pretreatment (Stoller, 2008, 2011).

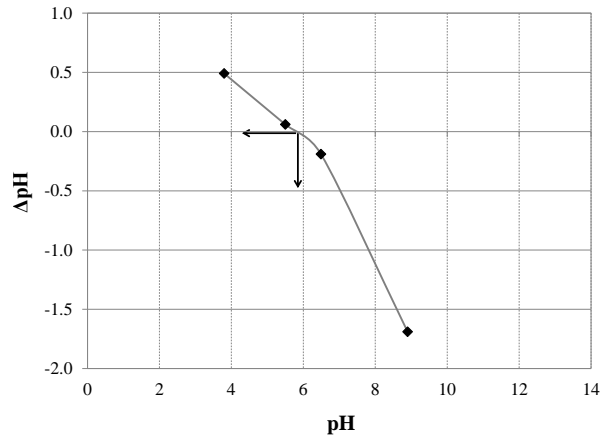


Fig.8. Zero charge point (PZC, point zero charge) of the NF membrane (DK). $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2.7\text{ bar}$, cross-flow velocity (v_t) = 2.55 m/s.

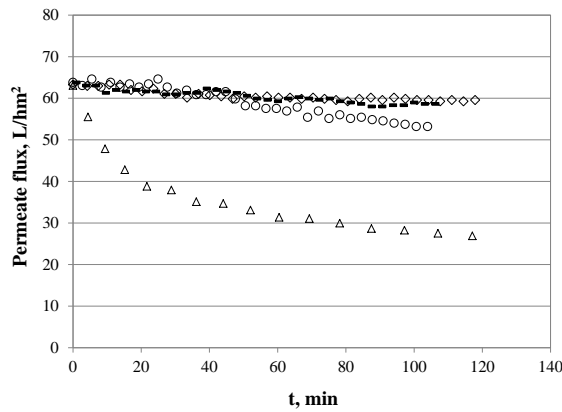


Fig. 9. Comparative among permeate flux profiles (J_p) for the NF operation adopting estimated threshold flux value $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), pretreated OMW-2 ($COD_0 = 345\text{ mg/L}$, $EC_0 = 5.75\text{ mS/cm}$). Semicontinuous operation (D_c). $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_t = 2.55\text{ m/s}$, pH_0 : $\Delta = 5$, $o = 5.5$, $- = 6.5$, $\diamond = 7.5$.

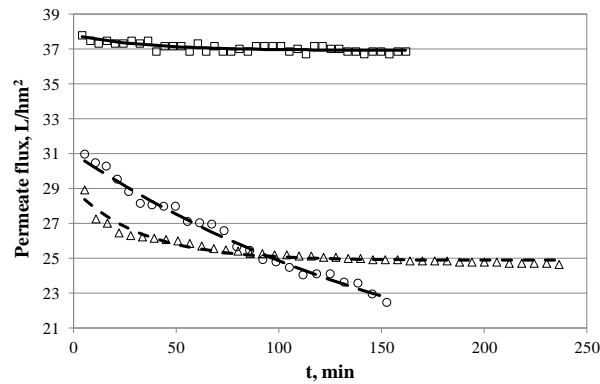


Fig.10. Permeate flux evolution during operation time for complete diafiltration cycles ($D_c = 2L$ of permeate volume collected). Operating conditions: $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, crossflow velocity 5.09 m/s. Experimental data: (o) AK (RO) membrane, 8 bar; (Δ) SC (RO) membrane, 25 bar; (\square) DK (NF) membrane, 7 bar. Modelized data: (— —) AK (RO) membrane, 8 bar; (—) SC (RO) membrane, 25 bar; (—) DK (NF) membrane, 7 bar.

4. Cleaning protocol optimization

The general cleaning procedure optimized for the membranes consisted in (i) acid cleaning with 1-hydrate citric acid (0.1 % w/w) followed by (ii) alkaline-detergent cleaning with NaOH + SDS (0.1 % w/w) at 2.7 bar, 4 m/s and 30 °C during 25 min in recirculation mode, rinsing the membrane with MilliQ® (18 MΩ·cm) water (2.7 bar, 4 m/s) between each cleaning step as well as at the beginning and the end the cleaning procedure, so as to remove possible rests of the cleaning agents over the membrane.

However, cleaning of SC (RO) and DK (NF) membranes alkaline-detergent cleaning with NaOH + SDS (0.1 % w/w) after semicontinuous operation upon the higher tangential velocity over the membrane (5.09 m/s, $N_{Re} = 2.6 \cdot 10^4$) was observed to ensure complete permeability restoration.

5. Alternative pretreatment for OMW by membranes-in-series operation

The procedure consisting in pH-T flocculation followed by UV/TiO₂ photocatalysis appears to be an effective pretreatment process for OVW-2. A sensible increase in terms of threshold flux values for all membrane separation steps was provided due to the yielded COD reduction together with the size shift of the particle size distribution of the nanometric suspended and colloidal matter of the feedstock. Lower pollutants concentration and a reduced number of particles with a size close to the diameter of the membranes pores lead to less fouling.

In fact, additional 19.2% removal of the polyphenols content, which have molecular weights in the range 0.5-20 kDa and thus are in the same range as the membrane's MWCO, was afforded by the UV/TiO₂ photocatalysis. This ensured 22.3%, 17.6% and 20.4% further threshold flux increase to UF, NF and RO, respectively.

The novel developed lab-made titania ferromagnetic core photocatalyst can be recovered back from the wastewater stream by a magnetic trap and reused, giving a sensible economic boost to the process. In relation to this, doped titania ferromagnetic core photocatalyst will be developed in future work, which would enable eliminating the need of UV lamps as it is active under sun irradiation.

The target requirements for discharging OVW-2 in Italian and Spanish municipal sewers systems are successfully reached by using pH-T flocculation, UV/TiO₂ photocatalysis and batch UF, NF and RO membrane processes in series. The developed process appears to be very promising to successfully treat OVW-2.

6. Conclusions

In spite of the promising perspectives for nanofiltration and reverse osmosis, not only in drinking water production but also in wastewater treatment and many other industries, there are still some unresolved problems that slow down large-scale applications. Undoubtedly, the main challenge is the loss of membrane performance due to fouling on the membranes. Raw water physicochemical nature is especially relevant for membranes performance, thus it is essential to set up an adequate pretreatment upstream of the NF or RO unit. Adequately targeted pretreatment should be chosen for the specific binomium membrane-feed to enhance threshold flux and inhibit fouling on the membranes. The pretreatment process presented in this paper consisted of Fenton-like oxidation, flocculation-sedimentation and filtration through olive stones. The aim was the reclamation of two-phase OMW by membrane operations to achieve the quality to recirculate the final effluent to the manufacture process or at least to the olives washing machines to finally close the loop.

The pretreatment ensured high COD and polyphenols concentration abatement and also shifted the particle size distribution of the nanometric suspended matter, thus providing interesting threshold fluxes on the NF membrane, which exhibited near-zero fouling. The proposed pretreatment also seemed to be effective for the composite RO membrane operation, which after initial flux decay due to concentration polarization reached a plateau. This was not the case of the asymmetric RO membrane, which yielded higher initial but not sustainable productivity. The latter fact highlights the importance of pretreatment tailoring. In this sense, high and stable flow ensured by NF after the adopted pretreatment pin-point it as a suitable pre-step for improving the final purification of OMW by RO membranes. This would especially suit for the asymmetric membrane.

Both RO membranes provided COD and conductivity values in the permeate stream below standards for reuse in the production process (COD < 5 mg O₂/L and conductivity < 2.5 mS/cm, respectively). The developed process appears to be very promising to successfully reuse two-phase OMW.



INTRODUCCIÓN

1.I. La problemática del agua

La industria es el principal motor del crecimiento económico y, por lo tanto, clave del desarrollo social. No obstante, la necesidad de maximizar el rendimiento de los procesos productivos excluye con frecuencia de la planificación el tercer pilar del progreso, la protección del Medio Ambiente. El agua representa un recurso natural cada vez más escaso mundialmente, tanto a nivel superficial como subterráneo, que atesora no sólo un valor necesario para el desarrollo económico, sino también social y ambiental.

Las cifras del primer informe de Naciones Unidas en referencia al *statu quo* de los recursos hídricos del mundo “*Agua para todos, agua para la vida*”, de marzo de 2003, indicaban que el 59 % del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30 % a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. Se prevé que en 2025 el consumo de agua destinada a uso industrial supere la barrera de los 1.170 km³/año, cifra que en 1995 era de 752 km³/ año (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006).

Según datos del informe de vigilancia tecnológica “*Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*” (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006), el sector productor no sólo es el que más gasta, sino que además es el que más contamina. Este informe señala que más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, alertando además de que en las naciones en vías de desarrollo un 70 % de los residuos que se generan en las fábricas se vierten a cauces públicos sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando los recursos hídricos.

Estos datos desvelan la importancia capital del tratamiento y la reutilización de las aguas residuales en el sector industrial a nivel mundial, con especial incidencia si cabe en aquellos países que presentan mayor déficit hídrico, como es el caso de España, la nación europea que peores números arroja al respecto. En concreto, las regiones del sur-este, donde destaca negativamente la comunidad de Andalucía así como la de Murcia, son las más afectadas, debido a las altas temperaturas y una pluviometría dispersa, lo que junto con una mala gestión de los recursos naturales origina un estrés hídrico acuciante. En estas regiones, donde la parquedad de recursos hídricos naturales, junto con las mencionadas altas temperaturas y la pluviometría irregular (ver **Fig. 1.I.1**) agravan aún más el problema del agua, resulta imperativo a largo plazo la reutilización de las aguas residuales que se generan para paliar este déficit.

Parece evidente que se han de crear actuaciones sensatas colectivas que garanticen la demanda actualmente requerida, así como en previsión de las que se generen en el futuro más inmediato. Debe desterrarse el falso concepto de que el agua es un recurso ilimitado y la gestión tiene que pasar a primer plano para acabar con el despilfarro de los recursos hídricos.

Dentro de la región de Andalucía esta escasez de agua se hace especialmente patente, como podemos observar en el mapa de escasez del *Libro Blanco del Agua de España* (Ministerio de Medio Ambiente, 2000), en las regiones de Granada, Jaén y Córdoba (ver **Fig. 1.I.2**). En consecuencia, como se ha mencionado anteriormente, la reutilización de las aguas residuales debe ser un recurso clave para subsanar este problema en estas regiones y, en general, en la zona sur-este de España.

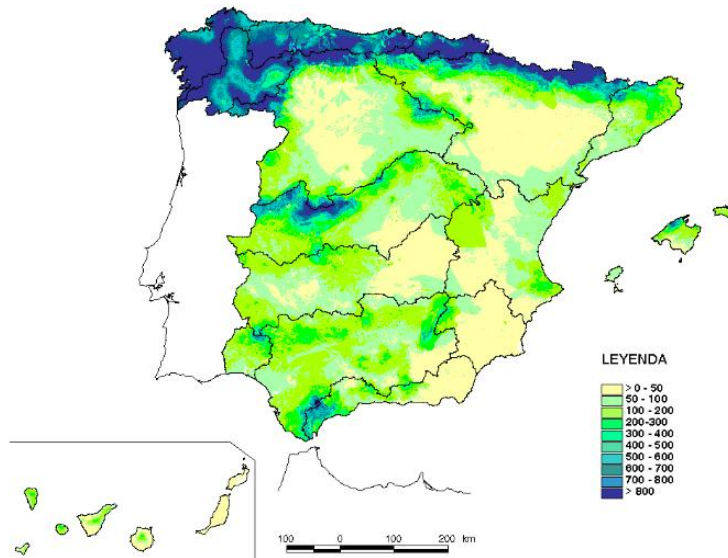


Fig. 1.I.1. Mapa de escorrentía total media anual, en milímetros (período 1940/1941 - 2008/2009, INE).

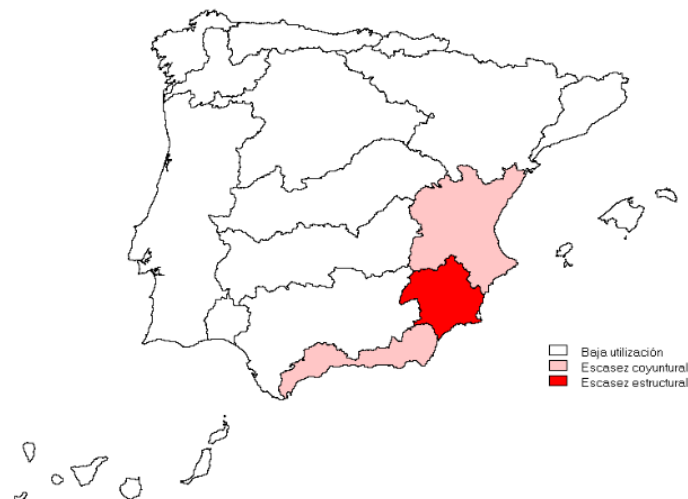


Fig. 1.I.2. Mapa de riesgo de escasez en los ámbitos territoriales de los planes hidrológicos, del *Libro Blanco del Agua* (Ministerio de Medio Ambiente, 2000).

Según el *Libro Blanco del Agua* (Ministerio de Medio Ambiente, 2000), el consumo total de agua en España es de 35.000 hm³/año, presentando particularidades en su uso respecto a la media mundial, ya que el 68 % se destina a regadío, el 18 % a abastecimiento de población e industria y el 14 % restante a sistemas de producción de energía.

Como se subraya en el informe de vigilancia tecnológica “*Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*” (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006), de acuerdo a los datos del Instituto Nacional de Estadística (INE), en España sólo se reutiliza un 4 % del volumen de agua residual recogido. Aunque en dicho informe se subraya la dificultad de cuantificar el volumen de aguas residuales que pueden reutilizarse para distintos usos, señala que todos los estudios que se han realizado sobre la materia confirman que España tiene un potencial de reciclado de un orden de magnitud muy superior al actual.

En el ámbito europeo, la *Directiva 2000/60/CE* pone sobre la mesa la necesidad de otorgar la máxima protección al agua como bien medioambiental de primer orden y de fomentar la colaboración entre las distintas administraciones públicas competentes. En este sentido, incorpora la calidad como objetivo de la política general del agua, lo que supone un impulso para las técnicas y tecnologías - presentes y futuras, actualmente en investigación - encaminadas a que el agua retorne, una vez utilizada, con la máxima calidad posible.

El adecuado tratamiento de las aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas, sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la propia industria.

Referencias

Ministerio de Medio Ambiente, 2000. Libro blanco del Agua en España, Madrid.

Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., M. Sanz García, J., 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica, colección CEIM Dirección General de Universidades e Investigación, Fundación para el conocimiento madri+d, CEIM.

1.II. Sector industrial del aceite de oliva: gestión de los residuos generados

1.II.1. El olivo: origen y cultivo

El olivo (*Olea Europea*) es una de las plantas leñosas de más arcaico cultivo, cuya explotación ha estado en lenta evolución debido primordialmente a que ésta ha venido ligada en términos generales a países en vías de desarrollo o subdesarrollados.

Morfológicamente se caracteriza por su tronco rugoso, hojas afiladas verdes por un lado y plateadas por el otro, llegando a superar con holgura y sin dificultad los 500 años de edad, para cualquiera de las casi 600 especies que conforman esta variedad. Su adaptabilidad y resistencia son elevadas, soportando pluviosidades anuales inferiores a los 200 litros y temperaturas superiores a los 45 ° C, lo que hace idóneo su cultivo en terrenos ligeros y profundos de composiciones calcáreas, silíceas y arcillosas.

En cuanto a su origen existen diferentes hipótesis, la primera de ellas considera que el olivo es oriundo de Siria e Irán, sin embargo una segunda supone que es originario del norte de Afganistán, mientras que una tercera establece que proviene de ambas zonas, basándose en la totalidad de variedades y especies que del mismo existen, procediendo unas de Siria e Irán y las otras de Afganistán.

En cualquier caso, esto ocurría hacia los años 3000-4000 a. C., expandiéndose por el resto del mundo gracias a la difusión de la cultura y el comercio de Oriente a Occidente, ocupándose las Civilizaciones Fenicia, Griega, Romana y Cartaginesa de distribuirlo por toda la Cuenca Mediterránea (Israel, Líbano, Egipto, Libia, Túnez, Argelia, Marruecos, Turquía, resto de Italia y Grecia, España, Portugal y Francia). En la zona de Al-Ándalus se asentó su mayor concentración, lo que posteriormente ha motivado que España sea el primer productor mundial, tanto de aceituna como de aceite de oliva, en gran parte debido a que los árabes extendieron su cultivo por todo el territorio ibérico a la vez que optimizaron y modernizaron su explotación y producción.

Con posterioridad, y gracias al descubrimiento de América, este árbol cruza el Océano Atlántico y se expande en el continente americano, recalando en Arauco, una pequeña ciudad de la Rioja, Argentina, extendiéndose de forma gradual a otros países como Perú, Chile, Méjico y Estados Unidos. De forma más contemporánea el cultivo del olivo se propaga en el sur de África, Australia, Nueva Zelanda, Japón y China, lo que pone de manifiesto que en la actualidad es una especie cultivada en los cinco continentes, haciendo verdadero el refrán que sobre dicho árbol existe en el ámbito agrícola “el olivo crecerá y se arraigará, allá donde el sol lo permita” a la vez que pone en tela de juicio otros de carácter geográfico “los límites mediterráneos concluyen con el cultivo del olivo” (Vilar *et al.*, 2002).

Durante miles de años se ha cultivado el olivo en los países de las riberas del mar Mediterráneo, y ha representado un importante papel en la alimentación, en la cultura y en la economía de sus gentes. Sigue siendo en la actualidad una cosecha típicamente mediterránea, ya que los mayores productores mundiales son España, Italia y Grecia, seguidos por Túnez, Turquía y Marruecos.

Otros países con una producción importante son Siria, Argelia y Portugal, mientras que países como Francia, Libia, Líbano, Serbia, Montenegro y Macedonia, Chipre, Egipto, Israel y Jordania, tienen pequeñas producciones. Entre los países del Hemisferio Occidental, Argentina tiene la mayor producción con 10.000 Tm/año, y Méjico tienen una producción anual de sólo 1.000 Tm, aunque en constante crecimiento. Hay que indicar que son muchos los países que están aumentando su superficie de cultivo dedicada al olivo: Argentina, Australia, Nueva Zelanda, Sudáfrica, e incluso algunos países como España ya siendo el mayor productor del mundo (Boskou, 1998). Cabe subrayar especialmente el caso de los Estados Unidos, donde la producción en 2011 ya superó las 10.000 Tm.

La producción mundial de aceite de oliva supera los 2.000.000 de toneladas anuales. Esta cifra representa entorno al 4 % de la producción mundial de aceites vegetales, y un 2,5 % del total mundial de aceites y grasas comestibles (Boskou, 1998). Según el Consejo Oleícola Internacional, la producción media mundial de aceite de oliva durante las últimas diez campañas se sitúa en 1.885.000 Tm. El 75 % de esa cifra corresponde al aceite producido en la Unión Europea (España, Italia y Grecia principalmente), pudiendo alcanzarse en algunas campañas hasta el 80 % de la producción mundial (Boskou, 1998).

España es el principal productor de aceite de oliva del mundo, con un total de 1.914.500 hectáreas y más de 1.700 almazaras en el año 2009, de las cuales 850 se encuentran situadas en Andalucía, que representa casi el 60 % de la superficie del olivar español, destacando Jaén con 478.000 ha, Córdoba con 292.000 ha, y Granada con 179.920 ha. Entre las demás regiones destacan Castilla-La Mancha que representa el 14,4 % y Extremadura el 9,5 % (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto et al., 2008).

En Andalucía la producción del aceite de oliva depende de un importante número de personas y en muchas zonas el olivo es monocultivo. De las más de 1.400.000 toneladas de aceite de oliva que se produjeron en nuestro país en el año 2010, más del 70 % fueron obtenidas en Andalucía, con una producción de aceite de 1.022.000 toneladas (Tm) de aceite y 4.778.451 toneladas de aceitunas, destacando como máximos productores Jaén con una producción de más de 515.000 toneladas de aceite y 2.292.000 toneladas de aceitunas, Granada con 118.000 toneladas de aceite y 509.383 toneladas de aceitunas y Córdoba con 219.000 toneladas de aceite y 1.123.800 toneladas de aceitunas.

El aceite de oliva representa más del 54,7 % del consumo de aceites en España, (representando el aceite de oliva virgen un 10,4 %), seguido del girasol con el 36,8 % del mercado, semillas 4,2 %, y otros un 4,3 %. Además, se aprecia un continuo aumento del consumo del aceite de oliva virgen (Grueso Pérez, 2009). En la **Fig. 1.II.1** se detalla la clasificación del sector del aceite de oliva.

En los últimos diez años, el cultivo del olivar ha experimentado un incremento en cuanto al destino de superficie del 27 %. España ostenta la mayor producción tanto de aceituna como de aceite de oliva, estableciendo campañas medias de 690.000 Tm/año y 1.526,57 millones de euros de valor, lo que representa en términos económicos el 9,9 % de la producción agrícola nacional, casi el 0,5 % del PIB, y generando 46 millones de jornales por ejercicio, lo que supone emplear casi el 1,5 % de la Población Activa Nacional (Grueso Pérez, 2009).

Andalucía posee una extensión total de 8.735.919 ha, explotando desde el punto de vista agrario 4.111.722 de las cuales dedica a olivar un total de 1.480.164 (61,5 % de la superficie olivarera española), donde se ubican más de 140 millones de olivos. Contribuyen a estas cifras en primer término las provincias de Jaén y Córdoba, y en segundo orden Granada, Málaga y Sevilla (Vilar *et al.*, 2002).

La producción del sector olivarero supone para el total de la producción final agrícola andaluza el 24,4 %, siendo la comunidad autónoma mundial con mayor producción, así como la mayor en número de litros envasados alcanzando el 66 % del total del mercado nacional, generando por ejercicio un total aproximado de 30 millones que suponen un 80% de la producción nacional total y un 25 % de la producción mundial (Grueso Pérez, 2009).

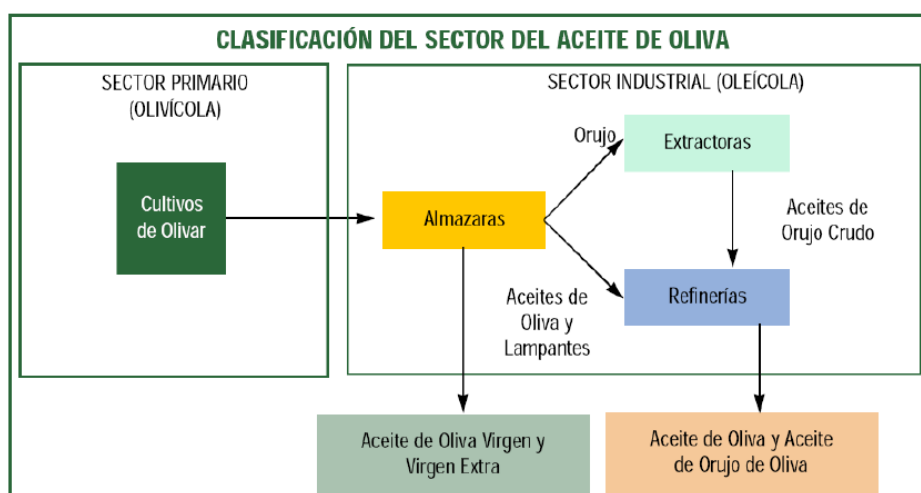


Fig. 1.II.1. Clasificación del sector del aceite de oliva (Grueso Pérez, 2009).

1.II.2. Proceso productivo del aceite de oliva

1.II.2.1. La almazara

La almazara (vocablo de origen árabe que significa “recinto donde se muele o extrae”) es el centro productivo al que se hacen llegar las aceitunas recolectadas con el objeto de extraer de las mismas el aceite contenido, mediante procesos de centrifugación, si bien todavía subsisten vestigios de los sistemas de extracción por presión. En sus orígenes, siglos XVIII y XIX, florecen al auspicio de fincas o explotaciones de gran tamaño, facilitando sobre todo el transporte. La actividad de extracción de aceite de oliva era meramente artesanal, existiendo gran cantidad de pequeños molinos de baja productividad, distribuidos por haciendas, caserías y fincas ubicados generalmente en el campo, por ausencia de núcleos urbanos, y por cercanía a la explotación, facilitando así el transporte, y teniendo como objeto el extraer aceite con fines de abastecer el consumo familiar (Grueso Pérez, 2009).

Con el nacimiento de los molinos de empiedro y de forma más acusada con los inicios de la aplicación de la prensa hidráulica en el proceso de extracción de aceite a finales del siglo XIX, así como por el descubrimiento de los vehículos de motor, se produce el fenómeno de concentración de almazaras, resultando en un menor número pero de gran producción (Grueso Pérez, 2009). Como ejemplo mencionar el caso de la Comunidad Autónoma Andaluza, que entre los años 1880 y 1930 pasó de tener casi 5.000 almazaras a algo más de 3.000, algunas de las cuales desaparecieron al quedar atrapadas en los núcleos urbanos por el crecimiento de su población (Vilar *et al.*, 2002). La capacidad de éstas eran absorbidas generalmente por las de los alrededores, aunque también era habitual el fenómeno del traslado del centro productivo del interior de los municipios al exterior, tendencia que se mantiene en la actualidad (Vilar *et al.*, 2002).

Esta pauta de concentración e incremento de tamaño se ha mantenido, y si cabe ha sido potenciada con la incorporación al proceso de los sistemas de extracción por centrifugación (entorno al año 2001), año en el cual siguiendo con el ejemplo de la Comunidad Andaluza, el número de almazaras autorizadas era inferior al millar (Andalucía 834, mientras que el total nacional era de 1.768) (Vilar *et al.*, 2002).

1.II.2.2. Proceso de producción del aceite de oliva

1. Recepción

Los frutos deberán estar sanos en el momento de su recepción, que se realizará con precaución para evitar dañar el fruto durante la descarga (daños mecánicos). Se procederá a realizar una selección en función del estado sanitario del fruto, desechando los frutos que estén infectados por insectos, dañadas y/o atrojadas (Pardo *et al.*, 2002) (**Fig 1.II.2**).



Fig. 1.II.2. Recepción de la aceituna.

2. Limpieza y lavado de las aceitunas

Las aceitunas pueden presentar contaminación por restos de productos fitosanitarios, y también se puede dar el caso de contaminación química por restos de sustancias transportadas con anterioridad en las cajas o remolques, por lo que es importante lavar las aceitunas para garantizar que los posibles restos de productos fitosanitarios o contaminantes se eliminen en el agua de lavado (Pardo *et al.*, 2002).

La mecanización (ver **Fig. 1.II.3**) de las operaciones de recolección en la agricultura provoca un aumento de la cantidad de sustancias extrañas arrastradas, y por tanto un mayor consumo de agua en su posterior tratamiento, con independencia de la posible contaminación de la misma por productos fitosanitarios (Martínez Nieto *et al.*, 2003). Estas aguas pueden contener productos perjudiciales para el proceso (cloro en el caso de almazaras), además de insecticidas, herbicidas, productos fitosanitarios, etc., cuyo empleo ha ido en aumento, lo que obliga a su vez a un mayor consumo de agua para el lavado de las aceitunas previo al proceso (Martínez Nieto *et al.*, 2003).



Fig. 1.II.3. Tolva lavadora.

En la *limpieza*, las aceitunas se pasan por unos ventiladores que separan el polvo, las hojas y las ramas; en el *lavado*, las aceitunas se mezclan con una determinada cantidad de agua a la que se le inyecta aire, que hace que la aceituna flote y circule en el interior del agua, depositándose en el fondo tierra y piedras, restos de hojas, piel y pulpa y otras impurezas. Las impurezas deben eliminarse porque comunican sabores anómalos a los aceites (amargor, astringencia, verde, a tierra, a moho, etc.), es el caso de hojas, que intensifica en el aceite la aparición de un sabor a hojas verdes (Pardo *et al.*, 2002).

3. Pesado de las aceitunas

Mediante una cinta transportadora se alimenta a una tolva el fruto lavado. La tolva está conectada a una balanza que determina la masa de aceituna (Pardo *et al.*, 2002).

4. Almacenamiento de las aceitunas

Una vez limpio y pesado el fruto, éste se almacena en tolvas de espera y trojes hasta el momento de la molturación (Pardo *et al.*, 2002).

5. Molienda o molturación de la aceituna

Después del lavado, las aceitunas pasan al molino (**Fig. 1.II.4**). La molturación o triturado es la primera etapa de gran importancia en el procesamiento de las aceitunas, donde se inicia el proceso de separación del aceite de los tejidos del fruto. El objetivo es romper las células de la pulpa para que el aceite salga libremente de las vacuolas, permitiendo la formación de gotas mayores que pueden ser separadas de las otras fases.

En el sistema tradicional (discontinuo) esta operación se realiza mediante molinos de rulos o empiedros, que han sido sustituidos progresivamente por molinos de martillos (sistema continuo) (Pardo *et al.*, 2002). No obstante, para producciones pequeñas y principalmente en Italia se siguen utilizando rulos de tipo cilíndrico movidos por fuerza eléctrica.



Fig. 1.II.4. Molino de martillos.

6. Batido de la masa de aceituna

Esta etapa consiste en remover lenta y continuamente la pasta de aceituna hasta formar una fase oleosa continua y así facilitar la separación del aceite en las operaciones posteriores (**Fig. 1.II.5**). La operación se realiza en batidoras, de capacidad variable, en cuyo interior circulan unas paletas que voltean la masa. Para optimizar el proceso se suele aportar calor (disminuye la viscosidad del aceite y aumenta la actividad de los enzimas presentes en las aceitunas), agua y también existe también la posibilidad de adicionar coadyuvantes tecnológicos de filtración (talco y enzimas) (Pardo *et al.*, 2002).

En la actualidad se practica el batido en frío (por debajo de los 30 ° C), que da lugar a los aceites de mayor calidad (mayor aroma y menor acidez). La adición de enzimas está siendo contestada en algunos foros a nivel europeo, pues contradice la propia definición de aceite de oliva virgen, ya que se introducen procesos biotecnológicos y no puramente físicos como está comprendido en la definición de aceite virgen.



Fig. 1.II.5. Etapa de batido.

7. Extracción parcial del aceite

En algunas ocasiones, desde la batidora, la pasta es enviada a un extractor parcial en el cual se obtiene una primera extracción del mosto oleoso, del cual tras su decantación se obtendrá un aceite de gran calidad (Grueso Pérez, 2009). En este equipo se realiza un batido de la pasta por medio de un cilindro giratorio con una malla exterior bastante fina (Pardo *et al.*, 2002).

Este sistema esta basado en la tensión superficial diferente del aceite y de la fase acuosa. Fue estudiado y patentado por el Instituto de la Grasa con el nombre de *Alfin*, posteriormente se denominó *Sinolea* al cambiar la titularidad de la patente y actualmente lo comercializa *Rapanelli* (Grueso Pérez, 2009).

8. Separación de aceite: centrifugación horizontal

Como su nombre indica, consiste en separar el aceite del resto de componentes de la aceituna: el orujo y el alpechín. En la actualidad coexisten dos procedimientos o sistemas de separación: el de presión, que utiliza la prensa hidráulica, y el de centrifugación, que utiliza un decánter o centrífuga horizontal (**Fig. 1.II.6**).

En el sistema de presión, al presionar la masa colocada entre los capachos, los líquidos (aceite y alpechín) filtran a través de los sólidos (orujo). Este sistema de prensas en España prácticamente ha desaparecido y la producción de aceite por el mismo es de tipo testimonial no alcanzando el 5 % de la producción nacional. Sin embargo para pequeñas producciones y de calidad, las prensas se siguen utilizando en algunos países, principalmente Italia.



Fig. 1.II.6. Centrífuga horizontal.

En cuanto al sistema más moderno de centrifugación puede ser de dos tipos: (i) sistema de centrifugación de tres salidas o fases, en el que se obtiene aceite, orujo y alpechín; (ii) sistema de centrifugación de dos fases o salidas, en el que se obtiene aceite y alpeorujo (mezcla de alpechín y orujo). La diferencia entre ellos es que en el de tres fases o salidas, a la pasta de aceituna se le inyecta una cantidad de agua del 50 %, aproximadamente, del peso del fruto, lo que conlleva la obtención de gran cantidad de alpechín (mas de 1,2 L/kg de aceituna), producto muy contaminante (demanda química de oxígeno, DQO superior a 80.000 mg O₂/L). En el sistema de dos fases o salidas, al no adicionarse agua, sólo un tercio de la empleada en el sistema de tres fases, y en la centrifugación vertical, se consigue un ahorro de ésta y de energía, pero, además, se produce menor efluente líquido, que ya no es alpechín y se denomina agua de lavado de aceite, de mucho menor poder contaminante (DQO media alrededor de 10.000 mg O₂/L), aunque el subproducto que se obtiene (alpeorujo) tiene un tratamiento posterior más complicado que el orujo tradicional dado que tiene una alta humedad (60 %) y que se produce en mayor cantidad (Pardo *et al.*, 2002).

9. Separación de fases líquidas/decantación

En esta fase se separa el aceite del alpechín, aunque también se eliminan posibles impurezas, residuos y humedad; para ello, se utilizan pozuelos de decantación natural (en almazaras antiguas) o bien una centrífuga vertical (común en las almazaras modernas) (**Fig. 1.II.7**).

El aceite obtenido de la centrífuga vertical también se pasa por unos depósitos o decantadores para decantar pequeñas impurezas que hubieran podido quedar (**Fig. 1.II.8**); en este caso, el tiempo de decantación es inferior al necesario en las almazaras más antiguas, dado que la mayor parte de impurezas y residuos ya han sido eliminados en la centrífuga (Pardo *et al.*, 2002).



Fig. 1.II.7. Centrífuga vertical.

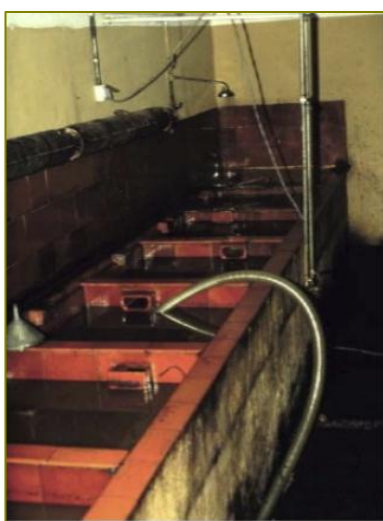


Fig. 1.II.8. Decantación del aceite.

10. Almacenamiento

El aceite que se produce durante 3 ó 4 meses se consume a lo largo del año, es por tanto necesario su almacenamiento, normalmente en depósitos de acero inoxidable, preservado de la luz. Durante este periodo, el aceite debe conservar sus características favorables y debe madurar (Pardo *et al.*, 2002).

11. Filtrado de los aceites a envasar

El objetivo principal de esta fase consistirá en eliminar las pequeñas impurezas que hayan podido quedar en el aceite; para ello, se utilizan tierras filtrantes y filtros prensa o cualquier otro tipo de filtro (Pardo *et al.*, 2003) (**Fig. 1.II.9**).



Fig. 1.II.9. Filtración del aceite: filtro de prensa.

12. Llenado y cerrado de las botellas

Se introduce el aceite en la botella de forma manual o automática (**Fig. 1.II.10**). El volumen contenido no será bajo ninguna circunstancia inferior al 90 % de la capacidad del contenedor, excepto en el caso de envases de hojalata con una capacidad de 1 litro o menor, en cuyo caso el volumen ocupado no será nunca inferior al 80 % de la capacidad del envase (Pardo *et al.*, 2003). Finalmente, se coloca el tapón sobre el envase, dejándolo perfectamente cerrado, realizándose la operación de forma manual o automática (Pardo *et al.*, 2003).



Fig. 1.II.10. Línea de envasado del aceite.

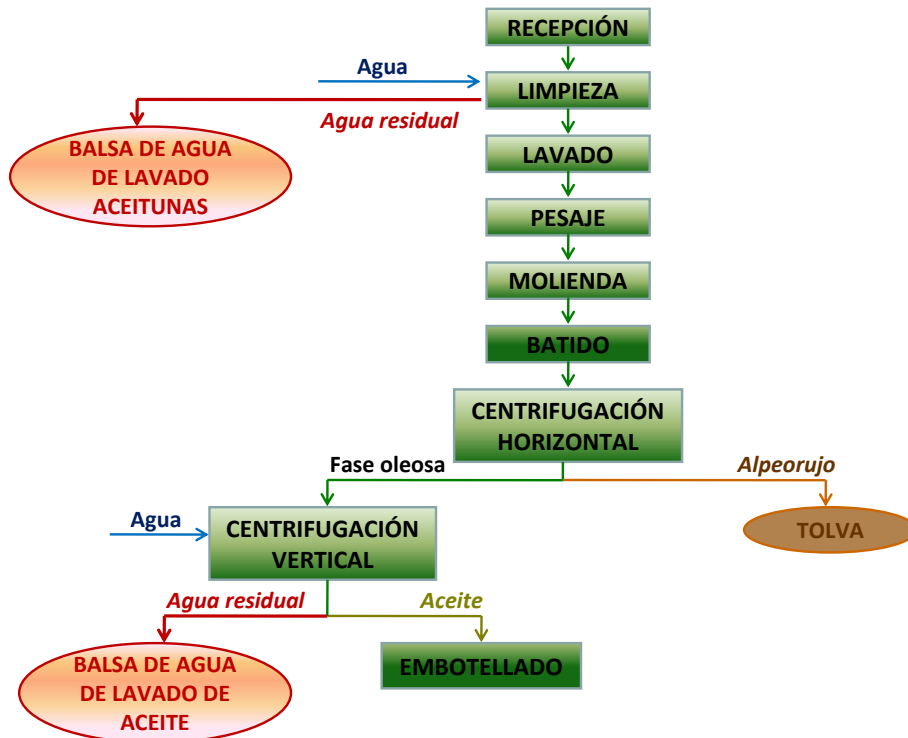


Fig. 1.II.11. Diagrama de flujo del proceso de producción en continuo de aceite de oliva (sistema de extracción de 2 fases).

1.II.3. Efluentes líquidos contaminantes de las almazaras

1.II.3.1. Del sistema de tres fases al sistema de dos fases

Con la adopción del sistema de extracción de dos fases o salidas, en el proceso de producción del aceite de oliva se generan principalmente dos corrientes de efluentes líquidos contaminantes, que son las aguas del lavado de las aceitunas (en inglés *olives washing wastewater*, OWW) y las aguas del lavado del aceite (en inglés *olives vegetation wastewater*, OVW), cuya segregación es obligada en base a la legislación actual.

Las aguas de lavado de aceitunas (OWW) disponen de una carga orgánica inferior al resto de aguas que se generan. Además constituyen la mayor parte del volumen de agua residual generada.

Las aguas del lavado del aceite (OVW) tienen una composición porcentual parecida al alpechín ya que realmente proceden de los residuos de agua de vegetación que quedan en el aceite, aunque mucho más diluida (Martínez Nieto *et al.*, 2004) (ver **Tablas 1.II.1** y **1.II.2**).

En la composición del alpechín destacan el alto contenido en azúcares, que pueden representar entre un 30-60% de la materia orgánica, y las sustancias nitrogenadas del 10 al 24%. Del resto de materia orgánica cabe destacar los polifenoles, que se encuentran en torno al 1-2%.

De entre la composición inorgánica es característico el elevado contenido en sales potásicas (60-70%) y del resto, el contenido en sulfatos, fosfatos y cloruros de hierro y calcio. El alpechín presenta un elevado efecto tampón y un complejo sistema redox. La presencia de polifenoles le confiere una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe el desarrollo de la flora responsable de los procesos de autodepuración. En general presenta una actividad fitotóxica sobre el poder germinativo de las plantas (Martínez Nieto *et al.*, 2003).

Es evidente que la composición del alpechín, en el sistema de tres fases, procede de la extracción acuosa de los componentes del aceite y de la propia agua de vegetación de la aceituna. En el sistema de dos fases, al emplearse teóricamente menos agua de proceso, parte de estas sustancias, mayoritariamente de carácter orgánico y poco polar, quedan en el aceite y en el alpeorujo, mientras que las sustancias de carácter polar e hidrófilo pasan al agua de lavado del aceite en la centrífuga vertical. Cabe esperar por tanto que estas aguas de lavado (OVW) tengan una composición cualitativa similar a los alpechines pero porcentualmente menor en su concentración, ya que gran parte de los compuestos han quedado en el alpeorujo (Martínez Nieto *et al.*, 2003).

En las aguas de lavado del sistema de dos fases (OVW) es de esperar la presencia de compuestos polifenólicos. Una de las características de estos es su persistencia, debido a su dificultad de degradación en condiciones ambientales normales, ni por vía biológica ni por vía química. En concentraciones moderadas suelen ser tóxicos para la fauna y la flora acuática (Wlassics, 1994). Por ello, las aguas residuales de estas industrias se degradan con enorme dificultad por procesos biológicos, tanto aerobios como anaerobios (Maestro *et al.*, 1991).

Además de la toxicidad y persistencia de algunos de los compuestos orgánicos (polifenoles y organohalogenados) presentes en los efluentes líquidos de las almazaras, existe una normativa que obliga a la reducción de la concentración de indicadores globales - DQO y sólidos en suspensión - para que dejen de ser considerados como contaminantes y puedan ser reutilizados o vertidos.

Tabla 1.II.1

Caudales de los diferentes efluentes del proceso (Alba Mendoza, 1996).

Efluente, L/kg	Proceso 3 fases	Proceso 2 fases
Lavado aceituna	0,09	0,05
Decánters	0,90	0
Centrífuga vertical	0,20	0,15
Limpieza	0,05	0,05
<i>Total</i>	1,24	0,25

Tabla 1.II.2

Composiciones de los diferentes efluentes del proceso (Alba Mendoza, 1996).

Procedencia agua	Proceso 3 fases			Proceso 2 fases		
	Sólidos, %	Aceite, % s.h.	DQO, g/kg	Sólidos, %	Aceite, % s.h.	DQO, g/kg
Lavado aceituna	0,51	0,14	7,87	0,54	0,10	0,87
Centrífuga horizontal	6,24	0,96	73,82	0	0	0
Centrífuga vertical	0	0	0	1,43	0,57	1,17
<i>Efluente final</i>	4,86	0,31	68,61	2,82	0,29	2,25

1.II.3.2. Aguas de lavado de aceitunas y aguas de lavado del aceite

1.II.3.2.1. Antecedentes de las aguas residuales generadas en las almazaras

En el año 1981 el Gobierno prohibió el vertido de las aguas residuales procedentes de las almazaras a los ríos y concedió subvenciones para la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación de las aguas (Fiestas Ros de Ursinos y Borja Padilla, 1992) (ver **Fig. 1.II.12**).

Esta medida en un principio resultó beneficiosa para la mejora de la calidad de las aguas de los ríos. Sin embargo, en 1986-87 se detectaron casos de vertidos de aguas procedentes de almazaras, debido a deficiencias de algunas balsas, principalmente a causa de su baja capacidad de almacenamiento, ya que por aquel entonces se produjo el cambio del sistema clásico de extracción de aceite a sistemas continuos, lo que trajo consigo el aumento, a más del doble, del volumen de agua residual generado en las almazaras.

Al mismo tiempo, la propuesta de balsas tuvo el inconveniente adicional de que el almacenaje durante períodos prolongados de estas aguas residuales provocaba la emanación de malos olores, generando un problema adicional para los habitantes cercanos a las balsas.

Ambos problemas, la baja capacidad de almacenamiento del agua y la generación de malos olores, hizo que se desarrollara en 1989 el proyecto “*Evaluación técnica y económica de los diferentes procesos de eliminación y tratamiento de aguas residuales procedentes de almazaras*”.

Durante las campañas 1990-91 y 1991-92 se probaron métodos basados en distintas tecnologías. La baja eficiencia y los altos costes de inversión y mantenimiento de los métodos ensayados han hecho que su adopción haya sido prácticamente nula.

Durante la campaña 1991-92 apareció en el mercado un nuevo sistema de extracción de aceite por centrifugación en el que se emplean pequeñas cantidades de agua caliente y se producen fundamentalmente dos fases, aceite y alpeorujo. Éste es el denominado sistema ecológico porque no produce alpechín y ahorra agua (entre un 65-70%) y la energía necesaria para calentarla.

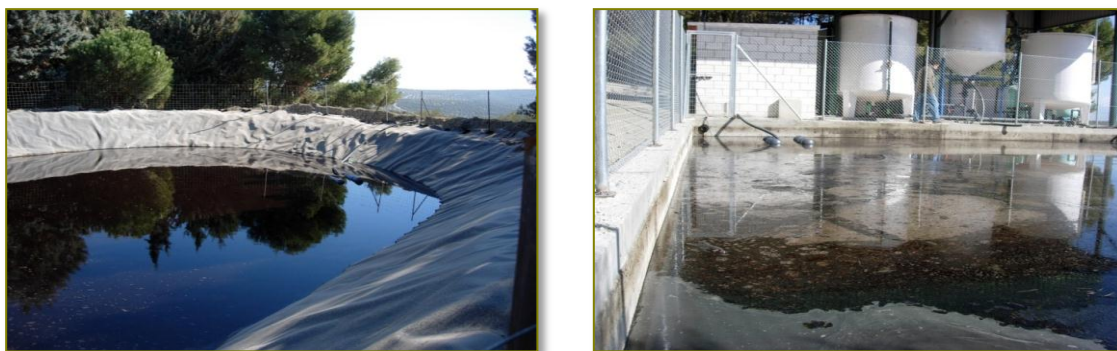


Fig. 1.II.12. Balsas de almacenamiento de aguas del lavado de las aceitunas (izquierda) y del lavado del aceite (derecha).

Los volúmenes de efluentes de las almazaras que han adoptado este sistema son del orden del 20 al 40% menor de los producidos en las que utilizan el sistema de tres fases y su carga contaminante es del orden del 6 al 15% menor a la de los alpechines (Alba Mendoza, 1994; García-Ortiz Rodríguez y Frías Ruiz, 1994; Hermoso Fernández *et al.*, 1998).

En el sistema ecológico, la mayor parte del agua de vegetación del fruto se incorpora al orujo, aumentando su grado de humedad respecto al del sistema de tres fases. Este nuevo residuo sólido que se denomina alpeorujo, se caracteriza por su grado de humedad (55-60%) y por su contenido en compuestos orgánicos, principalmente azúcares y pectinas, procedentes del agua de vegetación.

La calidad del aceite producido por el sistema de dos fases es superior a la del sistema de tres fases, y además mantiene gran parte de las sustancias aromáticas del fruto y es más estable a la oxidación, siendo similar en estos aspectos al obtenido por el sistema clásico de presión (AMA, 1994; García-Ortiz Rodríguez y Frías Ruiz, 1994).

En la actualidad la mayor parte de las almazaras han adoptado el sistema ecológico y se calcula que en España más del 90% de las aceitunas se procesan por este sistema, con la consiguiente reducción del problema medioambiental de los alpechines, aunque todavía no se le ha dado una solución definitiva puesto que las almazaras continúan empleando las balsas de almacenamiento para su posterior evaporación.

1.II.3.2.2. Características de las aguas de lavado de aceitunas y aceite

El agua de vegetación de la aceituna (OVW) representa el 45-50 % del fruto, que se une junto con el agua de proceso. Es un líquido de color violáceo oscuro y contiene en suspensión restos de tejidos blandos de la pulpa, mucílagos, pectinas, aceite, etc., en forma de una emulsión relativamente estable (Martínez Nieto, 1993).

Sus características y composición son muy variables dependiendo de:

- condiciones edáficas del suelo,
- condiciones climáticas de la zona productiva,
- condiciones varietales y cultivares del olivo,
- época de recolección,
- tipo de proceso mecánico empleado en la obtención de aceite y cantidad de agua empleado en el mismo.

A diferencia de las aguas residuales urbanas, cuyas características son similares de una población a otra, los vertidos industriales son muy diversos y necesitan una investigación para cada tipo de industria (e incluso para cada industria concreta) para una correcta caracterización del vertido.

En cada investigación debe plantearse:

- posibilidad de segregación de vertidos y tratamientos separados,
- estudio de caudales y sus variaciones temporales (continuos/discontinuos, variación a lo largo del día, etc),
- contaminantes presentes en los vertidos y sus variaciones periódicas.

En la **Tabla 1.II.3** se reflejan los valores encontrados para los parámetros analizados en algunas de las aguas residuales de máquinas de lavado de aceitunas (OWW) y aceite (OVW) examinadas durante la campaña 2008/2009.

Se deduce que, en general, la mayor parte de los sólidos totales presentes en las aguas residuales de máquinas de lavado de aceitunas (OWW) son de carácter mineral al ser el porcentaje de cenizas superior al porcentaje de materia orgánica. Sólo en un caso se detecta flotación, es decir una capa sobrenadante cuya composición, a simple vista, denota que es aceite procedente probablemente de la exudación de aceitunas rotas o dañadas.

Asimismo, en la **Tabla 1.II.3** también se reportan los valores de los parámetros analizados para aguas de centrífugas (OVW) de las mismas almazaras para las que se tomaron muestras de aguas de lavado de aceituna.

Como cabría esperar, en muchos casos la cantidad de sólidos totales es menor que en el agua de lavado del aceite (OVW) y porcentualmente en este caso es mayor la materia orgánica que la mineral. La mayor cantidad de materia orgánica de esta agua es debida a la propia composición del aceite y deben ser ricas en compuestos antioxidantes naturales y recalcitrantes a su degradación microbiana. Por tanto es importante indicar que difícilmente su concentración se reflejará en las cifras de DBO y si por el contrario en las de DQO.

Tabla 1.II.3

Parámetros analizados de las aguas residuales del lavado de las aceitunas (OWW) y del aceite (OVW) de varias industrias trabajando con el sistema de extracción de dos fases.

Muestra	pH	Sólidos totales, %	Cenizas, %	Materia orgánica, %	Sólidos suspensión, %	DBO ₅ , mg O ₂ /L	DQO, mg O ₂ /L	Fenoles totales, mg/L
1 (Co)*	6,34	0,27	0,17	0,10	n.s.f.	500	810	-
2 (Co)*	5,65	0,49	0,27	0,22	n.s.f.	1.820	4.858	-
3 (Co)*	6,22	0,23	0,07	0,15	0,005	348	1.640	-
4 (J)*	6,05	0,27	0,23	0,13	0,006	224	1.210	-
5 (J)*	6,02	0,28	0,21	0,07	0,006	121	810	-
6 (Co)*	6,03	0,87	0,53	n.s.f.	n.s.f.	1.145	4.494	-
1 (Co) ⁺	5,69	0,18	0,04	n.s.f.	n.s.f.	790	2.875	373
2 (Co) ⁺	5,40	0,15	0,05	n.s.f.	n.s.f.	520	5.935	86
3 (Co) ⁺	5,67	0,24	0,04	n.s.f.	n.s.f.	465	3.806	101
4 (Co) ⁺	5,73	0,33	0,07	n.s.f.	n.s.f.	690	4.231	91
5 (J) ⁺	5,11	1,470	0,05	n.s.f.	n.s.f.	915	12.078	157
6 (Co) ⁺	5,16	0,59	0,10	n.s.f.	n.s.f.	790	10.931	126

* OWW; ⁺ OVW; Co y J: Córdoba y Jaén (España); n.s.f.: no se observa separación de fases tras 1 hora.

Volviendo a la **Tabla 1.II.3**, se encuentra el contenido fenólico de algunas de estas aguas de centrífugas (OVW), que está dentro de los límites esperados y que con independencia de las variedades depende del índice de maduración y del caudal utilizado en el lavado del aceite, siendo este parámetro determinante para el seguimiento de cualquier tratamiento de aguas.

En la **Tabla 1.II.4** se muestran los resultados encontrados para los análisis de pesticidas en algunas aguas de lavadora de aceituna (OWW). Los resultados están muy por debajo de los límites permitidos para los aceites, como cabría de esperar, del orden de ppb. Finalmente, en la **Tabla 1.II.5** podemos observar los parámetros que caracterizan a una mezcla de las aguas del lavado de la aceituna y del aceite.

Tabla 1.II.4

Fitosanitarios más habitualmente encontrados en las aguas residuales del lavado de las aceitunas (OWW) (Martínez Nieto *et al.*, 2003).

Muestra	Simazina, ppm	Diuron, ppm	pp-DDE, ppm	Diflufenican, ppm	Terbuthylazina, ppm
1 (Co)*	-	0,11	0,06	0,05	50,5
2 (Co)*	0,84	16,1	0,09	0,12	5,9

* OWW; Co y J: Cordoba y Jaén (España).

Tabla 1.II.5

Mezcla de aguas residuales del lavado de las aceitunas (OWW) y del aceite (OVW) de varias industrias trabajando con el sistema de extracción de dos fases.

Muestra	DQO, ppm	Fenoles totales, ppm	Hierro total, ppm	Conductividad, mS/cm	pH
1 (Co)*	4277	50,2	7,9	1,41	6,11
2 (Co)*	4137,2	50,6	7,7	1,17	6,32

* OWW; Co y J: Cordoba y Jaén (España).

1.II.4. Marco legal sobre reutilización de aguas residuales industriales

1.II.4.1. Marco legal

El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la “*Federal Water Pollution Control Act*”, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como “*Clean Water Act*” y “*Water Quality Act*”, completan la regulación legal norteamericana.

En el ámbito europeo, la *Directiva 2000/60/CE* dispone otorgar la máxima protección al agua como bien medioambiental de primer orden y de fomentar la colaboración entre las distintas administraciones públicas competentes. En este sentido, incorpora la calidad como objetivo de la política general del agua, impulsando el desarrollo de técnicas y tecnologías - presentes y futuras, actualmente en investigación - encaminadas a que el agua retorne, una vez utilizada, con la máxima calidad posible.

El camino legislativo en Europa comenzó a marcarse por la *Directiva 80/778/CEE* para el cumplimiento de unos parámetros de calidad y salubridad esenciales, traspuesta en España tras la promulgación de la *Ley 16/2002* de prevención y control integrado de la contaminación y

la puesta en marcha del *EPER-España* (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes), enfocada la reducción del vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”.

La *Ley 14/1986*, de 25 de abril, General de Sanidad, estableció ya la obligación de las Administraciones Públicas Sanitarias de orientar sus actuaciones prioritariamente a la promoción de la salud y la prevención de las enfermedades. La citada Ley prevé que las actividades y productos que, directa o indirectamente, puedan tener consecuencias negativas para la salud, sean sometidos por las Administraciones Públicas a control por parte de éstas y a llevar a cabo actuaciones sanitarias para la mejora de los sistemas de abastecimiento de las aguas.

1.II.4.2. Balsas, esparcido y vertido a cauces públicos/redes de saneamiento

En lo que respecta a la Normativa existente que afecta a las almazaras, hay que distinguir el agua consumida en las almazaras y del agua residual generada.

La Administración Central del Estado decretó las condiciones que se deben cumplir para el establecimiento de balsas de almacenamiento, para distintas actividades industriales entre las que se encuentran las almazaras e industrias de aderezo de aceitunas, ya que el uso de las mismas sigue siendo empleado como medida provisional hasta que promueva un proceso de depuración eficaz y que requiera poco esfuerzo económico. A nivel autonómico, el *Decreto 281/2002*, de 12 de noviembre (BOJA número 152, del 26 diciembre 2002), regula la autorización y control de los depósitos de efluentes líquidos o de lodos de actividades industriales, mineras y agrarias. Establece los requisitos que deben ser exigidos en el proyecto de construcción, explotación, abandono y clausura de los depósitos. Complementariamente, el *Decreto 167/2005*, de 12 de julio (BOJA número 137, del 15 de julio 2005), modifica el anterior y establece para las balsas una diferencia de altura entre el fondo y la cota superior máxima menor de 2 metros, y con un resguardo mínimo entre la superficie de la lámina y la coronación del dique de 50 centímetros, con capacidad de almacenamiento inferior a 5.000 m³.

El agua residual de las almazaras se considera, según su carga contaminante, como vertido no permitido por lo que queda totalmente prohibido verter o permitir que se viertan directa o indirectamente a la Instalación Pública de Saneamiento, a menos que se cumplan las exigencias de los siguientes valores (**Tabla 1.II.6**).

En Andalucía la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, encargada de la administración y control del dominio público hidráulico y de la administración y control de los aprovechamientos de interés general, ha emitido resoluciones en los últimos años acerca de esparcimiento de aguas de lavado de almazaras.

Tabla 1.II.6

Límites de vertido a cauces públicos/redes saneamiento (Navarro Rodríguez, 2004).

Parámetro o sustancia	Valor límite
pH	6 - 9
Conductividad, mS/cm	2
Sólidos suspensión, mg/L	35
DBO ₅ , mg O ₂ /L	25
DQO, mg O ₂ /L	125
Amoniaco, mg NH ₄ /L	15
Aceites y grasas, mg/L	20

Durante las campañas de 2002 a 2006 se han producido *Resoluciones de la Presidencia del Organismo de Cuenca*, limitando los parámetros de emisión de las aguas a esparcir e imponiendo condiciones funcionales de separación de las distintas aguas de lavado de aceituna y de centrifugas de aceite, con objeto de que a través de un plan de reducción puedan adecuarse en próximos años las aguas esparcidas a las condiciones de reutilización.

Por todo lo anteriormente expuesto, y siguiendo el proceso del *Plan de Reducción* iniciado en el esparcido de este tipo de agua exclusivamente sobre superficies de carácter agrícola, ha procedido durante los últimos años a resolver:

1. Autorizaciones durante los meses de junio, julio, agosto y septiembre de esparcimientos de las aguas de lavado, existentes en las balsas con las siguientes condiciones:

a) Petición de riego, junto a la analítica del contenido de la balsa a eliminar realizada por empresa colaboradora, responsabilizándose ésta de la toma de muestras y análisis y controlando al menos los parámetros pH, SS, y DQO.

b) Que se garantice superficie regable suficiente como para que no se produzcan escorrentías. Sólo se podrán autorizar riegos con dotación de 30 m³/ha, que podrán repetirse espaciados con al menos 7 días de intervalo en caso de que haya desaparecido de forma visual la humedad de la superficie.

c) Se obliga a comunicar a esta Confederación un programa y calendario de riegos, de modo que en las fechas fijadas para el esparcimiento puedan estar presentes funcionarios de este Organismo de Cuenca.

2. Será condición indispensable la existencia en la almazara de infraestructura suficiente para la separación de las aguas de lavado de aceitunas del resto de efluentes, lo que será comprobado por la inspección de este Organismo.

3. Por los servicios técnicos de la Comisaría de Aguas se procederá a instrumentar la documentación a recabar en orden al cumplimiento de esta Resolución.

Lo último legislado acerca aguas residuales ha sido recogido en el *RD 1620/2007* (BOE 294, 8 diciembre 2007), donde se establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas de acuerdo con el *artículo 109.1 del Texto Refundido de la Ley de Aguas*, aprobado por el *RDL 1/2001*, (BOE 176, 24 julio 2001), donde introduce el concepto de *aguas regeneradas* definiéndolo como “aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que se destinan”.

En el *anexo I.A. del RD 1620/2007* se recogen los usos admitidos para la reutilización de aguas y los criterios de calidad que estas deben tener y en el *apartado 2.3 c)* muestra la calidad requerida para usos agrícolas, y en concreto “Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas”. La **Tabla 1.II.7** que a continuación se muestra, contiene los requisitos que figuran en el mencionado *anexo I.A.* para los usos del *apartado 2.3. c)*.

Tabla 1.II.7

Criterios de calidad para la reutilización de aguas en riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas. *RD 1620/2007*.

Parámetro	Valor máximo admisible
Relación adsorción sodio (RAS), meq/L	6
Boro, mg/L	0,5
Arsénico, mg/L	0,1
Berilio, mg/L	0,1
Cadmio, mg/L	0,01
Cobalto, mg/L	0,05
Cromo, mg/L	0,1
Cobre, mg/L	0,2
Manganeso, mg/L	0,2
Molibdeno, mg/L	0,01
Níquel, mg/L	0,1
Selenio, mg/L	0,02
Vanadio, mg/L	0,1
Nematodos intestinales, huevos/10 L	1
Escherichia Coli, u.f.c./100 mL	10.000
Sólidos suspensión, mg/L	35
Turbidez, NTU	No se fija límite

1.II.4.3. Calidad de agua para riego

El *United Salinity Laboratory Staff* (USA) para evaluar la calidad de las aguas para riego utiliza los siguientes parámetros: (i) salinidad, (ii) sodicidad, (iii) toxicidad por boro y (iv) concentración de CO_3Na_2 .

La clasificación de las aguas según las normas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (*Food and Agriculture Organization*, FAO), se realiza en base al grado de restricción de su uso, utilizando tres criterios: (i) salinidad, (ii) sodicidad y (iii) toxicidad iónica específica.

En la **Tabla 1.II.8** se reportan los criterios de calidad de las aguas para riego en función de su salinidad expresada en valores de electroconductividad (EC). Asimismo, en la **Tabla 1.II.9** se muestran los valores considerados normales en análisis de aguas de riego por la FAO.

Tabla 1.II.8

Calidad del agua para riego en función de su salinidad (EC) (Sancho Cierva, 2000).

EC, dS/m	Calidad del agua	Peligro por salinidad
0 - 1	Excelente a buena	Bajo a medio
1 - 3	Buena a marginal	Alto
> 3	Marginal a inaceptable	Muy alto

Tabla 1.II.9

Valores considerados normales para agua de regadío (Ayers y Westcot, 1994; Sancho Cierva, 2000).

Parámetro	Valor normal
Sales disueltas, mg/L	0 - 2.000
pH	6 - 8,5
Calcio, mg/L	0 - 400
Magnesio, mg/L	0 - 60
Sodio, mg/L	0 - 920
Potasio, mg/L	0 - 20
Cloruros, mg/L	0 - 1.065
Sulfatos, mg/L	0 - 960
Carbonatos, mg/L	0 - 610
Bicarbonatos, mg/L	0 - 3
Nitratos, mg/L	0 - 10
Amonio, mg/L	0 - 5
Fosfatos, mg/L	0 - 2
Boro, mg/L	0 - 2

1.II.4.4. Calidad de agua para reutilización en procesos agroalimentarios

El *Real Decreto 1138/1990*, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la *Reglamentación técnico-sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público*, incorporó a nuestro ordenamiento jurídico la anteriormente mencionada *Directiva comunitaria 80/778/CEE*, de 15 de julio de 1980.

La publicación de la *Directiva 98/83/CE*, de 3 de noviembre de 1998, exige la incorporación de la misma al derecho interno español con la elaboración de un nuevo texto que recoja las nuevas especificaciones de carácter científico y técnico y posibiliten un marco legal más acorde, tanto con las necesidades actuales, como con los avances y progresos de los últimos años en lo que a las aguas de consumo humano se refiere, estableciendo las medidas sanitarias y de control necesarias para la protección de la salud de los consumidores, siendo éste el objeto principal de esta disposición.

Dada la importancia de este tema para la salud humana, se hace necesario el establecimiento a escala nacional de criterios de calidad del agua de consumo humano. Estos criterios se aplican a todas aquellas aguas que, independientemente de su origen y del tratamiento de potabilización que reciban, se utilicen en la industria alimentaria o se suministren a través de redes de distribución públicas o privadas, depósitos o cisternas. Se fijan parámetros y valores paramétricos, los cuales se basan principalmente en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud y en motivos de salud pública aplicándose, en algunos casos, el principio de precaución para asegurar un alto nivel de protección de la salud de la población.

En este sentido, las almazaras se encuadran dentro de la categoría de Industrias Agroalimentarias. Por lo tanto, para una reutilización de las aguas residuales generadas dentro del proceso, se debe cumplir con el *Real Decreto 140/2003*, de 7 de febrero (BOE 45/2003, de 21 febrero) (**Tabla 1.II.10**), por el que se establecen criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, entendiéndose a este efecto también, todas aquellas aguas utilizadas en la industria alimentaria para fines de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinadas al consumo humano, así como a las utilizadas en la limpieza de las superficies, objetos y materiales que puedan estar en contacto con alimentos (art. 2).

El agua de consumo humano deberá ser salubre y limpia. A efectos de este Real Decreto (artículo 5), un agua de consumo humano será salubre y limpia cuando no contenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana, y cumpla con los requisitos especificados en las partes A y B del anexo I. Del mismo modo, cualquier sustancia o preparado que se añada al agua de consumo humano deberá cumplir con la norma UNE-EN correspondiente para cada producto y vigente en cada momento (artículo 8, *Sustancias para tratamiento del agua*).

Asimismo, las decisiones sobre el control de la calidad del agua de consumo humano, así como la adopción de medidas correctoras ante los incumplimientos detectados, se ejecutarán en el nivel local, en virtud de las competencias atribuidas a los entes locales en la *Ley 7/1985*, de 2 de abril, Reguladora de las Bases del Régimen Local, siguiendo, en su caso, las indicaciones de la Administración Sanitaria Autonómica competente y contando con su asesoramiento.

Tabla 1.II.10

Valores paramétricos que deben cumplir las aguas de calidad de consumo humano, *Real Decreto 140/2003*, de 7 de febrero (BOE 45/2003, de 21 febrero).

Parámetro	Valor máx. admisible	Notas
pH	6,5 - 9,5	5, 6
Bacterias coliformes, u.f.c. en 100 mL	0	
Recuento colonias 22 °C, u.f.c. en 100 mL	100	
Aluminio, µg/L	200	
Amonio, µg/L	0,5	
C.O.T. (carbono orgánico total), mg/L	Sin cambios anómalos	1
Cloro combinado residual, mg/L	2,0	2, 3, 4
Cloro libre residual, mg/L	1,0	2, 3
Cloruro, mg/L	250	
Sodio, mg/L	200	
Sulfato, mg/L	200	
Conductividad, µS/cm a 20 °C	2500	5
Hierro, µg/L	200	
Manganeso, µg/L	50	
Oxidabilidad, mg O₂/L	5,0	
Olor, °C Índice de dilución	3 - 25	
Sabor, °C Índice de dilución	3 - 25	
Color, mg/L Pt/Cu	15	
Turbidez, u.n.f.	1 - 5	

- (1) En abastecimientos mayores de 10.000 m³ de agua distribuida por día se determinará carbono orgánico total, en el resto de los casos, oxidabilidad.
- (2) Los valores paramétricos se refieren a niveles en red de distribución. La determinación de estos parámetros se podrá realizar también in situ. En el caso de la industria alimentaria, este parámetro no se contemplará en el agua de proceso.
- (3) Se determinará cuando se utilice el cloro o sus derivados en el tratamiento de potabilización. Si se utiliza el dióxido de cloro se determinarán cloritos a la salida de la ETAP.
- (4) Se determinará cuando se utilice la cloraminación como método de desinfección.
- (5) El agua en ningún momento podrá ser ni agresiva ni incrustante. El resultado de calcular el índice de Langelier debería estar comprendido entre +/- 0,5.
- (6) Para la industria alimentaria, el valor mínimo podrá reducirse a 4,5 unidades de pH.

Referencias

Alba Mendoza. J., 1994. Nuevas tecnologías para la obtención de aceite de oliva. Olivicultura. Fundación La Caixa y Agro Latino. Barcelona. p. 85-95.

Alba Mendoza. J., 1996. Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación. *Grasas y Aceites*, 47, 163-181.

AMA, 1994. Sistemas de obtención de aceite de oliva sin producción de alpechín: situación actual. Informe nº 1/94. Dpto. de Investigación, Consejería de Cultura y Medio Ambiente, Junta de Andalucía.

Ayers, R.S., Westcot, D.W., 1994. Calidad del agua para la agricultura. Cuadernos de riego y drenaje n. 29. FAO. M-56 ISBN 92-5-102263-1 Roma (Italia), FAO.

Boskou. D., 1998. Química y tecnología del aceite de oliva. Madrid Vicente. A. y Madrid Cenzano. A. (trad.). Madrid: A. Madrid Vicente. p. 291. ISBN: 84-899- 2206-3.

Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Borja Padilla. R., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 43. fasc. 2. p. 101-106.

García-Ortiz Rodríguez, A., Frías Ruiz. L., 1994. El alpechín y los orujos: sus posibles usos. *Agricultura*, 746. 815-819.

Grueso Pérez. R., 2009. Depuración de aguas residuales de lavado de aceituna y aceite. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada. Granada.

Hermoso Fernández, M., et al., 1998. Elaboración de aceites de oliva de calidad. Obtención por el sistema de dos fases. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura. Pesca. Servicio de Publicaciones y Divulgación. ISBN: 84-898-0237-8.

Maestro., R., et al., 1991. Biodegradación de los compuestos fenólicos presentes en el alpechín. *Grasas y Aceites*, 1991 42 (4) 271-276.

Martínez Nieto. L., 1993. Tecnologías Complementarias en la Industria Alimentaria. Córdoba: Caja Provincial de Ahorros de Córdoba. p. 175-207. ISBN: 84-88218-24-9.

Martínez Nieto, L., et al., 2003. Efluentes de la industria del aceite de oliva: contribución al estudio de la composición y tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite. I Jornadas de Demostración y Transferencia de Tecnología: Estudio de la composición y tratamiento como subproducto de las aguas de lavado de aceituna y aceite. INFAOLIVA (ed.) Granada: Sala de actos de la Caja Rural y Jaén: Salón de actos de Unaproliva. (Abril de 2003). p. 15-44. ISBN: 84-607-8679-X.

Martínez Nieto, L., et al., 2004. Procesos oxidativos en el tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite. En: II Jornadas de Demostración y Transferencia de Tecnología: Aguas de lavado de aceituna y aceite. Procesos de tratamiento. INFAOLIVA (ed.) Córdoba: Salón de Plenos de la Excm. Diputación Provincial de Córdoba. Palacio de la Merced. 2004. p. 75-102. (Abril de 2004). ISBN: 84-609-2716-4.

Martínez Nieto, L., et al., 2008. Grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada. Título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008.

Navarro Rodríguez, J. A., 2004. Legislación aplicable a los efluentes líquidos contaminantes del sector de almazaras y aceitunas de mesa”. En: II Jornadas Proyecto de demostración y Transferencia de Aguas de lavado de aceituna y aceite. Procesos de tratamiento. INFAOLIVA (ed.) Córdoba: Salón de Plenos de la Excelentísima Diputación Provincial de Córdoba, Palacio de la Merced, (Abril de 2004), p. 23- 33. ISBN: 84-609-2716-4.

Pardo, J.E., et al., 2002. Aplicación del sistema de Análisis de Peligros y Puntos de Control Crítico (APPCC) en la línea de elaboración de aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites*, 53 (3) 309-318.

Pardo, J.E., et al., 2003. Aplicación del sistema de Análisis de Peligros y Puntos de Control Crítico (APPCC) en la línea de envasado de aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites*, 54 (1) 58-64.

Sancho Cierva, J., 2000. Calidad de las aguas para uso agrícola. Criterios d evaluación. En: Curso de fertirrigación de cítricos. Giner, J.F. (ed.), Ed. Universida Politécnica de Valencia – Generalitat Valenciana – Phytoma. Valencia, p. 53-92.

Vilar, J., Stahnke, W.B., Geissen, K., 2002. Extracción de aceite de oliva. Calidad por tradición. GEA Westfalia Separador. Jaén. p. 245.

Wlassics, I.,1994. Isolation of the phytotoxic and biotixic components in wastewaters from olive oil processing. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 71 (1) 21-23.

1.III. Tratamiento terciario de las aguas residuales del proceso de extracción del aceite de oliva de dos fases

1.III.1. Tratamientos convencionales para gestión de los efluentes oleícolas

Con objeto de evitar el vertido a los cauces públicos, y sobre todo desde el momento de su prohibición, se han ensayado distintas alternativas para resolver el problema que representan las aguas residuales del proceso de extracción del aceite de oliva.

Fiestas (1992) evaluó las balsas o lagunas de evaporación, concluyendo que dichas balsas no deben tener más de 50 a 100 cm de profundidad, para evitar fermentaciones anaerobias causantes de malos olores; el residuo seco se podría utilizar como abono por su contenido en K_2O (5-10 %) y en P_2O_5 (1-2,5 %). Jelmini *et al.* (1976) señalaron que el sistema de balsas dio algunos resultados, pero sólo interesantes para pequeñas almazaras aisladas.

A partir de la prohibición del vertido de aguas residuales procedentes de las almazaras en los ríos en 1981, *Real Decreto 3499/1981* (4 de Diciembre, sobre Medidas para evitar en la Cuenca del Rio Guadalquivir la Contaminación de las aguas por residuos de las fábricas almazaras, BOE número 38, del 13 febrero de 1982) se impulsó la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación de las aguas como medida para dar salida a los casi 1 millón de metros cúbicos que se generaban anualmente. Aun así, se detectaron casos de vertidos procedentes de almazaras en los años 1986-1987.

En el *Real Decreto 3499/1981* y en la *Orden de 9 de junio de 1982* (BOE número 141, del 14 de junio de 1982) se declaraban de utilidad pública la construcción de las mismas, estableciendo los cauces para su financiación, para evitar los vertidos. Se construyen más de 1.000 balsas, lo que trae como consecuencia la disminución del volumen de vertido en los tres o cuatro años posteriores. No obstante esta medida se ha demostrado insuficiente con la adopción del sistema de producción de aceite de oliva en continuo de dos fases. De cualquier forma, parece que el terreno queda inservible por impermeable y salino a no ser que se utilicen plásticos de recubrimiento (Martínez Nieto, 2002).

Con el objetivo de mejorar la evaporación y por tanto disminuir la superficie de terreno necesaria para las balsas y asegurar la completa eliminación por cosecha se han desarrollado y puesto en práctica varios sistemas de evaporación forzada, como la hidrobomba eólica de ALAYCO y la evaporación mejorada de NUCLEOS DE INTERFASE S.A. La primera es una turbina movida por el viento, que flota en la superficie de la balsa aunque está anclada y solo se desplaza acompañando las variaciones de nivel. Al girar, hace funcionar, por aspiración unos aspersores que pulverizan sobre la superficie de la balsa, mejorando la evaporación y facilitando la oxigenación con disminución de los olores. Se estima un coste de 0,24 €/m³ evaporado y una producción de 2.000 m³/máquina (Grueso Pérez, 2009). El sistema de NUCLEOS DE

INTERFASE está basado en aumentar la superficie de transferencia o intercambio aire - líquido empleando para ello unos "paneles" contruidos de enrejado plástico sobre los que se riega el alpechín. Con un volumen de panal de $2,8 \text{ m}^3$ se consigue una superficie de intercambio de 560 m^2 , favoreciendo la capacidad de absorción de agua por el aire ambiente. Se estima un costo de $4,21 \text{ €/m}^3$ más $1,5 \text{ kWh/m}^3$. El problema que presenta este método es la frecuente obstrucción de dichos paneles (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto, 2002).

Con la adopción del sistema *ecológico* se tuvieron que reorientar las líneas de investigación referentes al tratamiento de las aguas residuales, ya que con este proceso, las características de las mismas son distintas a las generadas con el sistema de tres fases. Las almazaras continuaron empleando balsas de evaporación.

Fiestas (1992) contempló la posibilidad de verterlo sobre la tierra para utilizarlo como riego y abono, lo que en la actualidad necesitaría la autorización del Organismo de Cuenca, y éste ha fijado (como decíamos en el apartado *1.II.4.2. Balsas, esparcido y vertido a cauces públicos/redes de saneamiento*) unas condiciones para autorizar su empleo para riego, tal y como se recoge en el apartado *1.II.4.3. Calidad de agua para riego*.

Con posterioridad se investigaron métodos de depuración para su vertido a los cauces públicos sin que produzcan un aumento notable en su nivel de contaminación. Entre los métodos estudiados cabe destacar tratamientos termales (Paraskeva y Diamadopoulou, 2006), tratamientos físico-químicos (Martínez.Nieto, 2002), coagulación-floculación (Martínez Nieto *et al.*, 2011b), compostaje (Bouranis *et al.*, 1995; Cegarra *et al.*, 1996; Papadimitriou *et al.*, 1997), tratamientos con limos (Aktas *et al.*, 2001) y arcillas (Al-Malah *et al.*, 2000) y tratamientos biológicos (Ammary, 2005; Fountoulakis *et al.*, 2002; Garrido *et al.*, 2002; Marques, 2001).

Como se ha indicado ya, la presencia de compuestos fenólicos otorga a los efluentes de la industria oleícola características de persistencia, debido a su dificultad de degradación en condiciones ambientales normales, ni por vía biológica ni por vía química. Por ello, las aguas residuales de estas industrias se degradan con enorme dificultad por procesos biológicos, tanto aerobios como anaerobios (Maestro *et al.*, 1991).

De los tratamientos biológicos, la digestión anaerobia genera metano como consecuencia de la actividad metabólica de tres grupos de microorganismos en tres etapas:

1. Hidrólisis por bacterias hidrolíticas que catabolizan las moléculas orgánicas complejas y las transforman en unidades moleculares mas pequeñas.
2. Acetogénesis por bacterias acetogénicas que catabolizan las sustancias producidas por las primeras y las transforman en ácido acético e hidrógeno.
3. Metanogénesis por bacterias metanogénicas que producen metano a partir de acetato, o de dióxido de carbono e hidrógeno.

En base a ello, la materia orgánica del residuo se transforma en metano y en menor cuantía en el crecimiento de la biomasa, quedando aún sin degradar una fracción que depende del residuo a digerir.

En el caso del alpechín, el proceso en principio se realiza en dos etapas. En la primera se utiliza un predigestor para separar el aceite emulsionado y en la segunda se utiliza una configuración de reactor apropiada (Tous, 1990). La eficacia de depuración en anaerobiosis es del 80 % en DQO (Grueso Pérez, 2009).

No obstante y como parece general en los procesos de depuración anaerobia, tanto el arranque como el tiempo de residencia hidráulico son elevados y por otra parte es necesario diluir el alpechín al 50 % para que la elevada DQO y la composición fenólica no inhiban el propio desarrollo de las bacterias metanogénicas (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto, 2002).

1.III.2. Tratamientos terciarios avanzados

1.III.2.1. Procesos de oxidación avanzada

Como se ha expuesto anteriormente, los tratamientos convencionales resultan inefectivos para la eliminación de la elevada presencia de sales disueltas en las aguas residuales de la industria oleícola, principalmente sales potásicas así como sulfatos, fosfatos y cloruros de hierro, calcio y sodio, además de las altas concentraciones de compuestos orgánicos (DQO), entre los que es imperativo destacar la presencia de compuestos recalcitrantes, principalmente fenoles, taninos y ácidos grasos, que confieren a estos efluentes una muy baja biodegradabilidad (Maestro *et al.*, 1991).

En respuesta a esto surgen nuevas tecnologías de purificación, denominadas procesos avanzados de oxidación (AOPs), impulsados en la última década por la cada vez más estricta regulación ambiental. La mayoría de los AOPs pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en casos de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, como son en general las de la industria alimentaria y en concreto las de la industria oleícola, pudiendo incluso emplearse combinados entre ellos o con métodos convencionales.

Los AOPs son procesos que involucran la generación de especies transitorias con alto poder oxidativo, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), con alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía.

Entre las ventajas de los AOPs cabe destacar que generalmente alcanzan la mineralización completa del contaminante, normalmente no generan lodos que a su vez requieran de un proceso de tratamiento y/o gestión, son capaces de eliminar contaminantes

recalcitrantes que resisten otros métodos de tratamiento como el biológico y además permiten transformar contaminantes recalcitrantes en productos ulteriormente tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico, no dan lugar a la formación de subproductos de reacción o se forman en baja concentración, son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección, sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (del orden de $\mu\text{g/L}$), por lo general mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y pueden eliminar efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Entre los AOPs (Espuglas *et al.*, 2002) encontramos la ozonización (Beltran-Heredia *et al.*, 2001; Beltran-Heredia y García, 2005; Cañizares *et al.*, 2009) tratamientos electroquímicos (Papastefanakis *et al.*, 2010), electrocoagulación (Inan *et al.*, 2004; Tezcan Ün *et al.*, 2006), fotocátalisis (Stoller y Bravi, 2010) y procesos híbridos (Grafias *et al.*, 2010; Lafi *et al.*, 2009; Rizzo *et al.*, 2008). Algunos de estos AOPs no se han adoptado debido a su complejidad y/o baja relación efectividad-coste.

En ese sentido, el radical hidroxilo (HO^\bullet) es una especie que posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar entre 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 , y con un potencial de oxidación (2,80 V) superior a éste (2,08 V) y muy superior al resto de oxidantes, siendo sólo superado por el ion fluoruro (Grueso Pérez, 2009).

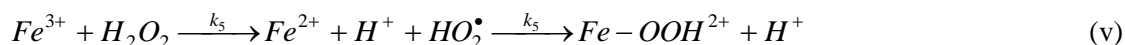
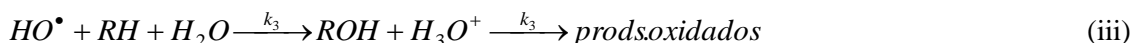
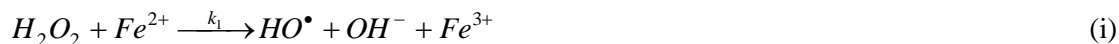
Las limitaciones cinéticas de los AOPs pueden eliminarse y los costes pueden reducirse utilizando combinaciones de oxidantes o de oxidantes con luz ultravioleta UV, añadiendo los catalizadores adecuados y también trabajando en condiciones extremas de presión y temperatura. Así, Espuglas *et al.* (2002) compararon una amplia gama de AOPs como son O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y fotocátalisis, eligiendo las mejores condiciones de operación para cada proceso propuesto en términos de eliminación de fenol.

Comparando la constante cinética y el tiempo de vida medio de los distintos procesos, se obtuvo que el tratamiento Fenton presenta la mayor de la constante cinética, 40 veces mayor que en los procesos UV y fotocátalisis, y 5 veces mayor que la ozonización.

De los distintos procesos de oxidación avanzada existentes, el reactivo Fenton y su variante pseudo-Fenton son los más idóneos para la depuración de aguas, al generar especies con elevado poder reductor y velocidad de reacción. Además, Cañizares *et al.* (2009) han resuelto una comparación entre los diferentes AOPs (electrocoagulación oxidativa, Fenton y ozonización), concluyendo que el proceso Fenton es el más barato.

1.III.2.2. Oxidación avanzada Fenton y pseudo-Fenton

En la *reacción de Fenton*, los radicales hidroxilo (HO^\bullet) generados (reacción i) pueden reaccionar por dos vías: la oxidación de iones ferroso (reacción improductiva) (reacción ii) y el ataque de la materia orgánica (reacción iii). Además se generan radicales hidroperoxilo (HO_2^\bullet) también altamente oxidativos (reacciones iv, v y vii):

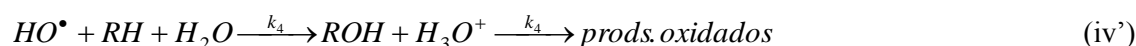
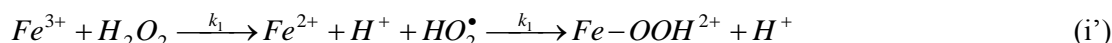


La constante cinética de la reacción (i) es de $k_1 = 76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mientras que la reacción (ii) es $k_2 = 3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Grueso Pérez, 2009).

El reactivo de Fenton es efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como el hexadecano o dieldrín (Grueso Pérez, 2009).

El *proceso pseudo-Fenton* es una variante que emplea como catalizador Fe^{3+} , ya que tiene una ventaja clave puesto que las sales de Fe^{3+} son más baratas que las de Fe^{2+} (Cañizares *et al.*, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2011b). Tanto en el proceso Fenton como el pseudo-Fenton, se distinguen las dos etapas reacción: una primera donde se consume gran parte del H_2O_2 , y donde consigue la mayor degradación de materia orgánica, en un tiempo reducido del orden de 3 minutos. Y una segunda etapa, estacionaria o de equilibrio, en la que la velocidad de reacción es inferior a la de la etapa anterior. La duración de esta etapa es del orden de horas, obteniendo una menor degradación de la materia orgánica. En esta etapa las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} están en equilibrio, al ser baja la variación de las concentraciones de ambas especies.

Al comenzar la reacción en ambos procesos, la concentración de iones ferroso disminuye de forma prácticamente instantánea, siendo inferior al límite de detección. El hecho de emplear iones férrico como catalizador evita la reacción improductiva de los radicales hidroxilos en la oxidación de los iones ferroso (reacción ii). Además, la utilización de Fe^{3+} en forma de cloruro férrico como catalizador permite aprovecharse de las propiedades de éste como coagulante, ya que forma un coágulo más pesado y con mayor velocidad de sedimentación que el del aluminio, y puede trabajar en un intervalo de pH más amplio (Grueso, 2009).



Algunos estudios han mostrado que la velocidad de descomposición del H_2O_2 y de oxidación de los compuestos orgánicos son menores en el caso de la reacción pseudo-Fenton (H_2O_2/Fe^{3+}), puesto que la constante cinética de la reacción (i') es de $k_1 = 0,01 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ (Grueso Pérez, 2009), que con la reacción Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).

1.III.3. Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo

En investigaciones previas, el grupo de investigación de *Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos* (TEP025), del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, ha desarrollado un proceso físico-químico avanzado para el tratamiento en continuo de las aguas residuales de la industria oleícola (Martínez Nieto *et al.*, 2009, 2010), consistente en las siguientes etapas básicas: (I) coagulación-floculación previa, (II) oxidación química avanzada pseudo-Fenton, (III) neutralización/floculación, (IV) decantación y finalmente (V) filtración a través de un sistema de tres filtros en serie de distintos materiales (arena y hueso de aceituna).

Para ello se han empleado muestras de aguas residuales de lavado de aceitunas (OWW) y lavado de aceite (OVW) del sistema de dos fases, mezcladas (OMW) en proporción 1:1 (v/v) para conseguir un efluente con un valor medio aproximado de DQO $\approx 4000 \text{ mg O}_2/\text{L}$, tal y como sucede con la mezcla de las dos corrientes a nivel industrial (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2009, 2010a).

A continuación se describe la instalación del proceso a escala planta piloto, así como las distintas etapas que conforman el tratamiento en continuo (ver **Fig. 1.III.1**).

1.III.3.1. Descripción de la planta piloto

La instalación a escala de planta piloto tipo bancada consta principalmente de:

- tanque de oxidación ($V = 7\text{ L}$),
- tanque de neutralización ($V = 7\text{ L}$),
- decantador lamelar ($V = 22\text{ L}$),
- tanque de almacenamiento o pulmón ($V = 32\text{ L}$),
- 4 depósitos para almacenamiento de (1) agua residual a tratar, (2) oxidante, (3) catalizador, (4) agente neutralizador;
- depósito para la preparación y almacenamiento del floculante, con agitación;
- 9 bombas peristálticas,
- 2 agitadores mecánicos,
- medidores de nivel de máximo y mínimo por presión neumática,
- controlador lógico programable para regular caudal, pH, agitación y nivel;
- 3 filtros (arena, hueso de aceituna triturado).

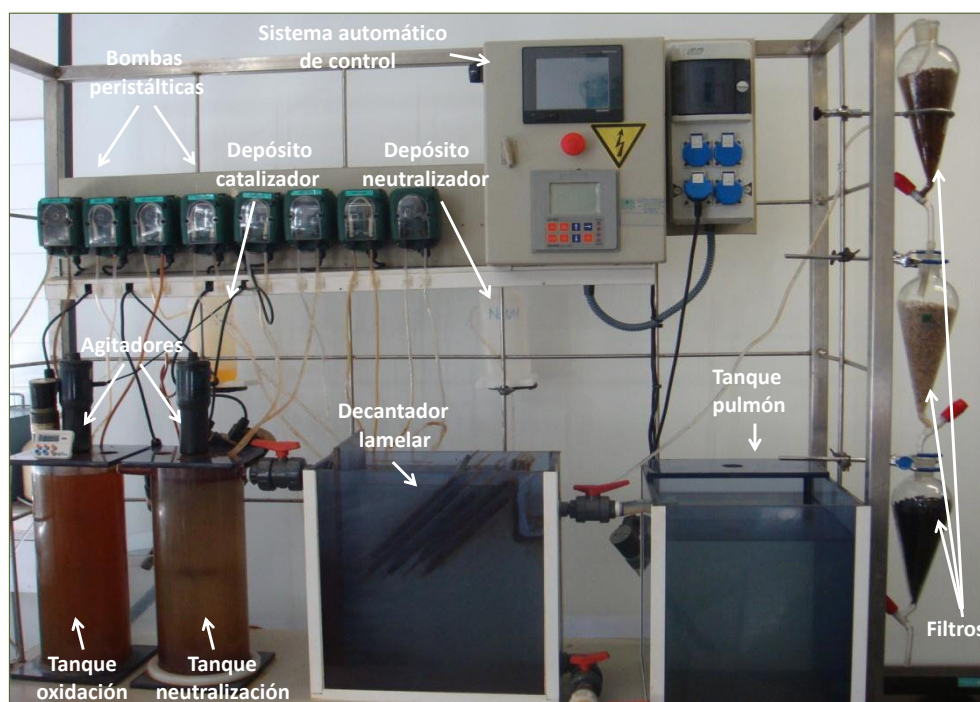


Fig. 1.III.1. Instalación del tratamiento terciario avanzado, escala planta piloto.

1.III.3.2. Descripción del proceso físico-químico en continuo

Como se indicaba anteriormente, se han empleado muestras de aguas residuales del lavado de aceitunas (OWW, procedente de las máquinas lavadoras de aceitunas) y lavado de aceite (OVW, procedentes de la centrífuga vertical), recogidas durante los meses de invierno de varias almazaras andaluzas de las provincias de Jaén, Córdoba y Granada, que trabajan con el sistema de extracción del aceite de oliva de dos fases. Las muestras se llevaron al laboratorio y fueron analizadas rápidamente para su utilización, y también se refrigeraron para usos futuros. Las características de las mismas se pueden consultar en la **Tabla 1.II.3**.

Se procedió a la mezcla de ambas aguas (OMW) en proporción 1:1 (v/v) para conseguir regular la carga de materia orgánica a la instalación, obteniendo un efluente con un valor medio aproximado de DQO \approx 4000 mg O₂/L (ver **Tabla 1.II.4**), tal y como sucede con la mezcla de las dos corrientes a nivel industrial (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2009, 2010a). A continuación se describe cada una de las etapas del proceso.

1.III.3.2.1. Coagulación-floculación previa

Las aguas residuales de las almazaras contienen, en mayor o menor cantidad, sólidos que pueden sedimentar en reposo, y también sólidos dispersados que no sedimentan con facilidad (ver **Tabla 1.II.3** y **Tabla 1.II.4**), de los cuales una parte considerable son partículas coloidales, que al presentar igual carga superficial experimentan repulsión entre ellas y también hacia otras partículas con la misma carga, imposibilitando la sedimentación.

Para conseguir la formación de agregados de partículas capaces de sedimentar se lleva a cabo una etapa previa de pretratamiento del efluente de la industria oleícola (OMW) consistente en una floculación.

En primer lugar se estudió el proceso de floculación previa a escala laboratorio, analizando para ello la eficacia de cuatro floculantes comerciales (QGDF9500HH, QGDFT8050, DQGALFLOC130H y QGDF100) en los rangos de concentración (0 - 265 mg/L) marcados por las especificaciones técnicas de los proveedores, en tanques de 3 L de capacidad y manteniendo la agitación gentilmente durante una hora a 60 rpm, y midiendo posteriormente los valores de DQO y fenoles totales en el sobrenadante. Posteriormente se traslada el proceso a escala piloto. El objetivo de esta etapa previa de floculación es la reducción del posterior consumo de reactivos durante el tratamiento terciario avanzado (Hodaifa *et al.*, 2012).

La comparativa de los resultados obtenidos con los diferentes floculantes testados indica que la mayor reducción tanto de DQO (hasta un máximo de 41,9%) como del contenido de fenoles totales (hasta un máximo de 69,9%) se consigue con el floculante QGDF9500HH (**Fig. 1.III.2**), con una dosis de 129 mg/L (Hodaifa *et al.*, 2012).

Esto indica que para el pretratamiento de floculación del efluente oleícola (OMW) son más adecuados los floculantes de tipo catiónico (alta densidad de carga), puesto que presentan una mejor interacción con los contaminantes que poseen carga negativa (Hodaifa *et al.*, 2012).

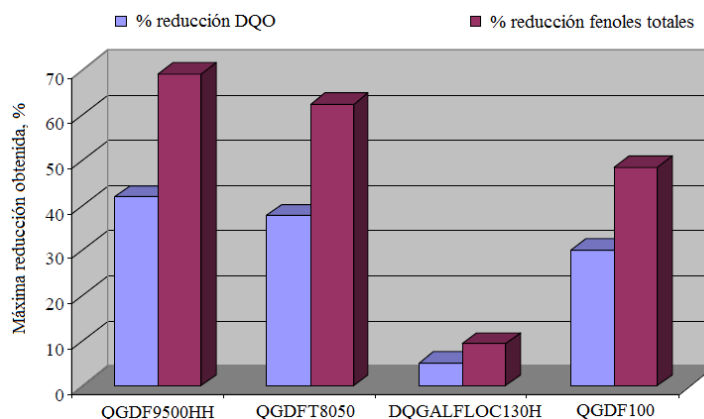


Fig. 1.III.2. Reducción DQO y fenoles (%), floculación previa (Hodaifa *et al.*, 2012).

1.III.3.2.2. Etapa de oxidación química avanzada pseudo-Fenton

A continuación se bombea el efluente (OMW) pretratado por floculación hasta un tanque agitado, en donde se adicionan un agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y un catalizador. En la **Fig. 1.III.3** se detalla el diagrama de flujo completo del tratamiento terciario avanzado, escala planta piloto (ver también **Fig. 1.III.1**).

Se estudió la dosis óptima y la eficiencia de varios catalizadores - cloruro férrico (FeCl_3), perclorato férrico ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$) y sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - así como la relación óptima catalizador/oxidante y finalmente las condiciones de operación respecto al pH, velocidad de agitación y temperatura (Martínez Nieto *et al.*, 2009, 2010, 2011a).

El mejor catalizador, en cuanto a una mayor eficiencia y menor coste, resultó ser el cloruro férrico. Además, el hecho de utilizar un catalizador de Fe^{3+} en forma de cloruro férrico permite aprovecharse de las propiedades de éste como coagulante, puesto que, como decíamos anteriormente, el cloruro férrico forma un coágulo más pesado y con mayor velocidad de sedimentación que el del aluminio, y puede trabajar en un intervalo de pH más amplio (Grueso Pérez, 2009).

Además, el hecho de emplear iones férricos como catalizador evita la reacción improductiva de los radicales hidroxilos en la oxidación de los iones ferrosos, que consume oxidante (H_2O_2) (reacción ii, apartado 1.III.2.2) (Grueso Pérez, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

Las condiciones de operación óptimas encontradas fueron temperatura ambiente, sin ajuste de pH, velocidad de agitación media (60 rpm), concentración de oxidante $[H_2O_2] = 5\%$ p/v (100 g/dm^3) y ratio $[FeCl_3]/[H_2O_2] = 0,01 - 0,04 \%$ p/p, lo que resultó en hasta un 90,5% y 98,2% de reducción de la DQO y fenoles totales, respectivamente (Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

Además, se eliminaron por completo las trazas de los pesticidas presentes en el efluente (Simazina, Diuron, pp-DDE, Terbutylazina y Diflufenican) (Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

Se estudió asimismo la cinética del proceso pseudo-Fenton de oxidación de contaminantes orgánicos, en el rango de temperatura 278-313 K y pH = 3 (Martínez Nieto *et al.*, 2011a). La cinética se puede describir por un modelo de dos etapas de primer orden, mediante el ajuste de la variación de la DQO frente al tiempo ($R^2 > 0,997$). Esto sugiere la coexistencia de dos reacciones en paralelo, responsables de la degradación de la materia orgánica (DQO) presente en el efluente oleícola (OMW): (i) la velocidad de reacción en la primera etapa es aproximadamente constante ($k_{1, \text{media}} = 1,4 \text{ min}^{-1}$ y desviación estándar = 0,31) y ocurre durante los primeros 3 min, por tanto casi instantánea, y decrece con la concentración inicial de materia orgánica; (ii) una segunda etapa mucho más lenta ($k_2 = 3,8 - 6 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) (Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

En la reacción pseudo-Fenton, los iones férricos (Fe^{3+}) interaccionan con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), generando radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet) que dan lugar a la primera descomposición de la materia orgánica del efluente oleícola (OMW). En esta primera etapa, referida como la etapa Fe^{3+}/H_2O_2 , la descomposición de la materia orgánica, como acabamos de señalar, ocurre de manera muy rápida. La segunda etapa de reacción es la etapa Fe^{2+}/H_2O_2 , ya que los iones férricos reaccionan con el H_2O_2 generando iones ferrosos (Fe^{2+}) a alta velocidad ($k_1 = 1-2 \text{ min}^{-1}$), induciendo la reacción de Fenton mediante la generación de radicales hidroxilo (HO^\bullet) (Martínez Nieto *et al.*, 2011a).

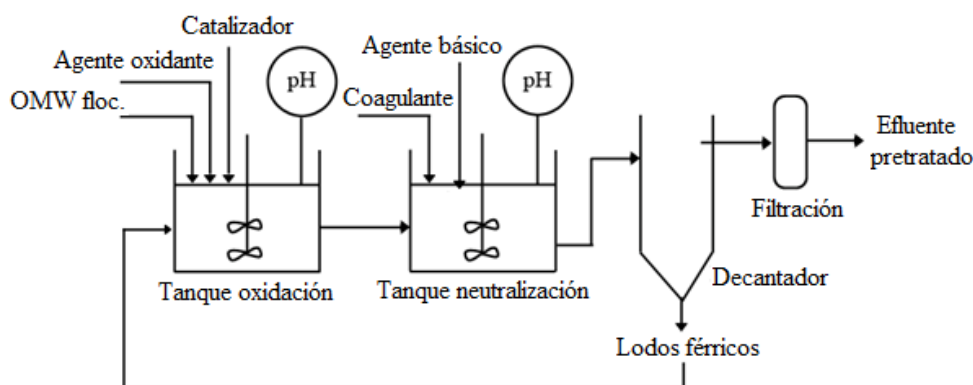


Fig. 1.III.3. Diagrama de flujo del tratamiento terciario avanzado.

1.III.3.2.3. Etapa de neutralización/floculación - decantación

Es importante señalar que, para la ratio óptima de $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ encontrada para el proceso de oxidación pseudo-Fenton (0,01 - 0,04 % p/p), el pH del efluente experimenta un descenso espontáneo hasta alcanzar valores de 3,0 - en el que la reacción ocurre óptimamente - debido a la adición del catalizador (sal de ácido fuerte) así como la descomposición de los compuestos fenólicos y otros compuestos orgánicos a ácidos orgánicos.

Por esta razón, se añade un agente neutralizante (hidróxido sódico 1 N) en un siguiente tanque de neutralización (ver **Fig. 1.III.3**) al efluente de salida del tanque de oxidación pseudo-Fenton, ajustando su pH a valores de neutralidad (pH = 6,0 - 9,0, como indican las normativas). De este modo, además, las partículas coloidales de hierro presentes en el efluente (parte de las cuales proceden de la concentración de hierro de la propia agua residual fresca de partida, y una concentración que proviene de la adición del catalizador férrico) precipitan como hidróxido de hierro.

De manera adicional, para promover una rápida separación de las fases sólida-líquida, se estudia la adición (dosis óptima inicial y eficiencia) de varios coagulantes-floculantes comerciales (QG-2001, QG-2002, DQGALFLOC-130H y Nalco-77171), dando lugar a la formación de un lodo rico en hierro, que finalmente sedimenta en el decantador lamelar (ver **Fig. 1.III.3**) (Martínez Nieto *et al.*, 2011b).

La dosis óptima para cada floculante se determinó en 150, 2,5, 66 y 6 mg/dm^3 respectivamente para los floculantes QG-2001, QG-2002, DQGALFLOC-130H y Nalco-77171. Los resultados revelan como floculante óptimo el aniónico Nalco-77171, que asegura un 12,3 % v/v de separación final de lodos y un 87,7 % v/v resultante de agua clarificada final. Cabe señalar, además, que el lodo férrico se recircula al tanque de oxidación para su reutilización en el proceso, lo que trae como beneficio el ahorro de consumo de catalizador (Martínez Nieto *et al.*, 2011b). De este modo, a la salida del decantador se alcanzan valores de eliminación de materia orgánica (DQO) y fenoles totales del 94,1% y 99,8%, respectivamente (Grueso, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2011b).

1.III.3.2.4. Etapa de filtración arena-hueso de aceituna

En España se generan anualmente más de 370.000 toneladas de huesos de aceituna como subproducto de la industria del olivar. Este es el mismo caso que otros países productores de aceite de oliva y aceitunas de mesa. En nuestros trabajos previos, el beneficio a coste cero del aprovechamiento de los huesos de aceituna como medio adsorbente y filtrante fue investigado en detalle (Martínez Nieto *et al.*, 2010b).

El uso de huesos de aceituna triturados como medio para filtración y adsorción (biosorción) de iones metálicos se señala como una alternativa interesante desde el punto de vista medioambiental y económico, puesto que es un subproducto de desecho industria oleícola y por lo tanto sin ningún tipo de coste.

La biosorción es un fenómeno que presentan ciertas biomasas inactivas o muertas de captación pasiva de iones metálicos, enlazándolos y acumulándolos por diferentes mecanismos, tales como adsorción física por fuerzas de Van der Waals, intercambio iónico, complejación y otros (Martínez Nieto *et al.*, 2011b).

En este sentido, teniendo en mente además una etapa de depuración final por membranas - de nanofiltración (NF) y/u ósmosis inversa (OI) - es bien sabido que la presencia de hierro es dañina para las mismas, puesto que en su forma de complejos insolubles con los iones hidroxilo (hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) a valores de pH neutros y alcalinos, estas grandes moléculas de hidróxidos metálicos no pueden pasar a través de la membrana. Como resultado, se depositan en la superficie de la misma, generando concentración por polarización impulsada por la formación de torta, así como bloqueo de poros y fenómenos de fouling abrasivo.

En este respecto, los huesos de aceituna pueden representar un medio de prefiltración aprovechable para la eliminación del hierro residual (coloidal, en forma de hidróxido férrico o iónico) presente en el efluente a la salida del decantador del proceso terciario avanzado propuesto (ver **Fig. 1.III.3**), previa a una etapa final de separación por membranas.

Con este fin, se examinaron dos secuencias de filtración: (i) filtro de arena fina seguido de filtro de huesos de aceituna triturados y (ii) filtro de arena gruesa (grava) seguido de filtro de huesos de aceituna triturados (Ben Driss, S., 2010; Grueso, 2009; Martínez Nieto *et al.*, 2011b). A pesar de la alta eliminación de DQO y fenoles alcanzada en este punto del proceso, la concentración de hierro remanente en el efluente a la salida del decantador, en continuo, puede alcanzar valores de hasta 5 mg/L. Como se ha señalado, este valor de concentración se considera alto para una ulterior etapa de tratamiento por NF y/u OI.

Ambas secuencias de filtración arrojaron resultados similares en cuanto a la reducción de la concentración de fenoles e hierro totales. Es más, ambas alcanzaron similares niveles de adsorción de iones sodio y cloruros, confirmado por valores de EC del mismo orden en el efluente final. No obstante, se observó mayor eliminación de la carga de DQO después de la secuencia de filtración por medio de arena gruesa y huesos de aceituna triturados. Esto se puede atribuir a la mayor reducción de la concentración de sólidos en suspensión promovida por el filtro de arena gruesa en comparación con el de arena fina (ver **Tabla 1.III.1**).

Por esta razón, se eligió la secuencia de filtración consistente en arena gruesa y huesos de aceituna triturados en serie como óptima, puesto que asegura mayor reducción de la concentración de DQO y sólidos en suspensión que la otra secuencia de filtración, mientras que los niveles de adsorción de fenoles e hierro totales son similares.

Por lo tanto, la filtración-adsorción (biosorción) a través de huesos de aceituna triturados como medio filtrante permite alcanzar valores finales de concentración de hierro en el efluente oleícola pretratado del orden de 1 mg/L, lo cual resultará en un beneficio clave para la ulterior preservación de las membranas frente a los efectos perjudiciales de las partículas coloidales y precipitados de hierro.

Al mismo tiempo, ésta es una interesante salida a coste cero para la vasta cantidad de huesos de aceituna que se producen como subproducto de desecho del propio proceso de producción del aceite de oliva, ayudando así a cerrar el ciclo del proceso productivo (Ben Driss, S., 2010; Martínez Nieto *et al.*, 2011b).

Tabla 1.III.1

Caracterización del efluente (OMW) antes y después de las secuencias de filtración.

Parámetros	OMW tras floculación- sedimentación	OMW tras filtración arena fina y hueso aceituna	OMW tras filtración grava y hueso aceituna
pH	7,9	7,8	7,7
EC, mS/cm	3,62	3,41	3,43
TSS, mg/L	80,5	32,3	13,1
DQO, mg O ₂ /L	295,2	226,6	150,8
Fenoles totales, mg/L	0,8	0,3	0,4
Hierro total, mg/L	3,69	0,024	0,028
Cl ⁻ , mg/L	1095,1	965,8	990,9
Na ⁺ , mg/L	724,9	691,8	718,6
Pesticidas totales, mg/L	-	-	-

1.III.3.3. Escala industrial

Este proceso de depuración ha sido transferido a escala industrial. El grupo de investigación de *Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos* (TEP025), del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, ha dimensionado el proceso, coordinado la obra de construcción y puesto en marcha una planta de depuración industrial situada en la almazara S.A.T. Oleo-Andaluza, localizada en Baeza, Ctra. de Jimena s/n (Jaén) (**Fig. 1.III.4**). Esta instalación produce un agua transparente y sin malos olores, apta para regadío, con las características anteriormente indicadas y un caudal de salida del orden de 3-5 m³/h.

El documento en que oficialmente se le reconoce esta invención y los derechos que de ella se derivan, queda recogido en el título de la patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008 (Martínez Nieto *et al.*, 2008).



Fig. 1.III.4. Planta de depuración de aguas residuales de lavado en Baeza.

Referencias

- Aktas, E.S., Imre, S., Esroy, L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research* 35, 2336-2340.
- Al-Malah, K., Azzam, M.O.J., Abu-Lail, N.I., 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology* 20, 225-234.
- Ammary, B.Y., 2005. Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177, 157-165.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., García, J., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci. Technol.* 44, 103–108.
- Beltran-Heredia, García, J., 2005. Process integration: continuous anaerobic digestion–ozonation treatment of olive mill wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8750–8755.
- Ben Driss, S., 2010. Aprovechamiento del de hueso de aceituna: adsorción de iones metálicos. Tesis doctoral, Departamento Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.
- Bouranis, D.L., Vlyssides, A.G., Drossopoulos, J.B., Karvouni, G., 1995. Some characteristics of a new organic soil conditioner from the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26, 2461-2472.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A., 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes, *Environmental Management* 90, 410–420.
- Cegarra, J., Paredes, C., Roig, A., Bernal, M.P., García, D., 1996. Use of olive mill wastewater compost for crop production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38 (3-4) 193-203.
- Espuglas, S., *et al.*, 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034-1042.
- Fiestas Ros de Ursinos, J.A., Borja Padilla. R., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 43 (2) 101-106.
- Fountoulakis, M.S., Dokianakis, S.N., Kornaros, M.E., Aggelis, G.G., Lyberatos, G., 2002. Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research* 36, 4735-4744.

Garrido Hoyos, S.E., Martínez Nieto, L., Camacho Rubio, F., Ramos Cormenzana, A., 2002. Kinetics of aerobic treatment of olivemill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process Biochemistry* 37 (10) 1169-1176.

Grañas, P., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2010. Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: an efficient hybrid process. *Water Research* 44 (9), 2773-2780.

Grueso Pérez, R., 2009. Depuración de aguas residuales de lavado de aceituna y aceite. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Granada.

Hodaifa, G., Martínez Nieto, L., Ochando, J., Rodríguez Vives, S., A. Martínez-Ferez, 2012. Pretreatment of olive oil mill wastewater before Fenton process application. VIII ANQUE International Congress of Chemical Engineering, “Innovating for the future”. 24-27 Junio, Sevilla (España). ISBN: 978-84-695-3536-3.

Inan, H., Dimoglo, A., S, Simsek, H., Karpuzcu, M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology* 36 (1), 23-31.

Jelmini, M., Sanna, M., Pelosi, N., 1976. Indagine sulle acque di rifiuto degli stabilimenti di produzione olearia in provincia di Roma: possibilità di depurazione. *Industrial Alimentari Italy*, 15 (11) 123-131.

Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology* 70 (2), 141-146.

Marques, I.P., 2001. Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. *Desalination* 137, 233-239.

Martínez Nieto, L., 2002. Aprovechamiento Integral de los Residuos de la Industria Oleícola. *La Ingeniería Ambiental*. Madrid: Ed. Síntesis, p. 93-112. ISBN: 84-9756-030-2.

Martínez Nieto, L., *et al.*, 2008. Grupo de investigación de *Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos* (TEP025). Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, fecha 03/09/2008.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, S., Giménez Casares, J. A., Grueso, R., 2009. Treatment of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale. *Water Sci. Tech.* 59 (10) 2017-2027.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, S., Giménez Casares, 2010a. Industrial plant for olive mill wastewater from two-phase treatment by chemical oxidation. *Journal of Environmental Engineering* 136 (11) 1309-1313.

Martínez Nieto, L., Ben Driss Alami, S., Hodaifa, G., Faur, C., Rodríguez Vives, S., Giménez Casares, J. A., Ochando, J., 2010b. Adsorption of iron on crude olive stones, *Ind. Crops and Products*. 32, 467-471.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, S., Giménez Casares, J.A., Ochando, J., 2011a. Degradation of organic matter in olive oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173 (2) 503-510.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, S., Giménez Casares, J.A., Ochando, J., 2011b. Flocculation-sedimentation combined with chemical oxidation process. *Clean - Soil, Air and Water*, 39 (10) 949-955.

Papadimitriou, E.K., Chatjipavlidis, I., Balis, C., 1997. Application of composting to olive mill wastewater treatment. *Environmental Technology*, 18 (1) 101-107.

Papastefanakis, N., Mantzavinos, D., Katsaounis, A., 2010. DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO₂ anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (4) 729-737.

Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 1475-1485.

Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V., 2008. Pretreatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology* 63 (3), 648-653.

Schirg, P.G., 2001. *Introducción a la teoría y práctica de la técnica de membranas*. PS Prozesstechnik GmbH, Novartis Areal, K-970.1, CH-4002. Basilea. p. 4-62.

Stoller, M., Bravi, M., 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation wastewater streams: some case studies. *Desalination* 250, 578-582.

Tezcan Un, U., Ugur, S., Koparal, A.S., Ogutveren, U .B., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology* 52 (1), 136-141.

Tous, J., 1990. *El olivo. Situación y Perspectivas en la provincia de Tarragona*. Ed. Excelentísima Diputación de Tarragona.

1.IV. Tecnología de membranas

1.IV.1. Membranas sintéticas en la industria

En la sociedad industrial actual cobra gran importancia la reducción de los problemas medioambientales y la mejora de la eficacia de los procesos. En este sentido, la implantación de la tecnología de membranas tiene mucho que decir.

Las membranas representan en la actualidad una de las tecnologías más versátiles y eficientes para la purificación de aguas y tratamiento de aguas residuales, habiendo experimentado un aumento de interés en los últimos años para la depuración de aguas residuales municipales, industriales y provenientes de la agricultura (Almulla *et al.*, 2003; Nicolaisen, 2003). Desde la introducción de la primera membrana asimétrica de acetato de celulosa por Loeb y Sourirajan en los inicios de los años 1960, se ha invertido mucho esfuerzo en la investigación de nuevos materiales de membrana, con mejores prestaciones y condiciones de operación, mejorando ambos aspectos tecnológico y económico de esta tecnología.

A continuación hablaremos sobre el estado de la tecnología de membranas y su potencial de aplicación en el campo de la depuración de aguas residuales industriales, con la finalidad última de analizar su utilidad en la depuración de las aguas residuales de la industria del aceite de oliva (OMW) que nos concierne.

1.IV.1.1. Definición de membrana

Una membrana es una barrera permeoselectiva entre dos medios, es decir, es una barrera que permite la transferencia, desde un medio a otro y a través de ella, de ciertos componentes, mientras que restringe el paso de otros (Schirg, 2001).

Existen sistemas en la naturaleza que cumplen esta definición de membrana, son las llamadas membranas biológicas. Éstas desempeñan el papel importante de regular los intercambios entre la célula y el medio exterior o los intercambios dentro del mismo medio interno de los seres, por lo que resultan de gran interés dentro de los campos de la Biología y la Medicina.

Las membranas biológicas tienen escasa utilidad industrial en la actualidad. Sin embargo, el hombre ha sido capaz de crear membranas sintéticas, fabricadas a partir de materiales diversos como polímeros o compuestos inorgánicos, empezando a emplearlas con éxito en operaciones selectivas a partir de mediados del siglo XX, sustituyendo así a los procesos de separación clásicos que se venían empleando (Amjad, 1993).

Para que la separación se pueda llevar a cabo, el transporte a través de la membrana debe ser sensible a una o varias propiedades moleculares o físico-químicas de los componentes. Para que esta interacción tenga lugar, la membrana deberá tener unas determinadas propiedades

químico- estructurales. Además, es necesaria la acción de una fuerza impulsora para que se produzca el transporte de componentes, es decir, una diferencia de una magnitud física-química entre las fases, que se manifieste como un gradiente a través de la membrana capaz de originar el flujo de componentes. Ejemplos de fuerzas impulsoras pueden ser gradientes de presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico. En el caso de la ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF), así como ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF), gobierna un gradiente de presión (Williams *et al.*, 1992).

La fuerza impulsora establece, pues, un flujo de componentes aportando la energía necesaria para la separación de la mezcla en un proceso que no es espontáneo. La energía disminuye la entropía global del sistema y vence ciertas resistencias que se producen, tal como la fricción de los componentes a través del medio que constituye la membrana, además de ser capaz de superar las fuerzas impulsoras adicionales contrarias a la separación que se puedan establecer, como es la presión osmótica explicada anteriormente. Para que el proceso se lleve a cabo a una velocidad adecuada, la fuerza impulsora debe ser varias veces superior a la mínima necesaria para que se produzca el flujo de componentes (Williams *et al.*, 1992).

1.IV.1.2. Formas de operar

Filtración clásica en línea

También llamada filtración “dead end” (**Fig. 1.IV.1**). Las membranas se disponen en la línea de flujo del influente, quedando las partículas retenidas en el interior y en la superficie de las membranas y generándose una corriente depurada (permeado). Las membranas utilizadas son de tipo filtro profundo, en cartuchos. Esta manera de operar no es muy utilizada actualmente porque se genera en la superficie de la membrana una torta difícil de limpiar.

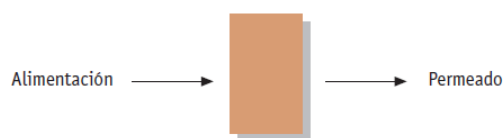


Fig. 1.IV.1. Filtración clásica en línea (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006).

Filtración tangencial

El efluente que se desea tratar se hace circular tangencialmente a la membrana. Los contaminantes quedarán en la superficie de la membrana, siendo arrastrados por el flujo tangencial, evitándose el ensuciamiento de ésta (**Fig. 1.IV.2**). Esta forma de operar genera a partir de la alimentación dos corrientes o flujos: concentrado, con una concentración superior a la de la alimentación, y permeado, con una concentración menor que la del permeado. Las membranas utilizadas son de tipo tamiz o densas.

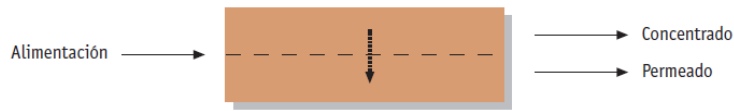


Fig. 1.IV.2. Filtración clásica en línea (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006).

1.IV.1.3. Corrientes y parámetros de los procesos de membrana

Las corrientes involucradas en un proceso membranas son las que se enumeran a continuación (Fig. 1.IV.3):

- Alimentación: es la disolución a tratar.
- Permeado: constituido por las cantidades que han pasado a través de la membrana, por tanto es más rico en las sustancias con mayor tendencia a pasar.
- Retenido o rechazo: es el resultado de la pérdida por parte de la disolución alimento de las cantidades que constituyen el permeado, y por tanto será rico en las sustancias que permean en menor grado.

Hay que señalar que la diferencia principal entre un proceso de filtración simple y uno de filtración por membrana radica en que en este último no se busca la formación de una torta de material sólido en el medio separador, el proceso es continuo en sí mismo por lo que se extrae continuamente, como se ha indicado en el apartado anterior, una corriente de rechazo resultante de la circulación del alimento introducido en el módulo.

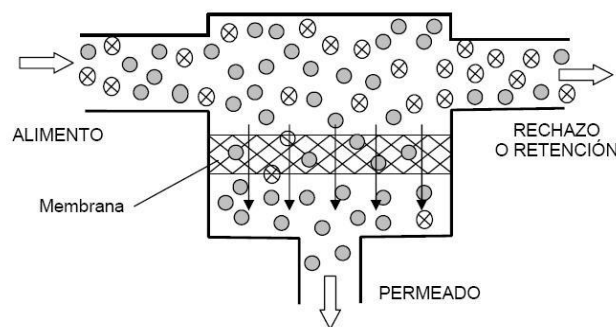


Fig. 1.IV.3. Funcionamiento esquemático de una membrana, flujo tangencial (González, 1998).

Los parámetros que definen el comportamiento de una membrana son:

- Densidad de flujo: caudal volumétrico que atraviesa la membrana por unidad de tiempo y de área, J_w .

- Selectividad: indica la capacidad separadora de la membrana, y se expresa de alguna de las siguientes maneras:

- Factor de rechazo de un componente:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f}$$

donde:

C_p : concentración del soluto i en el permeado.

C_f : concentración del soluto i en la alimentación.

- Factor de selectividad entre dos componentes A y B:

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{x_A/x_B}$$

donde:

Y_A, Y_B : fracciones (molares o másicas) en el permeado.

x_A, x_B : fracciones (molares o másicas) en la alimentación.

- Umbral de corte molecular: se define como la masa molecular a la que se obtiene una retención prácticamente total, normalmente un 90% de una macromolécula determinada.

1.IV.1.4. Estructura de las membranas

El tipo de estructura de la membrana tiene una influencia determinante en la separación (Fig. 1.IV.4). A grandes rasgos podemos distinguir los siguientes tipos:

- Membranas microporosas.
- Membranas no porosas o densas.
- Membranas transportadoras.
- Membranas intercambiadoras de iones.

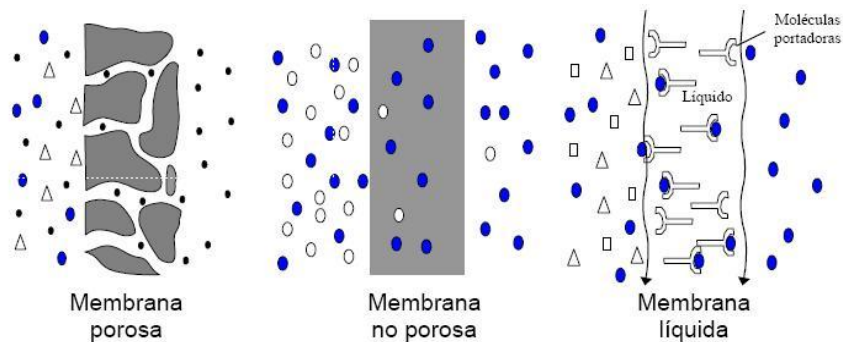


Fig. 1.IV.4. Tipos de membranas según su estructura (González, 1998).

a) *Membranas microporosas*

Presentan poros físicos, los cuales determinan en la capa activa (zona superficial de la membrana en contacto con la disolución a separar) las características de la separación. A grandes rasgos, el mecanismo de separación es el tamizado que se ejerce al permitir el paso de las partículas o moléculas de tamaño inferior al del poro y rechazar las de tamaño superior. Cuanto mayor sea la diferencia entre el tamaño de las partículas a separar y el resto de componentes de la disolución, mayor selectividad podrá alcanzarse. Este tipo de membranas es característico de la microfiltración (MF) y de la ultrafiltración (UF) (Williams *et al.*, 1992).

b) *Membranas densas o no porosas*

No contienen poros y son capaces de separar moléculas del mismo tamaño. El mecanismo de transferencia predominante es el de disolución-difusión, según el cual determinados componentes se disuelven con preferencia en la superficie de la membrana (por tener una afinidad química determinada hacia el material del que está compuesta la capa activa de la membrana) y luego difunden a través de la misma, merced a la fuerza impulsora, con mayor o menor velocidad en función de la interacción de los componentes con el material de la membrana. La solubilidad y la difusividad de los componentes determinarán la capacidad de separación de los mismos. Es el caso de las membranas de ósmosis inversa (OI), aunque también tienen otros usos como pervaporación y separación de gases (Scott y Hughes, 1996).

c) *Membranas transportadoras*

En este tipo de membranas, la separación está determinada por una molécula transportadora específica y no por el material o la estructura. La molécula transportadora presenta una afinidad específica hacia un componente o clase de componentes, lo cual implica una alta selectividad. Además, al depender la separación de la interacción entre transportador y soluto, cualquier tipo de componentes pueden ser extraídos, ya sean gaseosos o líquidos, iónicos o no.

El transportador puede fijarse en una estructura polimérica o inorgánica (transportador fijo), o bien mantenerse móvil en una fase líquida inmovilizada en una membrana porosa (membranas líquidas) (Scott y Hughes, 1996).

d) *Membranas de intercambio de ión*

Existen dos tipos, las de intercambio catiónico y las de intercambio aniónico, según posean fijados a su superficie respectivamente grupos cargados negativamente o positivamente (**Fig. 1.IV.5**). Estos grupos estarán en equilibrio con los contraiones móviles que se introduzcan en los intersticios de la estructura superficial de la membrana (Kawahara, 1992; Scott y Hughes, 1996).

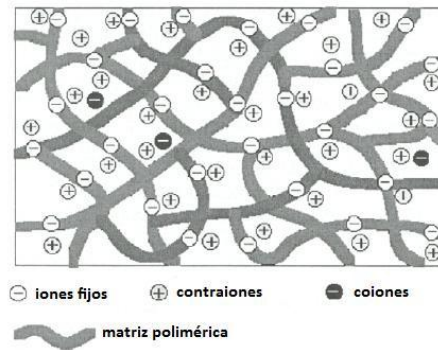


Fig. 1.IV.5. Estructura de una membrana de intercambio catiónico (Kawahara, 1992).

Hay que tener en cuenta que los dos primeros tipos de membranas expuestos pueden no darse de forma pura, debido a la dificultad de definir a escala tan pequeña el tamaño físico de un poro y a que los mecanismos de disolución-difusión y de selección por tamaño de poro pueden combinarse, como ocurre especialmente en el caso de la nanofiltración.

En cuanto a la estructura interna de las membranas, como podemos observar en la **Fig. 1.IV.6** puede ser simétrica o asimétrica (Scott y Hughes, 1996; Williams *et al.*, 1992). Las membranas homogéneas o de estructura simétrica presentan la misma resistencia al flujo a lo largo de toda la membrana.

Sin embargo, la separación en la membrana se suele producir en las primeras micras de la capa enfrentada a la alimentación, lo que se denomina capa activa de la membrana. Por lo tanto, nos interesa más utilizar estructuras asimétricas en las que la capa activa (0,1 - 0,5 μm) tenga el tamaño de poro adecuado o sea no porosa y el resto sea bastante poroso, ejerciendo únicamente funciones de soporte (estructura anisótropa). Este tipo de membranas, también llamadas heterogéneas, fueron introducidas a mediados del siglo XX por Loeb y Sourirajan (1962).

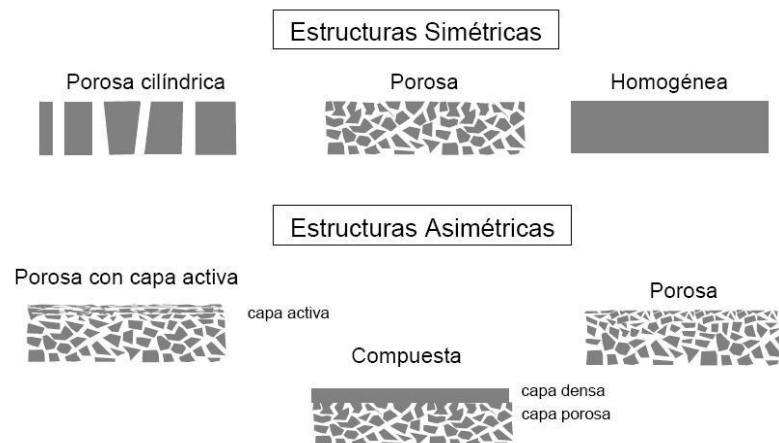


Fig. 1.IV.6. Tipos de estructuras internas de las membranas (González, 1998).

Actualmente ha irrumpido en el campo de la tecnología de membranas una nueva tipología de estructura. Son las llamadas membranas compuestas (TFC: thin film composite). Estas membranas son de estructura asimétrica, pero a diferencia de las anteriores, son no sólo estructuralmente sino también químicamente heterogéneas, puesto que están compuestas de dos materiales de distinta naturaleza (Böddeker, K. W., 2007; Scott y Hughes, 1996; Williams *et al.*, 1992) (**Fig. 1.IV.7**).

Este tipo de membranas constan de una capa superficial densa (habitualmente de poliamida), muy delgada (alrededor de $0,1 \mu\text{m}$) que se encuentra soportada en una estructura microporosa de otro material (por ejemplo, polisulfona). Se fabrican por polimerización interfacial, polimerización de plasma, tratamiento superficial o revestimiento de una disolución (Böddeker, K. W., 2007; Scott y Hughes, 1996; Williams *et al.*, 1992).

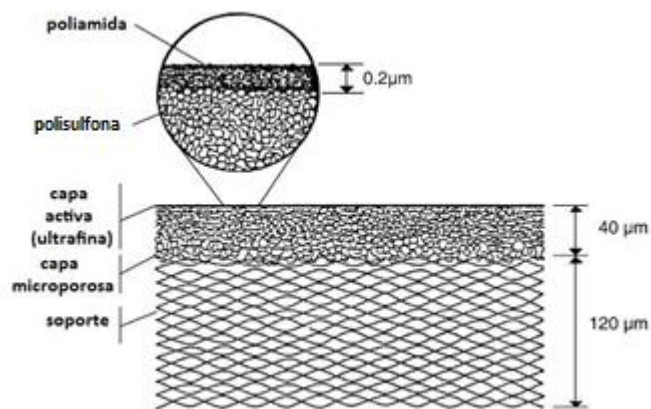


Fig. 1.IV.7. Estructura interna de una membrana compuesta (TFC) (Böddeker, 2007).

1.IV.1.5. Clasificación de las membranas según su naturaleza química

Desde el punto de vista de la naturaleza química de los materiales de que se componen las membranas, podemos clasificarlas en tres tipos principales:

- Membranas orgánicas.
- Membranas inorgánicas.
- Membranas de otros materiales.

a) Membranas orgánicas

Son membranas de naturaleza polimérica. Las primeras fueron de acetato de celulosa, que actualmente han caído en desuso debido a su baja tolerancia a valores de pH agresivos y a las temperaturas extremas, además de ser propensas a la compactación al someterlas a elevadas presiones de trabajo (Scott y Hughes, 1996).

Actualmente se fabrican de muy diversos materiales, como son de poliamida, polisulfona, TFC de poliamida/polisulfona, polisulfona sulfonada, poliétersulfona, poliacrilonitrilo, aramida y otros (Scott y Hughes, 1996). En la **Tabla 1.IV.1** se muestra una comparativa de la evolución temporal de las prestaciones de las membranas poliméricas de OI.

Tabla 1.IV.1

Evolución del rendimiento de las membranas de OI (Chian *et al.*, 2007).

Naturaleza química	Año	Flujo, L•d ⁻¹ •m ⁻²	Rechazo, %
CA	1978	650	98,9
PA	1986	1300	99,4
	1995	1300	99,7
	2004	1500	99,8

Condiciones del test: 32000 ppm NaCl, 55 bar, 25 °C, Y = 10%

CA: acetato de celulosa; PA: poliamida. Y: factor de recuperación de permeado.

b) Membranas inorgánicas

En los últimos años están tendiendo cada vez más a imponerse a las de naturaleza orgánica, debido a su mayor tolerancia a las condiciones extremas de temperatura y pH, así como su resistencia a la compactación y una menor tendencia al ensuciamiento.

Su limitación reside en su tamaño de poro, por lo que actualmente su uso está restringido a aplicaciones de MF y UF, aunque las publicaciones más recientes apuntan a un uso próximo en procesos de NF y OI. Se fabrican de óxidos de diversos materiales, como pueden óxido de zirconio, aluminio, silicio y titanio, y también de alúminas como la α -alúmina y la γ -alúmina (Scott y Hughes, 1996).

Liangxiong Li *et al.* (2007a, 2007b, 2008) estudian el comportamiento, desde el punto de vista de la capacidad de rechazo salino y flujo del permeado, de las membranas cerámicas de tipo zeolítico. Llegan a unos resultados muy satisfactorios, alcanzando rechazos de 90,6 % y del 92,9 % de NaCl en aguas salobres (OI), con flujos de permeado del orden de 1,129 kg/m²•h en los casos estudiados.

c) Membranas de otros materiales

Pueden ser bien metálicas o bien de vidrio. Las membranas de vidrio normalmente se encuentran en formato de fibra hueca y están disponibles en tamaños de poro entre 10-90 nm. Las metálicas suelen ser de acero inoxidable y fabricadas en formato tubular, son muy robustas y resisten ambientes químicos muy agresivos, pero su tamaño de poro restringe su aplicación a procesos de microfiltración (Scott y Hughes, 1996).

1.IV.1.6. Configuración espacial

Ya ha sido señalada la importancia que tiene la naturaleza química y la estructura de las membranas en el rendimiento de éstas, en términos de flujo del permeado y de rechazo salino. Pero además, Bhattacharyya *et al.* (1992) señalaron también la importancia capital que tiene el modo de empaquetamiento en el comportamiento de las mismas.

Las membranas se disponen pues en módulos con diversas configuraciones. Éstos ejercen de soporte mecánico para las membranas, que son frágiles, posibilitando procesos de operación que soporten muy altas presiones. Actualmente se dispone de los siguientes tipos de módulos:

- Placa y bastidor (planas).
- Tubular.
- Espiral.
- Fibra hueca.

a) Módulos tipo placa-bastidor

Tienen una disposición semejante a los filtros-prensa. Las membranas se disponen en bastidores separados por placas. La alimentación, impulsada por una bomba, circula por los espacios placa-membrana, concentrándose en contaminantes conforme tiene lugar el flujo de permeado a través de las paredes de las membranas.

b) Módulos de membranas tubulares

Constituidos por carcasas cilíndricas que contienen un número variable de membranas tubulares. La alimentación se bombea por el interior de las membranas, produciéndose un flujo lateral de permeado a través de las paredes. La carcasa tiene los dispositivos adecuados para recoger los flujos de permeado y concentrado. Las membranas tubulares están constituidas por un soporte poroso de papel o fibra de vidrio sobre el que se deposita la superficie filtrante. También se construyen en materiales cerámicos.

c) Módulos de membranas enrolladas en espiral

Los módulos espirales están formados por membranas planas enrolladas entorno a un tubo central de plástico, el cual posee orificios, por el cual circula el permeado. El módulo se forma a partir de una lámina plana rectangular de membrana semipermeable doblada por la mitad, de forma que la capa activa quede en su exterior, colocando entre las dos mitades un espaciador que permite que el permeado de la membrana circule y se colecte en el tubo central. Además, sobre la membrana va una malla con canales de distribución, para la repartición uniforme sobre la membrana de la alimentación.

La estanqueidad entre el flujo de alimentación y el permeado se mantiene sellando con cola, en los laterales, al colector de permeado y la membrana, y pegándolos al tubo central por el otro lado. El conjunto forma un cilindro, recubierto de una resina epoxi reforzada con fibra de vidrio (García Olmos, 2002).

d) Módulos de membranas tipo fibra hueca

Estructuras semejantes a los intercambiadores de calor multitubulares, de 70 cm de longitud y 8 cm de diámetro donde se alojan 500 - 2000 membranas del tipo fibra hueca. Básicamente existen dos configuraciones, atendiendo a que la alimentación circule por el interior o el exterior de las fibras. Son módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de láminas planas y tubulares, permitiendo separaciones más eficientes. Sin embargo su limpieza es difícil.

Las fibras huecas son estructuras tubulares de 0,1-1,0 μm de diámetro externo y, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las membranas tubulares. La mayoría son de tipo anisótropo, donde la estructura responsable de la separación se sitúa en la superficie externa o interna de la fibra. A continuación podemos observar el esquema de cada una de las cuatro configuraciones principales de los módulos de membrana (**Fig. 1.IV.8**). Asimismo, en la **Tabla 1.IV. II** se reporta una comparativa de las prestaciones globales de los distintos módulos de membrana.

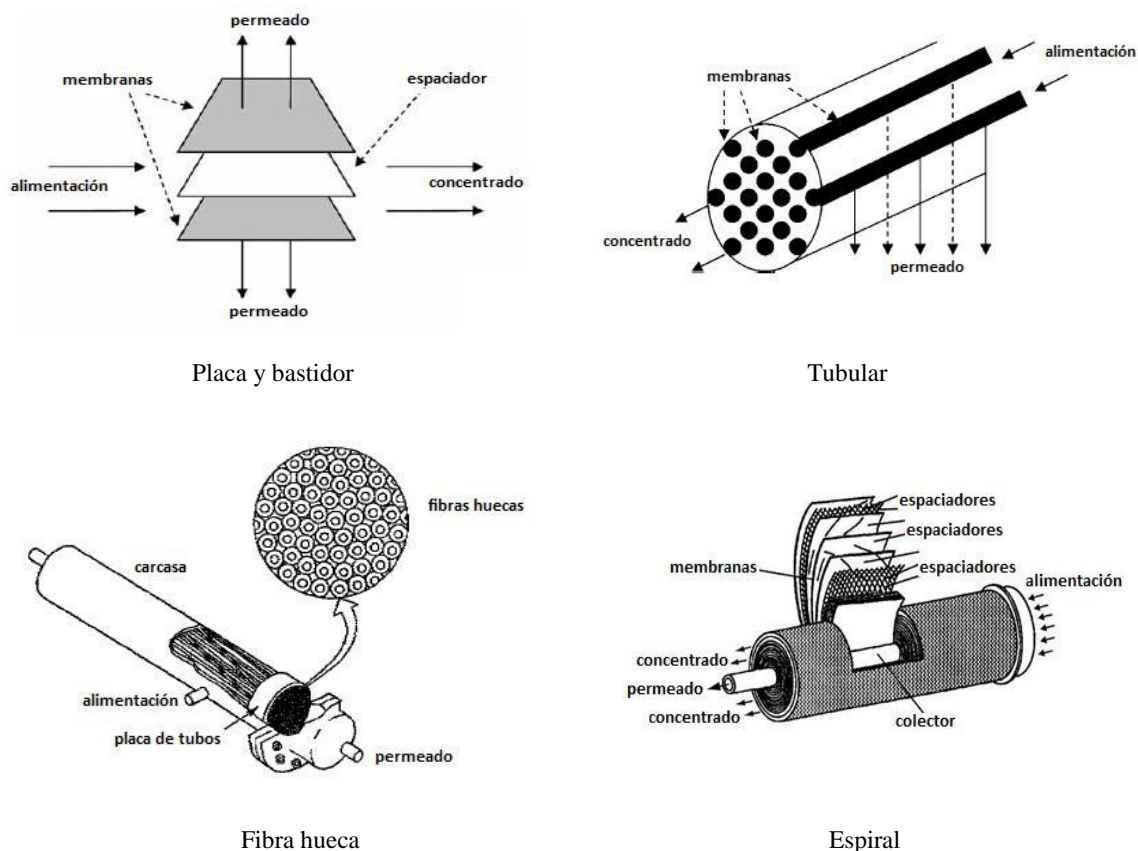


Fig. 1.IV.8. Esquema de los distintos módulos de membrana (Chian *et al.*, 2007).

Tabla 1.IV.2

Parámetros comparativos de los distintos módulos de membrana (Chian *et al.*, 2007).

Parámetros	Placa-marco	Tubular	Espiral	Fibra hueca
Prestaciones altas presiones	Sí	Marginal	Sí	Sí
Control ensuciamiento	Bueno	Muy bueno	Moderado	Pobre
Ventajas	Membranas individuales recambiables	Flujo turbulento posible	Densidad empaques ~ alta	Densidad empaques muy alta
Inconvenientes	Peligro fugas, cambio de membranas difícil	Poca densidad empaques	Peligro obstrucción por partículas	Sensible a la obstrucción
Caída presión zona permeado	Baja	Baja	Moderada	Moderada
Costes producción, €/m ³	20 - 80	20 - 80	2,5 - 40	2,5 - 10

1.IV.1.7. Clasificación de los procesos de membrana

Podemos clasificar los procesos de membrana desde dos puntos de vista (**Tabla 1.IV.3**):

- La propiedad molecular importante en la separación.
- La fuerza impulsora utilizada.

a) Procesos de membrana gobernados por la presión

Es el caso de la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Se ejerce una presión en el lado de la alimentación mediante una bomba (normalmente centrífuga o de pistones), elevando de este modo la presión de la alimentación y estableciendo un gradiente de presión a través de la membrana. Son los más recurridos para procesos de depuración y desalación de aguas, tanto residuales como de aguas salobres y de mar.

En la **Tabla 1.IV.4** podemos observar las diferencias entre los distintos procesos de membrana gobernados por la presión (ver también **Tabla 1.IV.5** y **Fig. 1.IV.9**). En los procesos de MF y UF el mecanismo de separación viene determinado por diferencia de tamaño, por tanto influyen mucho el tamaño y la distribución de poros de la membrana. En dichos procesos la membrana ejerce un tamizado de las partículas dejando pasar en mayor grado a las más pequeñas que el tamaño de poro. En ambos procesos tiene una importancia elevada la velocidad tangencial, ya que tiene un efecto importante sobre el flujo de permeado obtenido, aumentando ésta.

Tabla 1.IV.3

Clasificación procesos de membrana según la fuerza impulsora (Scott y Hughes, 1996).

Fuerza impulsora	Fase alimento	Fase permeado	Proceso
Presión	L	L	MF, UF, NF, OI, piezodiálisis
Concentración	L	L	Diálisis, membranas líquidas
Potencial eléctrico	L	L	Electrodiálisis, electro-ósmosis
Diferencia térmica	L	L	Termo-ósmosis, destilación por membranas
Diferencia de actividad (presión)	L	G	Pervaporación
Diferencia actividad (presión parcial)	G	G	Separación de gases

En la OI, también conocida como hiperfiltración, el mecanismo de separación es el de disolución-difusión. Los componentes que constituyen el permeado deben tener una cierta afinidad con el material de la membrana para “disolverse” en su estructura, de ahí que en los procesos de OI cobra mucha más importancia la naturaleza química de la membrana que en los procesos de MF y UF.

Tabla 1.IV.4

Clasificación procesos de membrana gobernados por la presión (Scott y Hughes, 1996).

	OI	NF	UF	MF
Nivel de separación	Sales monovalentes, solutos de bajo PM	Solutos bajo PM, sales multivalentes	Macromoléculas, coloides	Partículas (s.s., bacterias y levaduras)
Principio en que está basada la separación	Diferencias solubilidad y difusividad	Diferencias solubilidad y difusividad, tamaño de partícula, carga	Tamaño de partícula (tamizado)	Tamaño de partícula (tamizado)
Mecanismo de transferencia	Disolución-difusión	Disolución-difusión y capilar	Capilar	Capilar
Influencia de la presión osmótica	Alta (5-25 bar)	Moderada	Despreciable	Despreciable
Presión aplicada, bar	10 - 25 (agua salobre) 40 - 80 (agua mar)	10 - 40	2 - 10	0,2 - 2
Flujo de permeado obtenido, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	5 - 40	20 - 80	5 - 200	> 200

Tabla 1.IV.5

Características de las membranas, procesos por presión (Scott y Hughes, 1996).

	OI	NF	UF	MF
Estructura de la membrana	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica porosa
Tamaño poro, nm	< 0,5	≈ 1	1 - 100	100 - 10000
Espesor, μm	150	150	150	10 - 150
Espesor de capa activa, μm	0,1 - 1	0,1 - 1	0,1 - 1	10 - 150
Material de la membrana	Acetatos de celulosa, poliamidas aromáticas	Acetatos de celulosa, poliamidas aromáticas, polivinil alcohol	Polímeros (polisulfona, poliacrilonitrilo), cerámicos (óxidos de Zr, Al, Si, Ti)	Materiales poliméricos o cerámicos

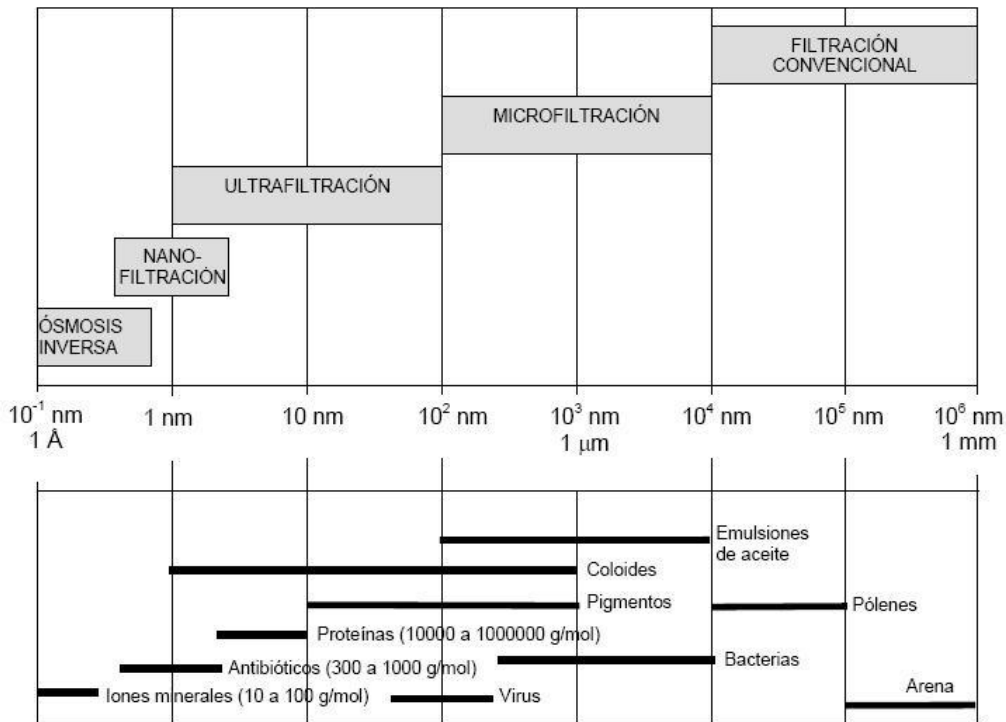


Fig. 1.IV.9. Niveles de separación en los procesos de membrana gobernados por la presión (Scott y Hughes, 1996).

b) *Procesos de membrana gobernados por la concentración*

El proceso de *diálisis* también se efectúa entre dos corrientes acuosas, pero la fuerza impulsora que origina el transporte del componente es la diferencia de concentración de éste entre las dos fases. La separación se establece gracias a las diferentes velocidades de difusión de los componentes a través de la membrana. Tiene alguna aplicación industrial marginal, no es un proceso de membrana apto para la depuración de aguas residuales (Scott y Hughes, 1996).

En cuanto a las *membranas líquidas*, que ya fueron comentadas en el apartado 1.IV.1.4, se distinguen dos tipos atendiendo a su morfología:

- Membranas donde el líquido está inmovilizado en una membrana porosa.
- Membranas de líquido emulsionado.

Su aplicación más relevante es la extracción selectiva de ciertos iones, normalmente para recuperación de metales, pero no supone una vía práctica para depuración de aguas (Scott y Hughes, 1996).

c) *Procesos de membrana gobernados por la actividad química*

En el caso de la *pervaporación* la fuerza impulsora es el gradiente de la actividad química que se establece para el componente por el hecho de tener una presión parcial muy baja en el permeado (fase gaseosa) (Scott y Hughes, 1996).

En este proceso el alimento es un líquido introducido a la presión atmosférica, que en algunas variantes es precalentado. En la cara del permeado la presión parcial debe ser lo suficientemente baja para los compuestos que deben permear, lo cual se puede lograr de dos maneras:

- Mediante la utilización de un gas portador inerte con presión cercana a la atmosférica que arrastre al componente que permea.
- Mediante la creación de una presión total de vacío.

De este modo, dependiendo de la naturaleza de la membrana y de los componentes de la disolución, éstos atraviesan la membrana en mayor o menor medida siguiendo una secuencia de tres pasos: (1) disolución selectiva en la cara del alimento; (2) difusión selectiva a través de la membrana; (3) desorción a la fase vapor en la cara del permeado. Los componentes que han permeado deben retirarse continuamente para que no aumente su presión parcial en el permeado, para lo cual se condensa a temperaturas bajas, lo que en los sistemas basados en la disminución de la presión total contribuye al acercamiento al vacío.

Su aplicación medioambiental más relevante es la extracción de compuestos orgánicos del agua, tales como alcoholes, compuestos aromáticos, clorados, etc.

d) Procesos de membrana gobernados por el potencial eléctrico

Es el caso de la *electrodialisis* (Scott y Hughes, 1996) que se basa en la capacidad de las membranas de quedar cargadas, impidiendo el paso en un sentido dado de iones que posean el mismo signo que la carga de la cara de la membrana, pudiendo ser éstas catiónicas, aniónicas o bipolares. La presencia de un campo eléctrico entre dos electrodos origina la formación de iones que son separados por las membranas selectivamente en función de su carga. Esta tecnología ha sido aplicada en la desalación de aguas muy cargadas en sales, como es el caso de las aguas residuales que nos conciernen. También es relevante en este sentido la *electrósmosis*.

e) Procesos de membrana gobernados por la temperatura

La *destilación por membranas* (Scott y Hughes, 1996) es un proceso en el que la separación se produce por diferencias en la presión de vapor, actuando como fuerza impulsora la diferencia de temperaturas entre las fases. La membrana es porosa e hidrófoba, ya que a través de ella debe pasar el vapor generado en la disolución alimento caliente, condensando posteriormente el vapor en el permeado que circula a contracorriente. La membrana actúa como una simple barrera, no influyendo por tanto en la selectividad. Entre sus aplicaciones se encuentran la retención de sales de todo tipo y eliminación de trazas de componentes orgánicos en el agua.

En la *termoósmosis* (Scott y Hughes, 1996) se establece por diferencia de temperatura entre dos fases un flujo desde la fase más caliente a la más fría. De momento no parece tener ventajas frente a otros procesos existentes ni para procesos de depuración de aguas.

f) Otros procesos

La *piezodialisis* (Scott y Hughes, 1996) utiliza la presión como fuerza impulsora entre dos fases líquidas. A diferencia de la OI, los iones permean en mayor grado merced a una interacción de cargas. Permitiría concentrar disoluciones iónicas, pero de momento sólo tiene interés teórico.

1.IV.1.8. Estado actual de las tecnologías de membrana

Como se observa en la **Tabla 1.IV.6**, los procesos de membrana que han alcanzado un mayor grado de desarrollo en la actualidad son los procesos de membrana gobernados por la presión (MF, UF, NF, OI). Se sabe que la OI es efectiva para la obtención de agua potable a partir de aguas salobres o agua de mar, así como la eliminación de compuestos inorgánicos y orgánicos de las aguas residuales.

La UF se ha mostrado efectiva en la eliminación de compuestos orgánicos de peso molecular medio y la MF en la eliminación de partículas y microorganismos. La NF está adquiriendo una importancia muy relevante en este campo, permitiendo resultados, en cuando a niveles de rechazo y de flujo, intermedios entre la UF y la OI.

Tabla 1.IV.6

Estado de desarrollo de los procesos industriales de membrana (Scott y Hughes, 1996).

Estado de la tecnología	Tecnología de membranas
Tecnologías maduras	MF, UF, NF, OI, electrodiálisis
Tecnologías en desarrollo	Pervaporación, destilación por membranas, membranas líquidas, electrodiálisis con membranas bipolares, biorreactores de membrana
Poca aplicabilidad industrial	Piezodiálisis, termoósmosis

Las ventajas de estos procesos frente a los procesos clásicos de separación se pueden resumir en las siguientes:

- menores costes de capital y operación que la mayoría de procesos clásicos de separación,
- consumen muy poca energía comparados con otros procesos de separación,
- al no requerir temperaturas extremas no degradan térmicamente las sustancias.
- habilitan separaciones que serían muy dificultosas mediante otros procesos,
- se pueden combinar muy fácilmente con otros procesos,
- elevada capacidad de purificación y factor de recuperación,
- el paso de escala es sencillo en virtud de su naturaleza modular,
- bajos niveles de mantenimiento requeridos.

1.IV.2. Tecnología de membranas gobernadas por la presión

1.IV.2.1. Ósmosis inversa y nanofiltración

1.IV.2.1.1. Nacimiento y desarrollo de la tecnología

Los conceptos de ósmosis y ósmosis inversa se conocen desde hace varios siglos. De hecho, ya a mediados del siglo XVIII el científico francés Nollet llevó a cabo una serie de estudios sobre ósmosis, y otros muchos investigadores profundizaron en este fenómeno durante los dos siglos posteriores (Reid, 1966; Mason, 1991).

Sin embargo, el concepto de ósmosis inversa como operación de separación factible es una tecnología relativamente reciente. De hecho, no fue hasta finales de la década de los cincuenta cuando el trabajo de Reid dio sus frutos, mostrando la capacidad de las membranas de acetato de celulosa para separar sales del agua, aunque los caudales de filtrado obtenidos eran demasiado pequeños para considerarlo todavía un proceso de separación práctico (Reid y Breton, 1959; Ferguson, 1980; Lonsdale, 1982; Applegate, 1984). Posteriormente, a principios de 1960 Loeb y Sourirajan desarrollaron un método para sintetizar membranas asimétricas de acetato de celulosa con una capacidad de rechazo aceptable y unos caudales de filtrado relativamente altos (Loeb y Sourirajan, 1962; Loeb, 1981; Sourirajan y Matsuura, 1985). De este modo, la ósmosis inversa se convirtió en una tecnología no sólo factible sino práctica para las operaciones de separación.

De ahí en adelante, el desarrollo de membranas de nueva generación, como las TFC (membranas compuestas de película delgada, *Thin Film Composite*), ha permitido alcanzar tolerancias a rangos más amplios de pH y temperatura, así como a ambientes químicos más agresivos, alcanzando además unos valores de rechazo y de flujo del filtrado muy elevados, consiguiéndose además fabricar membranas que requieren menores presiones de trabajo. Este rápido avance ha ampliado el campo de aplicación de la NF, así como la OI, que en un principio se ideó para la desalación de aguas salobres y agua de mar.

Actualmente la OI encuentra acomodo entre una gran amplitud de aplicaciones, tales como la producción de agua ultrapura, ablandamiento de aguas de elevada dureza (por ejemplo para calderas de vapor), depuración de aguas residuales de muy diversas procedencias, en la industria agroalimentaria y en otras muchas aplicaciones (Bhattacharyya *et al.*, 1992). El factor potencial para un desarrollo y aplicación tan rápido y amplio de esta tecnología radica en las claras ventajas que atesora en comparación con las tecnologías clásicas de separación, como son la destilación, la extracción, el cambio de ión y la adsorción.

La OI es un proceso de separación gobernado por la presión, por tanto no es necesario el uso de disolventes o adsorbentes cuyo precio es elevado, ni tampoco cambios de fase que consumen una elevada energía. Además, nos permite la separación simultánea de compuestos

tanto orgánicos como inorgánicos, e incluso la separación selectiva de solutos en función de su tamaño o peso molecular (NF). También se puede combinar con otras tecnologías de separación como la pervaporación, MF y UF, dando lugar a procesos de separación híbridos de elevada selectividad y eficiencia (Bhattacharyya *et al.*, 1992).

1.IV.2.1.2. El fenómeno osmótico: ósmosis directa

El fenómeno osmótico se puede observar en dos recipientes que contengan disoluciones acuosas con diferente concentración en un soluto de bajo peso molecular (por ejemplo, una sal). Al conectar ambos recipientes a través de una membrana semipermeable, es decir, permeable al disolvente pero no al soluto, se observa un flujo del disolvente a través de la membrana desde la disolución menos concentrada hasta la más concentrada, tendiendo a diluir ésta última. Este fenómeno, conocido como ósmosis directa, tendrá lugar mientras la diferencia de presión existente entre la disolución de mayor concentración y la de menor concentración sea menor que un cierto valor, denominado presión osmótica, Π ($\Delta P < \Delta \Pi$).

Al alcanzarse dicho valor, relacionado con la diferencia de concentraciones entre ambas fases, se llegará al equilibrio osmótico (González, 1998) y el flujo de disolvente a través de la membrana se detendrá. Esta diferencia de presión de equilibrio es la diferencia de presión osmótica entre ambas fases (ver **Fig. 1.IV.10**).

La condición de equilibrio (González, 1998) se puede expresar desde un punto de vista termodinámico. Según la condición general de equilibrio entre fases, se tendrá para las dos fases 1 y 2:

$$\sum_{F=1,2} \sum_{i=A,S,\dots} \mu_{i,F} \cdot dn_{i,F} = 0$$

El disolvente (A) es el único que sufre transporte apreciable entre las dos fases y por tanto:

$$dn_{A,1} = -dn_{A,2}$$

Se saca como conclusión que la condición de equilibrio físico-químico implica una igualdad de potenciales químicos del disolvente en cada fase:

$$\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$$

El potencial químico de un componente i en una fase F se expresa como:

$$\mu_{i,F} = \mu_{A,1}^0(T, P^0) + R \cdot T \cdot \ln a_{i,F} + v_{i,F}(P_F - P^0)$$

donde:

v_i : volumen molar específico del disolvente, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

R : constante universal de los gases perfectos, $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : temperatura absoluta, K .

$a_{i,F}$: actividad del componente i en la fase F .

Para una misma temperatura en las dos fases, los potenciales químicos del disolvente A en la fase diluida (1) y concentrada (2) son:

$$\mu_{A,1} = \mu_{A,1}^0(T, P^0) + R \cdot T \cdot \ln a_{A,1} + v_{A,1}(P_1 - P^0)$$

$$\mu_{A,2} = \mu_{A,2}^0(T, P^0) + R \cdot T \cdot \ln a_{A,2} + v_{A,2}(P_2 - P^0)$$

Por tratarse del mismo disolvente, los potenciales del componente puro a la presión y temperatura de referencia en cada fase $\mu_{A,1}^0$ y $\mu_{A,2}^0$ son iguales. Por tanto, de la igualdad de potenciales en el equilibrio y considerando que el volumen específico es aproximadamente constante, se deduce:

$$(P_1 - P_2) = -\frac{R \cdot T}{v_A} (\ln a_{A,1} - \ln a_{A,2})$$

Si definimos la presión osmótica en una fase genérica F de la siguiente forma:

$$\pi_F = -\frac{R_U \cdot T}{v_A} \ln a_{A,F}$$

Entonces en el equilibrio la diferencia de presión entre las dos fases estará compensada por una diferencia de presión osmótica:

$$\Delta\pi = \pi_2 - \pi_1 = -\frac{R_U \cdot T}{v_A} (\ln a_{A,1} - \ln a_{A,2})$$

Para disoluciones diluidas los coeficientes de actividad tienden a uno, y si consideramos un único soluto S , se tendrá que:

$$\ln a_{A,F} = \ln(\gamma_{A,F} \cdot x_{A,F}) \approx \ln x_{A,F} \approx \ln(1 - x_{S,F}) \approx -x_{S,F}$$

Además, para una disolución diluida se cumplirá aproximadamente la siguiente expresión:

$$x_{S,F} = \frac{n_{S,F}}{n_{A,F} + n_{S,F}} \approx \frac{n_{S,F}}{n_{A,F}}$$

A partir de las relaciones anteriores puede deducirse que la presión osmótica de la fase F (π_F) puede ser calculada de manera aproximada a partir de la concentración molar de soluto, mediante la ecuación de *Van't Hoff*:

$$\pi_F = c_{S,F} \cdot R \cdot T$$

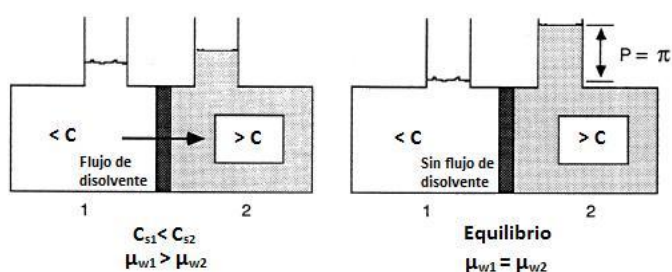


Fig. 1.IV.10. Ilustración del fenómeno de la ósmosis directa (Fariñas Iglesias, 1998).

Para disoluciones de electrolitos, si el electrolito sufre asociación o disociación la ecuación de *Van't Hoff* debe modificarse, multiplicándola por un factor n_i comprendido entre 1 y el número de iones generados. Este factor será más cercano a uno cuanto más diluida sea la disolución.

$$\pi_F = n_i \cdot c_{S,F} \cdot R \cdot T$$

El hecho de que n_i no coincida exactamente con el número de iones es explicado por la teoría de *Debye-Hückel*, según la cual las interacciones electrostáticas reducen el potencial químico de los iones. Sin embargo, para concentraciones diluidas este efecto es despreciable (González, 1998).

1.IV.2.1.3. Concepto de ósmosis inversa

Si se aplica una presión superior a la presión osmótica en el lado de la disolución salina (π_F), se establecerá un flujo de disolvente J_w inverso al anterior, es decir, desde la fase más concentrada hacia la menos concentrada, de manera que si la membrana presenta una baja

permeabilidad hacia el soluto, el disolvente atravesará la membrana prácticamente desprovisto de éste (Fariñas Iglesias, 1998). En la (Fig. 1.IV.11 se ilustra del fenómeno de la ósmosis inversa.

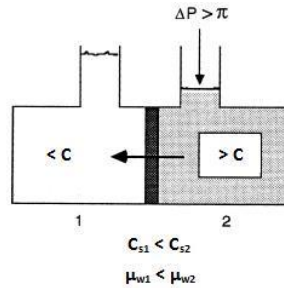


Fig. 1.IV.11. Ilustración del fenómeno de la ósmosis inversa (Fariñas Iglesias, 1998).

1.IV.2.1.4. Tipos de membranas de ósmosis inversa

Ya se ha hablado con anterioridad de los tipos de membranas, en general, en función de su naturaleza química, estructura morfológica y configuración espacial. En la siguiente tabla se resumen los tipos de membranas de ósmosis inversa en base a dichos parámetros.

Tabla 1.IV.7

Clasificación de las membranas de ósmosis inversa (Fariñas Iglesias, 1998).

Parámetros	Tipos
Estructura	Simétricas, asimétricas
Naturaleza	Integrales, compuestas de capa fina (TFC)
Forma	Planas, tubulares, fibra hueca, espiral
Composición química	Orgánicas, inorgánicas
Carga superficial	Neutras, catiónicas, aniónicas
Morfología de la superficie	Lisas, rugosas
Presión de trabajo	Muy baja, baja, media, alta

A continuación, en la **Tabla 1.IV.8** se resume una comparativa entre las características ofrecidas por distintas membranas de ósmosis inversa de naturaleza polimérica. Las de acetato de celulosa fueron las primeras membranas de naturaleza polimérica, que actualmente han caído en desuso debido a su baja tolerancia a valores de pH agresivos y a las temperaturas extremas, y su tendencia a la compactación al someterlas a elevadas presiones de trabajo (Fariñas Iglesias, 1998).

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, en la actualidad se fabrican de otros materiales que ofrecen mejores comportamientos, como son de poliamida, polisulfona, TFC de poliamida/polisulfona, polisulfona sulfonada, poliétersulfona, poliacrilonitrilo, aramida y otros (Fariñas Iglesias, 1998; Scott y Hughes, 1996).

Actualmente están irrumpiendo las de naturaleza inorgánica, que presentan mayor tolerancia a condiciones extremas de temperatura y pH, así como mayor resistencia a la compactación, pero se encuentran limitadas por su tamaño de poro, por lo que actualmente su uso está restringido a aplicaciones de MF y UF, aunque como se indica en apartados anteriores, las publicaciones más recientes apuntan a un uso próximo en procesos de NF y OI (Liangxiong Li *et al.*, 2007a, 2007b, 2008).

Tabla 1.IV.8

Clasificación de las membranas de ósmosis inversa (Fariñas Iglesias, 1998).

Parámetro	Celulósicas	Poliamida lineal	Poliamida entrecruzada	Poliéter-urea
Permeabilidad	Alta	Baja	Alta	Alta
Rechazo Cl ⁻ , %	95,0 - 99,0	96,0 - 99,4	98,2 - 99,4	99,0 - 99,2
Presiones trabajo, bar	16 - 30 - 70	16 - 30 - 85	10 - 20 - 70	16 - 25 - 70
Hidrólisis	Sí	No	No	No
Biodegradabilidad	Sí	No	No	No
pH trabajo	4,5-6,5	4-9	4-11	5-10
Resistencia cloro libre, ppm	< 1	0	1000 ppm.h	0
Resist. oxid. fuertes	Moderada	Mala	Regular	Muy mala
Carga superficie	Neutra	Aniónica	Aniónica	Catiónica
Morfología superficie	Lisa	Lisa	Muy irregular	Irregular
Riesgo ensuciamiento	Bajo	Medio	Alto	Bajo
Compactación a altas P	Alta	Alta	Baja	Baja
T máxima, °C	35	40	45	45

En el siguiente diagrama (**Fig. 1.IV.12**) podemos observar el nivel de rechazo salino ofrecido por distintas membranas comerciales de ósmosis inversa:

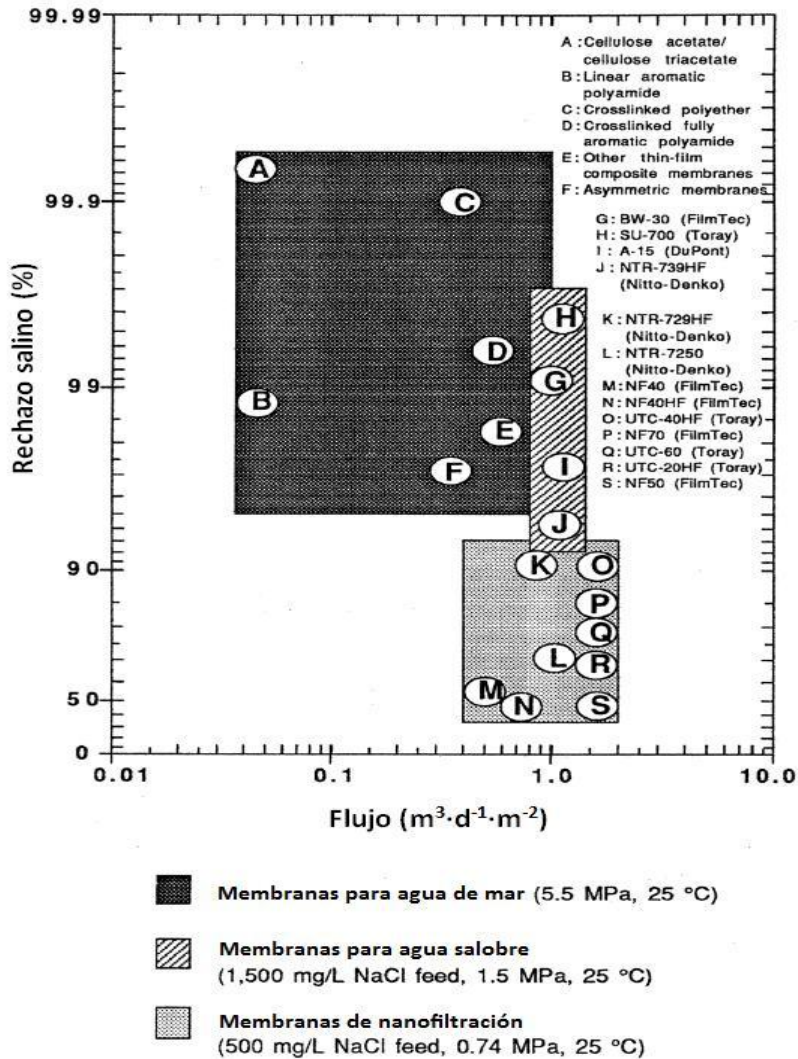


Fig. 1.IV.12. Rechazo salino ofrecido por diversas membranas de OI y NF (Fariñas, 1998).

1.IV.2.1.5. Mecanismo de disolución-difusión y permeabilidad relativa

El mecanismo más ampliamente utilizado para caracterizar el transporte de solvente y soluto a través de las membranas de ósmosis inversa es el *mecanismo de disolución-difusión* (Marinas y Selleck, 1992; Mukherjee y Sengupta, 2006; Wijmans y Baker, 1995), de acuerdo con el cual el proceso de transporte electrolítico a través de la membrana se puede dividir en 3 etapas sucesivas principales (Fig. 1.IV.13):

- 1) *Transporte por convección* de los electrolitos desde la *fase acuosa de alimentación* hacia la *interfase agua – membrana*.
- 2) *Distribución* de los electrolitos en la *capa activa* de la membrana.
- 3) *Transporte por difusión* de los iones a través de la membrana, llegando hacia la fase de permeado.

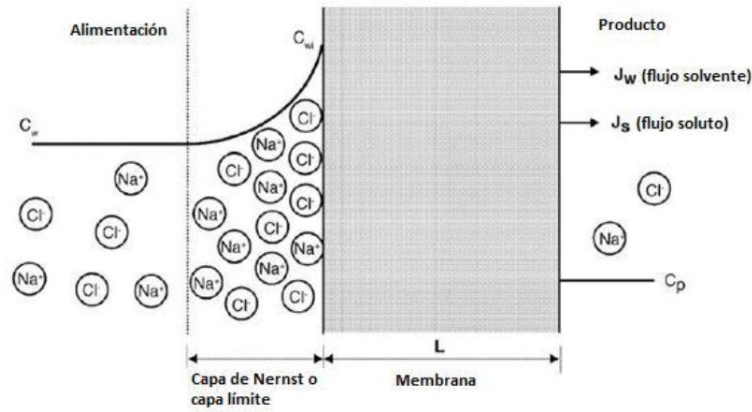


Fig. 1.IV.13. Perfil de concentración iónica a través de una membrana de ósmosis inversa (Mukherjee y Sengupta, 2006).

Es importante destacar que la *constante dieléctrica* del medio (ϵ) disminuye de manera continua desde la región de influencia de la disolución de entrada (I) hasta la capa de polarización (capa de Nernst o capa límite) cercana a la interfase agua-membrana (II) y posteriormente también en la capa activa de la membrana (III).

Como consecuencia de esto, el *radio iónico hidratado* de los cationes y aniones individuales decrece y, por tanto, aumenta la posibilidad de formación de *pares iónicos*.

Desde un punto de vista estrictamente mecanicista, existen dos explicaciones posibles distintas para abordar el fenómeno del transporte de iones a través de las membranas de ósmosis inversa (Mukherjee y Sengupta, 2006) (**Fig. 1.IV.14**):

- Formación de *pares iónicos neutros* en la zona de polarización de la membrana, que posteriormente se distribuirán en la capa activa de la membrana y finalmente la atraviesan por *difusión como pares iónicos*.
- Los iones en su forma individual (no como pares iónicos) se distribuyen en la capa activa de la membrana y posteriormente migran a través de la misma de manera acoplada, es decir, la carga negativa de cada anión queda equilibrada con la carga positiva de su catión acompañante correspondiente.

En ausencia de acoplamiento, el flujo de solvente (J_w) y el flujo de soluto (J_s) se definen como:

$$J_w = K_w(\Delta P - \Delta\pi) \qquad J_s = k_s \cdot \Delta C = J_w \cdot C_p$$

donde K_w es el coeficiente de permeabilidad del agua ($m^3/m^2 \cdot s$), k_s es la constante de permeabilidad del soluto, C_p es la concentración de soluto en el permeado e $\Delta\pi$ es la diferencia

de presión osmótica existente entre las disoluciones de alimentación y permeado a través de la membrana.

Considerando que el cloruro de sodio (NaCl) es el electrolito predominante en la disolución, podemos observar esquemáticamente en la **Fig. 1.IV.14** los mecanismos mencionados.

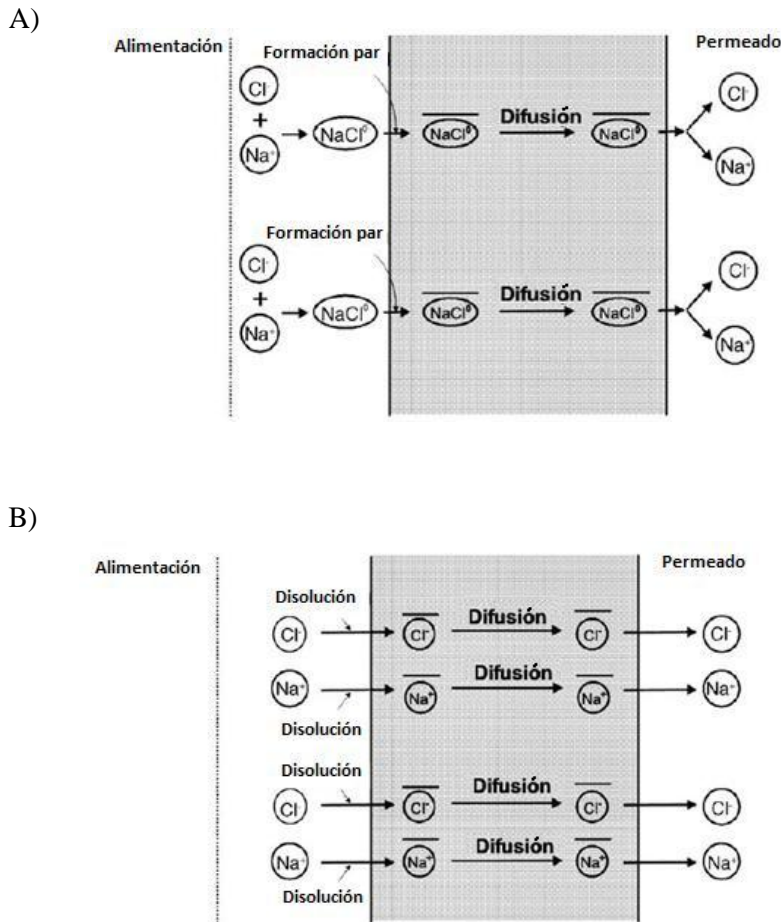


Fig. 1.IV.14. Transporte iónico a través de una membrana de OI: mecanismo del par iónico (panel A) y de iones individuales acoplados (panel B) (Mukherjee y Sengupta, 2006).

Sin embargo, el *modelo de solución-difusión*, junto con la *ecuación de Nernst-Planck*, es incapaz de predecir adecuadamente la permeabilidad relativa de los iones homovalentes en un sistema de filtración por OI o NF.

En base a esto, Mukherjee y Sengupta (2006) llevan a cabo una serie de experimentos conducentes a verificar que la *selectividad iónica* es un parámetro alternativo efectivo para predecir correctamente la permeabilidad a través de las membranas de OI y NF de los iones homovalentes en un sistema multicomponente.

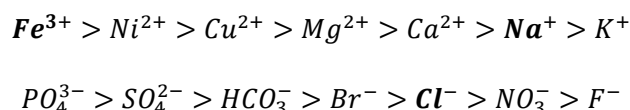
Para dos iones de igual valencia, la *selectividad iónica* está fundamentada en una interacción coulombica, que depende exclusivamente del radio iónico hidratado de dichos iones, del cual dependen a su vez los coeficientes de interdifusión en el transporte de los electrolitos a través de la membrana. Así, cuanto mayor es la selectividad iónica de un ión específico se deberá a un menor radio iónico hidratado, lo cual se traduce en una mayor permeabilidad del ión (Mukherjee y Sengupta, 2006).

La relación entre la *selectividad iónica* y la *permeabilidad relativa de un ión determinado* de una disolución puede entenderse fácilmente con la ayuda de la *ecuación de Einstein-Stokes* (Mukherjee y Sengupta, 2006).

La ventaja de utilizar este parámetro para predecir la permeabilidad relativa de los iones homovalentes en un sistema multicomponente radica en la fiabilidad y facilidad con que puede medirse, ya que la selectividad iónica se puede determinar o bien por (1) cromatografía de ión o bien (2) a través de la técnica de obtención de la isoterma por cargas.

Diversos factores como (i) tipo de membrana, (ii) constante dieléctrica del disolvente y (iii) pH influirán en el flujo de permeabilidad global del solvente y electrolítico, pero la permeabilidad relativa de los iones homovalentes seguirá ajustándose a la secuencia predicha por la selectividad iónica.

En consonancia con lo expuesto, los iones multivalentes de una disolución electrolítica se retienen efectivamente mejor que los monovalentes, siendo su clasificación de mayor a menor coeficiente de rechazo la que se muestra a continuación (Mukherjee y Sengupta, 2006):



Los gases disueltos como amoníaco, dióxido de carbono, dióxido de azufre, oxígeno, cloro y sulfuro de hidrógeno tienen una buena permeabilidad (Mukherjee y Sengupta, 2006; Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006).

El rechazo de los ácidos y las bases débiles es mayor a valores de pH donde están en su forma ionizada.

El rechazo de las moléculas orgánicas neutras aumenta con el peso molecular, compuestos con pesos moleculares por encima de 100 Da presentan valores altos del coeficiente de rechazo. La naturaleza del material de la membrana tendrá una influencia importante en el valor de este parámetro (Rodríguez Fernández-Alba *et al.*, 2006).

1.IV.2.2. Factores que reducen las prestaciones de las membranas

a) Concentración por polarización

Tiene lugar en aquellos procesos de filtración que operan de forma *tangencial*, como es el caso de OI, NF y UF. En una membrana de OI, el solvente (agua) fluye en dos direcciones, como muestra la **Fig. 1.IV.15**: una de ellas sobre la superficie, constituyendo inicialmente la corriente de aporte y posteriormente la de rechazo, y la otra a través de la membrana, dando lugar al flujo de permeado.

A medida que el permeado atraviesa la membrana, las sales disueltas que contenía se quedan en las proximidades de su superficie. El soluto, que no puede atravesar la membrana, debe ser arrastrado por la corriente de rechazo. Ocurre que, como sucede en las paredes de un canal, la velocidad del solvente en las proximidades de la superficie de la membrana es prácticamente nula, por lo que las sales sólo pueden pasar de esta región a la corriente rápida por difusión (en este caso, *retrodifusión*), dando lugar a una zona en la que la concentración de sales es mayor que la del resto de la solución. Esto se denomina *concentración por polarización* y tiene lugar en la *capa límite* de la membrana (Fariñas Iglesias, 1998).

La **Fig. 1.IV.15** representa la situación en la que un componente *i* de la alimentación, que es rechazado por la membrana, se acumula en su superficie, creándose un gradiente de concentración localizado en una película de espesor δ , próximo a la membrana.

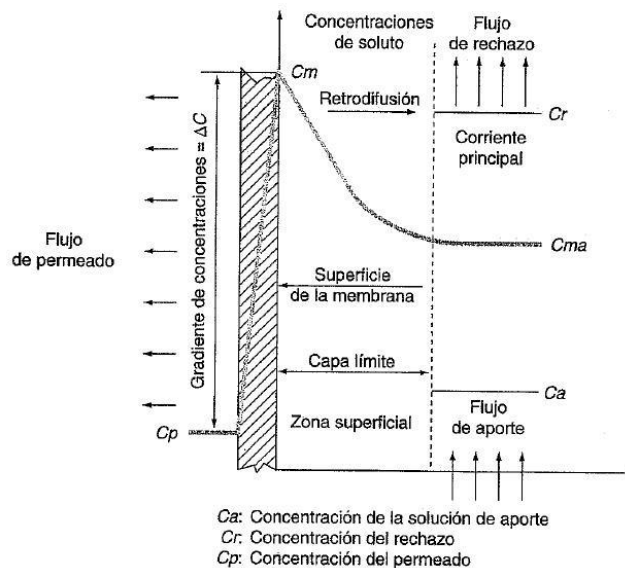


Fig. 1.IV.15. Evolución de la concentración de soluto en función de la distancia a la capa activa (Fariñas Iglesias, 1998).

Las distintas especies que difunden desde la superficie de la membrana hacia la corriente principal lo hacen a diferentes velocidades, que dependerán del tamaño del ión o partícula, de su carga y de su concentración. Los iones monovalentes difunden mucho más rápidamente que los multivalentes.

Se define el *factor de polarización*:

$$\beta = \frac{C_m}{C_{ma}}$$

donde:

C_m = concentración máxima de soluto en la superficie de la membrana.

C_{ma} = concentración media de la solución de aporte.

El flujo retrodifusivo de componente i ($D_i \cdot dC_i/dx$), generado por el gradiente de concentración, se opone al flujo convectivo creado por la diferencia de presión transmembrana, comportándose como una resistencia adicional que contribuye a disminuir el flujo de permeado (Fariñas Iglesias, 1998).

El balance de componente i en el volumen de espesor δ , cuando se llega a un estado estacionario, donde cesa la acumulación de componente i en la superficie de la membrana, daría el siguiente resultado:

$$J_w c_i - J_w c_p + D_i = \frac{dc_i}{dx} = 0$$

Resolviendo para las condiciones límite siguientes:

$$c_i = c_{ima} \rightarrow x = \delta$$

$$c_i = c_{im} \rightarrow x = 0$$

$$J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{c_{im} - c_{ip}}{c_{im} - c_{ip}} \rightarrow J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{c_{im}/c_{ima} - c_{ip}/c_{ima}}{1 - c_{ip}/c_{ima}}$$

Como se desprende de la expresión final de J_w , para unas condiciones de operación dadas: coeficiente de rechazo (R), condiciones fluidodinámicas (δ) y viscosidad, temperatura y naturaleza de la sustancias (factores estos últimos que condicionan D_i).

El máximo flujo de permeado (J_w) se conseguirá cuando c_{im} alcance un valor máximo, que será el de la solubilidad de i en el gel de la película adyacente a la superficie de la membrana.

En estas condiciones, un aumento de la diferencia de presión transmembrana no aumentaría el flujo de permeado (J_w), únicamente aumentaría el espesor de la película, pudiendo llegar a compactarla, lo que disminuiría aún más el flujo de permeado e incluso podría producir un deterioro irreversible en la membrana (*fouling* irreversible).

Una polarización de la concentración elevada produce los siguientes efectos:

- Reduce, a presión constante, el flujo de solvente y por tanto el caudal de permeado, ya que al aumentar la concentración en la superficie aumenta la presión osmótica en el lado de la alimentación, disminuyendo la diferencia de presión efectiva a través de la membrana.
- Si la concentración C_{im} es elevada se favorecerá la difusión del componente i a través de la membrana, aumentando el flujo de soluto a través de la membrana y su concentración en el permeado, al aumentar el gradiente de concentraciones, lo que se traduce en una disminución del coeficiente de rechazo.
- Aumenta el riesgo de precipitación sobre la superficie de la membrana de sales poco solubles, así como de coloides y materia en suspensión.

Conviene, por tanto, limitar la concentración en la capa límite de forma que β no supere el valor de 1,15 (Fariñas Iglesias, 1998).

Esta forma de mal funcionamiento de la membrana depende de las condiciones de operación y no del tiempo de utilización de la membrana.

El factor de polarización β depende de varios parámetros, entre los que cabe enumerar:

- Permeabilidad de la membrana.
- Tipo de flujo (laminar o turbulento).
- Disposición geométrica de las membranas.
- Porcentaje de rechazo de sales de la membrana.
- Naturaleza de las sales rechazadas.

La manera más sencilla de evitar la polarización es aumentando la velocidad de paso de la alimentación, de tal forma que las turbulencias generadas arrastren a las sustancias depositadas en la superficie de la membrana. Otra opción es probar con espaciadores de distinta configuración y tamaño de malla, con el mismo efecto (Fariñas Iglesias, 1998), como se realizará en la parte experimental del presente trabajo.

b) Ensuciamiento (fouling)

Para que el funcionamiento de un sistema de OI y NF sea correcto, es vital que la solución que llegue a la membrana haya sufrido previamente un proceso adecuado de pretratamiento, basado en una floculación, filtración, etc. para minimizar, en la medida que sea posible, la presencia de sustancias que puedan depositarse sobre las membranas o que puedan quedar atrapadas en el interior de los módulos por los sistemas y mallas distribuidores de la solución de aporte.

El ensuciamiento de las membranas se debe a la presencia en la alimentación de sustancias que pueden interactuar con ella, depositándose, adsorbiéndose y/o precipitando en su superficie o penetrando en su interior, en cuyo caso son adsorbidas en las paredes de los poros, reduciendo el diámetro de paso de estos. La consecuencia del ensuciamiento es una disminución del flujo de permeado, debido a una mayor resistencia de la membrana. Un aumento progresivo de la diferencia de presión transmembrana, con el fin de mantener el flujo de permeado, acelerará el proceso de ensuciamiento, pudiendo llegar a una situación irreversible de taponamiento de la membrana, lo que haría necesario su sustitución.

En otras palabras, el ensuciamiento aumenta la polarización de las membranas puesto que los depósitos sobre las mismas retrasan la retrodifusión de las sales hacia la corriente principal, con la consiguiente disminución de la productividad y aumento del paso salino.

Las sustancias atrapadas originan también aumentos localizados de la pérdida de carga, dando lugar a un reparto irregular de los flujos a través de la membrana, lo que motiva que porciones de éstas trabajen con conversiones elevadas mientras otras lo hagan con conversiones más bajas, incluso cuando la conversión global del módulo o del sistema se mantenga constante. Esto acelera notablemente la concentración por polarización y el ensuciamiento en las zonas de la membrana que trabajan con conversiones elevadas.

Cuando el rendimiento de un sistema de membranas desciende por debajo de unos determinados límites, es necesario limpiarlas para restaurar, en la medida que sea factible, sus características primitivas de funcionamiento. Sin embargo, la limpieza no exime de un buen pretratamiento, pues al aumentar la frecuencia de limpiezas se aumenta el deterioro de las membranas y como consecuencia se reduce su vida media, y la discontinuidad que supone las paradas necesarias para llevar a cabo la limpieza o sustitución de las membranas, lo que se traduce en costes de operación.

Esta forma de mal funcionamiento es dependiente del tiempo de trabajo de la membrana. La forma de corregirlo dependerá de las características del ensuciamiento. Así, en el caso de ensuciamiento en la superficie, un cambio en la dirección del flujo, bien en intervalos de tiempo definidos o en forma de pulsos, puede ser suficiente para eliminar el problema. En otras

situaciones como ensuciamiento en el interior de la membrana o deposiciones persistentes en la superficie, será necesario en empleo de productos químicos de limpieza.

La mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen. A veces esto es posible con pequeñas modificaciones en las formas de operar, como optimizar la diferencia de presión de trabajo para retrasar el taponamiento de los poros, operando a presiones menores que las de flujo de permado máximo pero suficientes para que la relación *flujo de permeado-tiempo* de utilización de la membrana sea ventajosa; determinar si los procesos de adsorción son pH dependientes, y si este el caso, optimizar el pH de trabajo; determinar el tipo de pretratamiento que podrían hacerse en la membrana para mejorar su comportamiento frente al ensuciamiento, etc.

También es posible mejorar el comportamiento de las membranas frente al ensuciamiento eligiendo correctamente el tipo y configuración de las mismas (en las membranas con mayor porosidad y mayor diámetro de poro se produce antes la reducción en el flujo de permeado), así como la geometría y tamaño de malla de los espaciadores.

Las fuentes potenciales de ensuciamiento de las membranas pueden ser (i) precipitaciones (*scaling* y formación de óxidos), (ii) depósitos de materia orgánica, sólidos en suspensión y partículas coloidales, y (iii) desarrollo de biopelículas (*biofouling*).

1.IV.3. Tecnología de membranas gobernadas por la presión para la depuración de aguas residuales industriales: efluente oleícola

1.IV.3.1. Procesos de membrana en el tratamiento de efluentes de la industria

Los procesos de membranas gobernados por la presión representan actualmente una de las tecnologías más versátiles y eficientes para el control de la calidad medioambiental, y en particular los procesos de UF, NF y OI han experimentado un aumento de interés muy significativo en el campo del tratamiento de aguas residuales municipales, industriales y derivadas de la agricultura (Almulla *et al.*, 2003; Nicolaisen, 2003). En las últimas décadas, desde el nacimiento de la primera membrana asimétrica de acetato de celulosa de Loeb y Sourirajan allá por el 1960, una plétora de investigaciones sobre mejores materiales, elementos de membrana optimizados y regímenes de operación bien definidos ha impulsado la mejora de las prestaciones de las membranas, no sólo en cuanto a rendimiento en sí sino también en cuanto a la relación eficiencia/coste.

Este desarrollo incipiente de la tecnología de membranas gobernadas por la presión ha posibilitado su inmersión en el campo de la depuración de aguas residuales (Bódalo-Santoyo *et al.*, 2003), habiendo hecho su incursión ya en el tratamiento de aguas residuales de varios

sectores industriales, e.g. el de la pulpa y el papel (Pizzichini *et al.*, 2005), acero inoxidable (J. Lee *et al.*, 2006), generación de energía nuclear (Samodurov *et al.*, 2006), cogeneración de energía (Epimakhov *et al.*, 2004), industria metalúrgica (Feini *et al.*, 2008), industria agroalimentaria (Jaquinta *et al.*, 2009) y otras.

Estos estudios son relevantes, en cuanto a que ponen de relieve la creciente utilización de la tecnología de membranas gobernadas por la presión para la depuración de aguas residuales industriales, y ya que presentan una carga contaminante y/o valores de salinidad análogos a los que se van a estudiar en este trabajo, aunque de naturaleza diversa.

Pizzichini *et al.* (2005) estudian la depuración de las aguas residuales generadas en la industria de producción y reciclado del papel. Estas aguas contienen una carga orgánica contaminante y de sólidos en suspensión muy similar en concentración a la de las aguas residuales del lavado de las aceitunas y del aceite, y unos niveles de conductividad y una concentración de sodio y cloruro muy aproximada a la de las aguas que se obtienen tras de depuración química pseudo-Fenton.

Los autores comprueban el rendimiento ofrecido por la MF, UF y OI en planta piloto. Se prueban membranas poliméricas en espiral de UF, de la casa PerSep, de dos tamaños de corte (tamaño de corte MWCO 500 y 100 kDa), y membranas de OI también poliméricas de configuración en espiral, de la casa Osmonics. Se comprueba además la eficacia de dos tipos distintos de membranas de MF, una de tipo polimérico enrollada en espiral, de la casa *Celgar-Nadir* (MWCO 500 KDa), y otra cerámica, de la casa *Tami* (tamaño de poro 0,14 mm).

De los datos obtenidos concluyen que los mejores resultados para una depuración óptima de estas aguas se alcanzan tras una primera etapa de MF con membranas cerámicas, que ofrecen una reducción de la carga contaminante adecuada (índice “*silt density index*” SDI a la salida menor de 2) y un flujo de salida estable, y finalmente una etapa de OI con membranas poliméricas tipo espiral. La etapa de OI se lleva a cabo a valores medios de presión transmembrana (20 bar).

Este procedimiento al que se llega permite un factor de reutilización de las aguas superior al 80 %, alcanzando un nivel de depuración medio de la carga orgánica contaminante del 97,7% (DQO a la salida menor de 25 mg/L) y una reducción media de la concentración de cloruro y sodio inicial del 98,9 % y 97,3 % respectivamente.

J. Lee *et al.* (2006) estudian la reutilización de las aguas residuales generadas en la industria de producción de acero inoxidable. Estas aguas residuales presentan una carga orgánica contaminante baja, pero elevadas concentraciones de iones monovalentes y divalentes disueltos.

Para la eliminación de los mismos, evalúan el rendimiento de una etapa de OI con membranas comerciales de poliamida de la casa *Osmonics*, y también prueban como alternativa la NF, que ofrece mayores flujos de permeado, aunque los niveles de rechazo salino alcanzables son menores. Se realizan experimentos con membranas configuradas en espiral y planas. El rechazo salino alcanzado por la NF se muestra insuficiente. Se llega a la conclusión de que con una etapa previa de MF (membranas de poliacrilonitrilo de la casa *Toray*, tamaño de poro 0,1 μm) y una posterior etapa de OI con membranas en espiral, se consigue una eliminación de los iones monovalentes y divalentes disueltos superior al 95 %.

En una línea similar, Liu Feini *et al.* (2008) llevan a cabo un estudio sobre depuración de aguas residuales generadas en la industria metalúrgica. Estas aguas contienen una carga orgánica contaminante similar en cuanto a concentración a la de las aguas residuales del lavado de las aceitunas y del aceite a la salida de las etapas de oxidación pseudo-Fenton y filtración, además de iones monovalentes y divalentes disueltos, y metales tóxicos que se desean eliminar de las mismas para la reutilización de estas aguas.

Realizan pruebas de OI y NF, y evalúan comparativamente el rendimiento en cuanto a flujo de permeado, rechazo salino y rechazo iónico en función de la presión de operación. Concluyen que la OI, llevada a cabo con membranas compuestas de película delgada (TFC) de poliamida aromática de la casa *Filmtec*, permite una disminución media de la carga orgánica de estas aguas hasta alcanzar valores de DQO por debajo de 10 mg/L, y un rechazo de iones metálicos superior al 95 %. Por otro lado, la alternativa de una NF ofrece una disminución media de la carga orgánica menor, hasta valores de DQO por debajo de 35 mg/L, y un rechazo de iones metálicos del 78,9 %, ofreciendo en todos los casos un mayor flujo de permeado.

En la misma línea, Kunst *et al.* (2008) estudian la efectividad de los procesos de NF y OI aplicados a la depuración de aguas residuales y aguas con contenidos diversos de contaminantes. Evalúan su efectividad y proponen mecanismos que nos puedan predecir el comportamiento de los mismos, en cuanto a porcentaje de rechazo y flujo de permeado.

Del mismo modo, Peng y Escobar (2003) evalúan la capacidad de dos membranas de NF, la primera de tipo TFC de poliamida y la segunda de poliétersulfona, y una de OI, de poliamida aromática, aplicados a la eliminación de materia orgánica e iones monovalentes y divalentes de las aguas, así como la pérdida de flujo debido a las distintas formas posibles de ensuciamiento que pueden sufrir las membranas: ensuciamiento por precipitación de sales, por formación de biopelículas y/o por colmatación debido a la materia orgánica presente.

Samadurov *et al.* (2006) realizan un estudio sobre depuración de aguas residuales procedentes de una planta de cogeneración de energía en Moscú. Evalúan el rendimiento de un sistema de OI, llegando a resultados satisfactorios para su reutilización en el proceso.

Además, comparan la depuración mediante OI con una eventual depuración mediante columnas de intercambio iónico, concluyendo que esta última opción es la menos económica de las dos. Asimismo, ponen de manifiesto que los datos experimentales y los obtenidos durante la operación en planta difieren ligeramente.

Epimakhov *et al.* (2004) investigan la depuración de las aguas residuales producidas en la industria de la energía nuclear, para su reutilización tanto como refrigerante como para usarla en el propio proceso. Éstas proceden, en su origen, de agua del mar del Golfo de Finlandia y agua fresca de grifo de elevada dureza, que una vez desionizadas son usadas en el proceso y en la refrigeración de diferentes etapas de éste. Por tanto, estas aguas residuales contendrán, debido a su procedencia en origen, una alta concentración salina, además de una serie de contaminantes que proceden de posibles fugas de efluentes que se puede producir durante el proceso.

El sistema de depuración propuesto para estas aguas consta de cuatro etapas consecutivas: MF, UF, OI y finalmente intercambio iónico. Después de las tres primeras etapas, los sólidos en suspensión han sido completamente eliminados del agua y se obtiene un permeado con una concentración salina muy baja y una carga orgánica reducida en más de un 97 % respecto de la inicial.

La etapa final de intercambio iónico tiene la finalidad de eliminar la concentración residual de radionucleidos y metales pesados que pudieran quedar en el agua tras las tres primeras etapas.

1.IV.3.2. Procesos de membrana aplicados al tratamiento del efluente oleícola: primeros pasos

En particular, el número de estudios sobre el tratamiento del efluente oleícola por medio de la tecnología de membranas es limitado (ver **Tabla 1.IV.9**), y las publicaciones en la literatura científica escasas, más aún respecto del tratamiento del efluente oleícola del sistema de dos fases en comparación con el del sistema de tres fases.

Uno de los primeros estudios de investigación abordando la depuración del efluente oleícola (OMW) a través de procesos de membrana fue conducido por Pompei y Codovilli (1974), quienes evaluaron la depuración del agua residual de vegetación proveniente de las centrífugas de un sistema de extracción tres fases (OVW-3), por medio de OI. Los resultados mostraron una alta reducción de la DQO.

En años sucesivos, Carrieri (1978) aplicó la UF de OVW-3 con membranas de acetato de celulosa de diferentes porosidades, acoplada a otros métodos de depuración como la depuración biológica, OI y destilación. Actualmente, como ya se ha dicho, las membranas de acetato de celulosa no tienen aplicación en la industria.

Más tarde, Canepa *et al.* (1988) realizan un estudio sobre el tratamiento del efluente oleícola (OMW) basado en un proceso combinado de membranas y adsorción a escala planta piloto, para su reciclado y reutilización como agua de riego. Tomaron muestras de procesos de extracción de aceite de oliva en discontinuo y en continuo (3 fases), con una DQO media igual a 90 g O₂/L. El tratamiento en resumen comprendía UF con membranas de polisulfona, después de lo cual el permeado de la UF se trató con polímeros de adsorción y un tratamiento ulterior del eluyente de las resinas con membranas de OI de polipiperazina-amida.

La unidad piloto de UF consistía en cuatro módulos múltiples en serie, conteniendo 3 membranas tubulares cada uno - 2 m² de área de filtración total - cada módulo trabajando a 102 kPa y 20 °C. Se observó un rápido descenso del flujo de permeado de la UF, con un plateau después de unas 20 horas de trabajo. Por lo tanto, se hizo necesario un ciclo diario de limpieza de las membranas para obtener el mejor rendimiento de la planta de UF. Se alcanzaron niveles de reducción de DQO de hasta el 63 % y un factor de reducción de volumen final (FRV) de 11. El permeado de la UF fue posteriormente dirigido a una columna de lecho de resinas, con un flujo de 250 L/h. El lecho de resinas mostró un buen rendimiento en cuanto a retención de polifenoles, que según los autores podrían ser utilizados subsecuentemente para fines alimentarios y farmacéuticos, y la saturación del mismo no se alcanzó hasta aproximadamente los 3.000 L.

Finalmente, el eluyente del lecho de resinas fue llevado a un sistema de dos membranas espirales de OI en serie, trabajando a 20 °C y 40 MPa. La pérdida de flujo, debido al fouling sobre las membranas de OI, empezó a ser relevante a partir de las 30 horas de trabajo. Por lo tanto, también en este caso fue preciso un ciclo diario de limpieza de las membranas de OI para obtener el mejor rendimiento en cuanto a flujo de permeado total. Los resultados arrojaron una reducción de hasta un 93 % de la DQO y 99 % de sólidos en suspensión totales, con un FRV en torno a 6.

En conclusión, la reducción total de la DQO del proceso global alcanzó valores de hasta el 99 %. Los autores propusieron, además, el uso de las corrientes de desecho del retenido de la UF y del concentrado de la OI para extracción de aceite, producción de furfural o combustión para recuperación de energía. Asimismo, evaluaron en rendimiento económico del escalado industrial. Sin embargo, el hecho de que se evidenciara una pérdida de flujo del 80 % tras 20 horas de UF y del 70% tras 15 horas de OI constituyó un hándicap capital, a pesar de los satisfactorios flujos de permeado obtenidos inicialmente.

Borsani y Ferrando (1996) propusieron un método para la purificación de agua residual de vegetación (OVW) proveniente de procesos en discontinuo o continuo (3 fases) de extracción de aceite de oliva (valores medios de DBO₅: 18 g O₂/L y DQO: 70 g O₂/L). El proceso de

depuración se llevó a cabo en una planta de tratamiento de aguas residuales y consistía en (i) eliminación de aceite y sólidos en suspensión, (ii) UF tangencial con membranas de polisulfona, y (iii) finalmente un tratamiento biológico de doble etapa de la fracción de permeado del proceso de UF.

Los autores estudiaron el tipo y cantidad de polielectrolito óptimos para conseguir la mejor sedimentación de sólidos en suspensión posible, además de la correcta cantidad de sosa cáustica necesaria para neutralizar la acidez del agua residual de vegetación (OVW), teniendo asimismo en cuenta la creación de las mejores condiciones para la acción del polielectrolito y la ulterior etapa de UF. La etapa de UF se llevó a cabo a 30°C y 10 bar, y consistió en 220 módulos subdivididos en 3 baterías, cada módulo compuesto de 18 membranas tipo tubular (tamaño de corte molecular, en inglés *molecular weight cut-off*, MWCO = 30 kDa), resultando en una superficie total de filtración de 2 m².

Con antelación a la alimentación a la etapa de oxidación del post-tratamiento biológico, la concentración de contaminantes en el permeado del proceso de UF fue un 50 % menor que los valores del agua residual de partida. A continuación, el permeado de la UF fue mezclado con otras aguas residuales de origen industrial en un ratio 1:16 (valores medios de DBO₅: 250 mg O₂/L y DQO: 450 mg O₂/L) para su tratamiento en la planta biológica. Hasta este punto del proceso, se alcanzaron valores de eliminación de la DBO₅ y la DQO de alrededor del 65-70%. Finalmente, tras la segunda etapa del tratamiento biológico, los valores de DBO₅ y DQO del agua a la salida de la planta cumplía siempre con los estándares limitados en Italia para la descarga en aguas superficiales (DBO₅: 40 mg O₂/L, DQO: 160 mg O₂/L), con una media diaria de efluente tratado (OVW) de 150 m³/d.

Turano *et al.* (2002) introdujeron una nueva aproximación a la depuración del efluente oleícola (OMW), consistente en una etapa preliminar de centrifugación para la eliminación de los sólidos en suspensión, seguida de una fase de separación selectiva llevada a cabo por UF del sobrenadante de la etapa de centrifugación, a escala laboratorio con membranas planas (módulo de membrana de polisulfona, MWCO 17 kDa, modelo MPPS U002 suministrado por Separem, Biella - Italia).

De acuerdo con lo expresado por los autores, se eligió la centrifugación sobre otras técnicas de pretratamiento en virtud de su simplicidad y la posibilidad de operar de manera exclusivamente mecánica (sin cambios químicos de ningún tipo). Además, indican que su disponibilidad en el ciclo de producción del aceite de oliva puede suponer una ventaja económica.

Los autores, asimismo, completaron una caracterización reológica preliminar del efluente y analizaron la eficiencia del flujo de permeado mediante el modelo de formación de

torta (modelo “*cake-filtration*”), en función de diversos parámetros de operación tales como la importancia del pretratamiento, los efectos de la turbulencia localizada promovida por la geometría del módulo de UF, así como el impacto de las principales variables de operación, i.e. velocidad tangencial y presión (0,5 - 3 bar), a una temperatura fijada en 30 °C.

Al final de cada experimento, se realizaron ciclos combinados de limpieza alcalina (Henkel, P3 Ultrasil 91) y ácida (Henkel, P3 Ultrasil 75) sobre la membrana, severamente colmatada por compuestos orgánicos y minerales presentes en el efluente (OMW). Mediante dicho protocolo de limpieza, se consiguió recuperar alrededor del 83 % de la permeabilidad inicial de la membrana tras el proceso de UF del efluente pretratado por centrifugación, mientras que sólo se alcanzó una recuperación de la misma del 37 % cuando se realizó la UF del efluente sin pretratar.

El pretratamiento, además, aseguró un alto flujo de permeado estacionario y una menor reducción del flujo de permeado hasta su valor final, posibilitando trabajar en por períodos de tiempo más prolongados y disminuyendo las paradas para los enjuagues y limpiezas. Los valores en el estado estacionario del flujo de permeado del proceso de UF del efluente pretratado por centrifugación se mostraron 13 veces superiores respecto de los valores obtenidos con el efluente sin pretratar.

Como resultados finales, se alcanzó hasta un 55 % de reducción de la DQO tras la centrifugación, así como una reducción significativa, al final de todo el tratamiento, de sólidos en suspensión y cenizas entorno al 80 %, y del 90 % de la DQO.

Sin embargo, el fouling o ensuciamiento/colmatación de la membrana todavía siguió siendo un problema severo aún tras el pretratamiento, haciéndose patente no sólo en base a la pérdida de flujo de permeado sino también por la reducción de la eficiencia del proceso de UF en estado estacionario a mayores presiones, debido al aumento de la resistencia al transporte. Los autores atribuyeron el *fouling* a la fase oleosa del efluente, favorecedora de la aglomeración de macromoléculas (sólidos en suspensión, cenizas, partículas orgánicas, etc.) Estas partículas, a su vez, tienden a bloquear los poros de la membrana causando una pérdida de flujo de permeado muy profunda cuando no se lleva a cabo el pretratamiento (de más del 95 % tras los primeros 5 minutos), y un descenso un poco menos pronunciado (del 70-80 % tras 30 minutos de operación) cuando una gran parte de los sólidos en suspensión han sido removidos por la centrifugación. Es más, incluso en este caso un 17 % de la permeabilidad de la membrana virgen no pudo ser recuperada incluso tras la limpieza, debido a un ensuciamiento (*fouling*) irreversible de la misma.

Estos hechos ponen de relieve la importancia clave de los pretratamientos focalizados y económicamente eficientes para la gestión integral por procesos de membrana. La mitigación

del fouling constituye un de los principales retos de la tecnología de membranas aún en la actualidad, puesto que conlleva incrementos significativos de los costes de operación y energía, y obliga a frecuentes paradas para limpiezas químicas de las membranas, por tanto también dispara al consumo de agentes de limpieza, con todo lo que esto conlleva. Además, el *fouling* irreversible resulta en un acorte abrupto e irremediable de la vida útil de las membranas.

La presencia de partículas disueltas y en suspensión de naturaleza orgánica, tales como polisacáridos y proteínas, constituyen asimismo un caldo de cultivo potencial para la actividad microbiológica y puede potencia la aparición de biopelículas (biofouling). Adicionalmente, las partículas coloidales y sales poco solubles pueden causar también acumulación de materia insoluble, bloqueo y taponamiento de poros, formación de precipitados así como de torta favorecida por la potenciación de la concentración por polarización.

1.IV.3.3. Pretratamiento focalizado del efluente oleícola y flujo sostenible de las membranas

Como decíamos, aún hoy día resulta muy complicado predecir los fenómenos de fouling de las membranas, encontrados en la mayoría de instalaciones de membranas a nivel industrial. En relación a esto, Field *et al.* (1995) acuñaron los conceptos de flujo crítico (J_c), sostenible (en inglés, threshold flux, J_{th}) y rentable para los procesos de MF, que fueron extendidos subsecuentemente a los procesos de UF y NF (Field y Pierce, 2011). El concepto de *flujo sostenible* hace referencia al máximo flujo de permeado obtenido de una membrana, que da lugar a un desarrollo del fouling lento y constante. Por encima de este valor, la velocidad de desarrollo del fouling de la membrana se incrementa notablemente.

El concepto de flujo sostenible es por tanto clave para la inhibición y el control del fouling en los procesos de separación por membranas. El problema reside en el hecho de que los valores de flujo sostenible no pueden ser predichos teóricamente, sino que deben ser medidos experimentalmente, y dependen de factores hidrodinámicos, de la naturaleza química y morfología estructural y configuración espacial de la membrana, así como de la concentración y naturaleza de los solutos del influente, entre otros. En muchos trabajos de investigación se ha señalado la importancia del pretratamiento del influente como esencial en las estrategias de control e inhibición del fouling, pero hay que subrayar además la relevancia de un pretratamiento focalizado al tipo de influente y membrana. Así, los procesos de pretratamiento apropiados pueden incrementar los valores del flujo sostenible, mientras que los inapropiados pueden no hacerlo o incluso, en el peor de los casos, reducirlos apreciablemente.

En esta línea, Stoller y Chianese (2006 y 2007) condujeron una serie de investigaciones sobre la depuración de las aguas de lavado de las aceitunas (OWW). Con el objetivo de cumplir con los estándares de descarga en las redes municipales, el tratamiento propuesto consistía en

dos etapas consecutivas: (i) pretratamiento del efluente seguido de (ii) separación por membranas (compuestas de capa delgada *TFC* en espiral, de la casa Osmonics) a escala piloto, en discontinuo.

El proceso de tratamiento por membranas en discontinuo comprendía una etapa de UF seguida de NF en serie, tras un pretratamiento consistente en bien coagulación-floculación - utilizando como coagulante sulfato de aluminio (AS) o hidróxido de aluminio (AH) - o digestión biológica aerobia por medio de hongos en un reactor biológico de lecho inmovilizado.

Los autores intentan predecir la optimización el flujo de permeado sostenible por medio de la teoría del flujo crítico, con el fin de minimizar el fouling. Reportan que ambos pretratamientos tienen un rendimiento similar en cuanto a la reducción de los niveles de DQO y DBO₅, si bien subrayan el incremento en hasta un 40 % del valor del flujo crítico en ambas membranas tras la el tratamiento consistente en la floculación con AS.

Complementariamente, Stoller y Bravi (2010) estudiaron la relación entre la distribución del tamaño de partículas y los valores de flujo crítico inducida tras la aplicación de diferentes pretratamientos a agua residual de vegetación (OVW) proveniente de un sistema de extracción de tres fases.

Aparte de los pretratamientos previamente testados, los autores evaluaron también la eficiencia, en la reducción de la materia orgánica del efluente oleícola, de la fotocatalisis heterogénea (FC) con catalizador de dióxido de titanio en polvo nanométrico (en fase anatasa) bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV). El estudio se realizó también a escala planta piloto, en modo por cargas. Primariamente, el efluente (OVW) se sometió a filtración a través de una malla de 50 - 75 μm , y posteriormente se compararon los resultados del rendimiento de los pretratamientos así como sus efectos sobre los valores del flujo crítico ulteriormente promovidos en las membranas de MF, UF, NF y finalmente una etapa de OI, cada una con un factor de recuperación en torno al 90 %, operando en serie en modo discontinuo.

Los autores notaron que los pretratamientos estudiados promovían diversa alteración de la distribución de tamaño de partículas en el mismo efluente (OVW), principalmente debido a una diferente degradación de la materia orgánica, y concluyeron que este hecho influía considerablemente en el valor del flujo crítico y por tanto en la productividad de los procesos de membrana.

Alrededor de dos tercios de la materia orgánica fueron eliminados tras la coagulación-floculación con uno u otro coagulante (tiempo de residencia 72 horas, ambos). Es más, con ambos coagulantes se obtuvo una reducción significativa del contenido polifenólico así como del residuo seco. No obstante, el proceso de separación tras el pretratamiento del efluente con el coagulante AH se interrumpió en la etapa de UF, puesto que no se observaron valores de flujo

de permeado satisfactorios, debido al tamaño similar de los agregados formados respecto del tamaño medio de los poros de la membrana de UF, lo cual dio lugar a una rápida aparición y desarrollo de fouling en la misma.

Ése no fue el caso del tratamiento del efluente con el floculante AS, que permitió altos valores de flujo de permeado y derivó en menor fouling. De manera análoga al pretratamiento con AH ocurrió tras la biodigestión, presumiblemente debido al hecho de que la biomasa residual pudo dar lugar a partículas de dimensiones próximas al tamaño de poro medio de la membrana de MF, siendo por tanto descartada a pesar de una reducción de DQO del mismo orden que la observada tras la floculación, si bien con muchos mayores tiempos de residencia que ésta (tiempo de residencia de la biodigestión = 7 días). Se evaluó asimismo la digestión aerobia acoplada tras la floculación con AS (BIO + AS), pero la eliminación de DQO, si bien mayor, no fue suficiente para compensar la pérdida de flujo crítico de permeado debido a partículas bloqueadoras de poros.

Finalmente, constataron que la fotocatalisis heterogénea UV/TiO₂ dio como resultado la más alta reducción de los niveles de DQO en el menor tiempo de residencia (24 h). Además, estos resultados fueron obtenidos para el efluente más contaminado, y si bien el promedio de los mismos fue menor comparado con el pretratamiento de floculación con AS, se mostraron más estables respecto al factor de recuperación (Y). En resumidas cuentas, todos los pretratamientos testados con éxito hasta la etapa de OI dieron como resultado valores del factor de recuperación de volumen de permeado entorno al 62 % del stock inicial (DQO = 5 g O₂/L), con un valor de DQO igual a 456 mg/L, 242 mg/L y 385 mg/L para AS, BIO+AS y FC, respectivamente.

En conclusión, los autores remarcaron una relación no lineal entre los valores de flujo crítico de las membranas y la densidad de partículas bloqueadoras de los poros de éstas. En detalle, el mejor rendimiento fue ofrecido por la coagulación con AS (mayores flujos críticos en todas las membranas, reducción de DQO global de hasta el 99,2 %).

La fotocatalisis heterogénea UV/TiO₂ también mostró un comportamiento eficiente, asegurando valores de flujo crítico considerables en todas las etapas de membrana excluyendo la OI, con una reducción de la DQO de hasta un 99,4 %. El pretratamiento biológico fue sugerido sólo en combinación con la coagulación (valores de flujo crítico de permeado medios-altos en todas las membranas, reducción de DQO global igual al 98,6 %), puesto que sin coagulación y eliminación de los bioflóculos no parece posible evitar el taponamiento de los poros de la membrana de MF.

En resumen, Stoller (2009, 2011) hace hincapié en la importancia clave del pretratamiento, y resalta que la reducción de la concentración de contaminantes del influente, e.g. el valor de la DQO, no garantiza necesariamente una mayor adecuación del proceso de

pretratamiento en cuestión. El hecho de que el pretratamiento consiga alterar la distribución de tamaño de partículas de dichos solutos (d_p) a valores distantes del tamaño medio de los poros de la membrana (D_p) tiene una importancia clave en la ulterior intensificación de los valores de flujo sostenible de permeado de las membranas.

Siguiendo el hilo del concepto de la relevancia del pretratamiento focalizado para la gestión del efluente oleícola (OMW) por procesos de membrana, Akdemir y Ozer (2009) realizaron un estudio sobre UF tangencial del agua residual de la industria oleícola (OMW) (DQO: 84 g O₂/L; COT: 35 g O₂/L; sólidos en suspensión: 11 g/L; compuestos grasos y lípidos: 25 g/L; y pH: 4,8). Los autores compararon el rendimiento de dos membranas diferentes de UF poliméricas (Osmonics, una de difluoruro de polivinilideno con un MWCO de 30 kDa, y otra ultrafilílica con un MWCO de 100 kDa), con la finalidad de satisfacer los estándares de descarga del efluente en el alcantarillado municipal.

De modo previo a la etapa de UF con membranas planas, se aplicaron a las muestras pretratamientos físicos y químicos consistentes en ajuste de pH y filtración por cartuchos. En detalle, el pretratamiento consistió en un primer ajuste a pH ácido (pH = 2) y posterior filtración por cartuchos (20 µm), y finalmente ajuste alcalino (pH = 6) y de nuevo filtración por cartuchos (20 µm), consiguiendo hasta un 63 % de eliminación de DQO.

Se examinaron los efectos de los principales parámetros de operación (presión transmembrana, caudal de alimentación y pH) y el tipo de membrana en el flujo de permeado y fouling de la misma, así como los coeficientes de rechazo de DQO y COT experimentales. Finalmente, los valores finales medidos de DQO, TOC, sólidos en suspensión y aceite en el efluente de la membrana fueron 6,4 g O₂/L, 2,5 g/L, 320 mg/L y 270 mg/L, respectivamente, correspondientes a ratios de rechazo de 92,3%, 92,7%, 97,1% y 98,9%, respectivamente.

Aunque los estándares perseguidos no fueron alcanzados, la etapa de pretratamiento debe ser señalada como novedosa y simple, efectiva desde el punto de vista del abatimiento de los compuestos orgánicos conseguido previo a la etapa de UF.

Sin embargo, a pesar de la considerable reducción de la DQO promovida por el pretratamiento, éste no aseguró posteriormente valores altos de flujo sostenible en la etapa de UF, ya que si bien el mayor flujo de permeado (25,9 L/hm²) fue obtenido con la membrana de 100 kDa bajo condiciones de operación iguales a 200 L/h de caudal de entrada y 4 bar de presión operativa, se reportó la presión de 1 bar como la más segura desde el punto de vista de la inhibición de los problemas de fouling. No obstante, deberían ser consideradas futuras investigaciones en relación al pretratamiento propuesto.

1.IV.3.4. *Compensación de los costes de tratamiento: recuperación de compuestos de alto valor añadido*

Algunos autores han intentado extraer polifenoles, azúcares y otros compuestos de valor añadido de las aguas residuales de la industria oleícola (OMW) por concentración por medio de procesos de membrana. Sin embargo, en todos estos estudios se puede observar que el fouling de éstas juega un papel importante.

Canepa *et al.* (1988) ya propusieron esta posibilidad. Más tarde, Turano *et al.* (2002) reportaron la separación total de compuestos grasos, rechazadas completamente por la membrana (UF), de sales, azúcares y polifenoles, contenidos en la corriente de permeado. No obstante, a pesar de la relevante reducción de la DQO, la concentración de materia orgánica en el permeado todavía era elevada, conteniendo polifenoles en un rango de 0,2 a 0,3 g/L, dependiendo de la concentración de los mismos en la alimentación, azúcares entre 2 y 12 g/L y sales minerales entre 3 y 8 g/L. Sugirieron, asimismo, la conversión de los polifenoles obtenidos o bien por medio de enzimas (tirosinasa, polifenoloxidasas, peroxidasas, etc.) inmovilizadas en un bioreactor de membrana (Calabrò *et al.*, 2002; Durán y Esposito, 2000; Edwards *et al.*, 1999), por tanto reduciendo la carga orgánica en el permeado, o bien recuperarlos en virtud de su elevado poder antioxidante y de captación de radicales libres (Dreosti, 2000; Rice-Evans *et al.*, 1996).

En una línea similar, Paraskeva *et al.* (2007) investigan el tratamiento y fraccionamiento completo del efluente oleícola (OMW) proveniente de un decánter de 3 fases de un almazara de Grecia, usando para ello una combinación de diferentes procesos de membrana. Los autores testaron una UF seguida de NF y/o OI en modo discontinuo, manteniendo constante la composición inicial del efluente de partida.

Previa a la etapa de UF, se llevó a cabo una filtración por medio de filtros de polipropileno de 80 µm para reducir la concentración de sólidos en suspensión. La membrana de UF seleccionada era de material cerámico (zirconio, tamaño medio de poro 100 nm) en configuración multicanal. El ratio de recuperación se fijó entre un 80-90% del volumen inicial de efluente (OMW), operando a temperaturas entre 15-35°C y presión transmembrana (P_{TM}) entre 1,0 y 2,25 bar. La UF consiguió la separación completa de los constituyentes de alto peso molecular, incluyendo sólidos en suspensión, así como la condensación de lípidos y componentes grasos (hasta un 90 %), y una gran cantidad de compuestos fenólicos (~50%).

Se emplearon membranas poliméricas en configuración espiral para el proceso de NF (200 Da MWCO) así como de OI (100 Da MWCO) subsiguientes, con el fin de tratar ulteriormente el permeado de la etapa de UF. En los tests de NF, la temperatura se mantuvo constante e igual a 20 °C, y la presión transmembrana óptima resultó ser igual a 20 bar, posibilitando flujos de permeado satisfactorios, entre 100-120 L/h. Tras la etapa de NF, la

reducción de la concentración de fenoles excedió el 95 % del valor inicial, pero se alcanzaron incluso mayores rechazos tras la etapa final de OI después de la mencionada de NF, asegurando una reducción muy significativa de los valores de electroconductividad, salinidad y turbidez en el permeado, así como un flujo del mismo en torno a 30 L/h. El mejor rendimiento se halló a 35 °C y P_{TM} de 40 bar, lo que permitió alcanzar valores de turbidez en el permeado de 14 NTU y una disminución de hasta un 98,95% de la conductividad inicial, con un factor de recuperación entre 75-80% del volumen inicial de efluente.

Finalmente, afirmaron que la composición del efluente post-tratamiento no sólo era adecuada para su disposición en receptores acuáticos o para fines de regadío, sino que además su fracción inorgánica (N, P, Mg, K, trazas de metal) y orgánica (carbohidratos, compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos, polialcoholes) podrían ser utilizadas como nutrientes para plantas quizás en combinación con otros fertilizantes orgánicos o inorgánicos tales como estiércol o lodos de tratamientos biológicos de otros tipos de desechos (Bais *et al.*, 2002; Georgakakis, 1989; Harvey *et al.*, 2002), mientras que los polifenoles y grasas podrían ser separados, como se ha descrito anteriormente, debido a sus propiedades fitotóxicas (Capasso *et al.*, 1995; García *et al.*, 2000). No obstante, los autores no reportan datos sobre la pérdida de flujo de permeado en función de las condiciones de operación, ni tampoco aportan discusión sobre el fouling de las membranas.

En la misma dirección, otros investigadores (García-Castello *et al.*, 2010; Russo 2007) han apuntado el potencial de los procesos integrados de membrana para la recuperación de polifenoles y otros compuestos orgánicos de valor añadido presentes en el efluente oleícola, en particular en el agua de vegetación (OVW, a la salida de la centrífuga).

Asimismo, Russo (2007) estudió el tratamiento del agua de vegetación de un proceso de extracción de tres fases, mediante una etapa de MF preliminar seguida de una doble etapa de UF (membrana de UF 6 kDa seguida de 1 kDa) y purificación final por OI. Las máximas productividades junto al menor fouling fueron 50 L/hm² con un FRV igual a 3 para la membrana cerámica de MF, mientras que para la UF con membranas poliméricas del permeado de la etapa de MF estos valores se encontraron entre 10-15 L/hm², y hasta 35 L/hm² para la UF con membranas cerámicas de 1 kDa del permeado de la UF con membranas poliméricas. Finalmente, se obtuvieron entre 20-25 L/hm² de permeado con la membrana de OI. El autor reportó además la presencia de una alta concentración de polifenoles de bajo peso molecular (LMW), 349 ppm respecto de un valor inicial de 55 ppm en el efluente de partida, en el permeado de la MF, 76 % de los cuales correspondían a hidroxitirosol. Finalmente, el retenido de la etapa de OI estaba enriquecido en polifenoles de bajo peso molecular purificados, que los autores propusieron para industrias cosméticas, farmacéuticas y agroalimentarias, mientras que los retenidos de los procesos de MF y UF fueron sugeridos como fertilizantes o binen para producción de biogás en reactores anaeróbicos.

García-Castello *et al.* (2010) propusieron un método de tratamiento que comprendía MF y NF en serie y finalmente destilación a vacío por membranas (DVM) o destilación osmótica (DO). El proceso de MF aseguró hasta un 91 % y 26 % de reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica (COT), respectivamente, así como una recuperación, en la corriente de permeado, de hasta el 78 % del contenido inicial de polifenoles.

Posteriormente, la etapa de NF alcanzó la recuperación casi completa de la mayoría de polifenoles en el permeado, enriquecido ulteriormente mediante tratamientos de destilación osmótica (DO) o destilación a vacío por membranas (DVM).

Finalmente, mediante el uso de una salmuera cloruro cálcico dihidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se obtuvo una disolución con una concentración de unos 0,5 g/L de polifenoles de bajo peso molecular libres, destacando un 56 % de contenido en hidroxitirosol. Los autores destacaron el interés de estas formulaciones obtenidas para fines industriales, en la industria agroalimentaria, cosmética y farmacéutica.

No obstante, se evidenciaron fenómenos de fouling en las membranas a lo largo de todo el proceso propuesto. Se constató una disminución inicial considerable (35%) del flujo de permeado, similar en todos los ensayos de MF. Además, la permeabilidad inicial no pudo ser restaurada con éxito tras el protocolo de limpieza, denotándose una pérdida del flujo de permeado progresiva debido a fenómenos de fouling irreversible. La membrana polimérica de 500 kDa de MF sufrió más de un 70 % de pérdida súbita del flujo de permeado, sin llegar a alcanzar un valor estacionario, y sólo se pudo recuperar un 40 % de la permeabilidad inicial de la misma aún después del protocolo de limpieza, y también se observaron elevados índices de fouling para la membrana cerámica de MF. Igualmente, Russo (2007) advirtió que la MF es crítica debido al fouling severo y a las dificultades de limpieza de las membranas, y previno de la necesidad de un pretratamiento adecuado. Asimismo, las membranas de UF sufrieron también problemas de fouling, y sólo se pudo recuperar un 80% de la permeabilidad inicial de las mismas tras las limpiezas. Para el proceso de NF, además, ocurrió una importante pérdida (35%) del flujo de permeado ($4,68 \text{ L/m}^2\text{h}$) para VFR superiores a 3.

1.IV.3.5. Corolario

El tratamiento del efluente oleícola (OMW) representa hoy día un problema todavía por resolver, afectando especialmente a los países de la Cuenca Mediterránea, donde el cultivo del olivo está fuertemente arraigado. La eliminación de compuestos inorgánicos de este efluente, así como una amplia variedad de compuestos orgánicos, incluyendo polifenoles, ácidos grasos y taninos, no es efectiva por medio de tratamientos convencionales, que han dado resultados poco eficientes.

En este sentido, las tecnologías de membrana han venido siendo aplicadas al tratamiento de agua potable y depuración de aguas residuales en los últimos años, demostrando ser un vehículo eficiente para la reducción de la mayoría de contaminantes orgánicos e inorgánicos, así como microorganismos presentes. No obstante, sólo un número de estudios limitado ha sido publicado hasta día de hoy en relación al tratamiento del efluente oleícola por procesos de membrana impulsados por la presión. Los estudios existentes focalizan sus esfuerzos en alcanzar los estándares de calidad para riego o de descarga en el alcantarillado municipal, y unos pocos de ellos han intentado la recuperación de compuestos de alto valor añadido presentes en las aguas residuales de la industria oleícola, principalmente polifenoles de bajo peso molecular destacando la oleuropeína y el hidroxitirosol.

Como puede concluirse de este estudio bibliográfico, todavía existen algunos problemas por resolver en relación a la aplicación de la tecnología de membrana a gran escala en el tratamiento del efluente oleícola, a pesar de las perspectivas prometedoras de los procesos de NF y OI, similares a los encontrados en la producción de agua potable y tratamientos por membranas de aguas residuales de otras procedencias industriales. Sin ningún lugar a dudas, el reto principal es la pérdida de rendimiento de la membrana debido a problemas de fouling.

En relación a esto, el concepto de flujo sostenible es clave para el control e inhibición del fouling en todas las operaciones de membrana. Es esencial el diseño de un pretratamiento adecuado aguas arriba de las unidades de NF u OI. Los pretratamientos focalizados adecuadamente elegidos para el binomio membrana-influente pueden impulsar el flujo sostenible de los procesos de membrana e inhibir el fouling de las mismas.

Con ese objetivo, se han estudiado hasta la actualidad distintos materiales de membrana, configuraciones y tamaño medio de poro, y también distintos pretratamientos tales como sedimentación, centrifugación, adsorción, filtración, MF, varios tipos de floculación y procesos de oxidación avanzada, previos a los procesos de NF y OI. Estos pretratamientos promueven distinta reducción de la materia orgánica presente en el efluente oleícola, y asimismo inducen modificaciones diversas de la distribución del tamaño de partículas coloidales y en suspensión. Este último factor es especialmente relevante, puesto que según el modelo de bloqueo de poros, únicamente las partículas con un cierto tamaño (d_p) similar al diámetro medio de los poros de la membrana (D_p) será susceptible de inducir fouling en el corto plazo.

Como tareas presentes y futuras, se debe proseguir con la investigación de pretratamientos más eficientes, también desde el punto de vista económico, enfocados a la naturaleza particular del efluente oleícola, que aseguren una correcta eficiencia en el estado estacionario de los procesos de membrana, así como la optimización de las condiciones de operación de cada proceso integrado pretratamiento-operación de membrana. Esto ayudará a

reducir la frecuencia e intensidad de los ciclos de limpieza, prolongando la vida útil de las membranas y por tanto impulsando el aspecto económico del proceso global.

Este debe ser el punto de partida para proceder con la depuración del efluente oleícola más allá de su tratamiento para alcanzar estándares de descarga, con el objetivo último de cumplir con una calidad que permita su reutilización para cerrar así el ciclo del proceso, junto con la recuperación de los compuestos de alto valor añadido, lo que permitiría el impulso económico de la recuperación de estos efluentes.

Tabla 1.IV.9. Estudios de investigación sobre el tratamiento del efluente oleícola (OMW) por procesos de membrana basados en la presión.

Autor/es	Derivación OMW	Objetivo perseguido	Escala estudio	Esquema proceso propuesto	Tipo de membranas	Fouling – pérdida flujo	Depuración alcanzada	Resultados
Canepa <i>et al.</i> (1988)	Proceso batch o continuo de extracción de 3 fases	Reciclado y riego + recuperación de compuestos de valor añadido	Piloto (continuo)	(i) UF, (ii) tratamiento con polímeros de adsorción y (iii) OI	Tubular UF (PS, 102 kPa, MWCO 20 kDa); SW OI (polipiperazina-amida, 40 MPa)	80 % pérdida flujo UF tras 20 h y aprox. 70% tras 15 h de OI	Reducción DQO hasta 63% (UF), 93 % (OI) y 99% total	Buena retención de polifenoles en lecho de resina, para usos farmacéuticos, cosméticos y alimentarios; retenido de UF y OI para extracción de aceite, producción de furfural o combustión para recuperación de energía
Borsani y Ferrando (1996)	Proceso batch o continuo de extracción de 3 fases	Descarga en aguas superficiales	Piloto (continuo)	(i) Sedimentación grasas y Tss, (ii) UF, (iii) mezcla permeado con otras aa.rr. (iv) tratamiento biológico de doble etapa	Tubular UF (PS, 10 bar, MWCO 30 kDa)	No reportado	Reducción 50% DQO tras UF y hasta 70% tras tratamiento biológico	Cumplimiento del efluente con estándares de Italia para descarga en aguas superficiales, 150 m ³ /d de media
Turano <i>et al.</i> (2002)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Reducción contaminación + separación selectiva productos de valor añadido	Laboratorio (batch)	(i) Centrifugación y (ii) UF del sobrenadante de la centrifuga	Plana UF (PS, MWCO 17 kDa)	Más de 80% pérdida flujo tras 30 min, 83% recuperación flujo inicial tras protocolo limpieza	Reducción 55% DQO y 80% cenizas y TSS tras centrifugación, reducción final DQO 90%	DQO efluente final (5 g O ₂ /L) todavía alto para la legislación Europea; rechazo completo de grasas, separadas de sales, azúcares y polifenoles, contenidos en corriente de permeado
Paraskeva <i>et al.</i> (2007)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Fraccionamiento en corrientes ricas en productos de valor añadido para compensar costes del tratamiento	Piloto (batch)	(i) Filtro polipropileno 80 µm, (ii) UF, (iii) NF y (iv) OI	UF multicanal (zirconia, 100 nm, 1- 2,25 bar); SW NF polimérica (200 Da, 20 bar) y SW OI (100 Da, 40 bar)	Datos sobre fouling no reportados; 100-120 L/h NF, 30-32 L/h OI	Separación 90% lípidos y 50% fenoles tras UF; 95% rechazo fenoles tras NF	Efluente final adecuado para riego o descarga en receptores acuáticos; retenido como nutriente para plantas en combinación con otros fertilizantes

Tabla 1.IV.9 (continuación). Estudios de investigación sobre el tratamiento del efluente oleícola (OMW) por procesos de membrana basados en la presión.

Autor/es	Derivación OMW	Objetivo perseguido	Escala estudio	Esquema proceso propuesto	Tipo de membranas	Fouling – pérdida flujo	Depuración alcanzada	Resultados
Russo (2007)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Recuperación selectiva de compuestos de valor añadido de OVW	Piloto (batch)	(i) MF, (ii) UF y (iii) OI	MF cerámica (ZrO ₂ , 0,8 y 0,45 μm) y PES SW (500 kDa); UF SW polimérica (80, 20 y 6kDa; PS o PES) y cerámica (ZrO ₂ , 1 kDa); TFC SW OI	Alta pérdida de flujo y recuperación incompleta del mismo tras procedimiento de limpieza	Rechazo 99,9% sustancias nitrogenadas, azúcares y polifenoles y 83-99% especies iónicas (OI)	Alta concentración de polifenoles de bajo peso molecular tras MF 0,45μm (349 pm); rechazo 45% polifenoles bajo peso molecular tras UF 6kDa; retenido OI enriquecido en polifenoles para industria cosmética, farmacéutica y alimentaria; retenido MF y UF para fertilizantes o producción de biogás
García-Castello <i>et al.</i> (2010)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Depuración de OVW + separación selectiva de compuestos de valor añadido	Piloto (batch)	(i) MF, (ii) NF y (iii) DO or DMV	MF cerámica (Al ₂ O ₃ , 200 nm, 0,72±1 bar); SW NF (hidrofóbica PES, 578 Da, 8 bar)	35% pérdida flujo MF, recuperación incompleta (106L/hm ² bar); 35% pérdida flujo inicial NF (4,68 L/hm ²) FRV ≥ 3	Rechazo 91% y 26% Tss y COT (MF); reducción 63% COT y TC del permeado de MF tras NF	Permeado NF contiene polifenoles susceptibles de ser concentrados y usados en industria alimentaria, cosmética y farmacéutica; 0,5 g/L polifenoles bajo peso molecular, con 56% hidroxitirosol, obtenidos tratando el permeado de NF con DO
Stoller <i>et al.</i> (2006-2011)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Descarga de OWW y OVW en alcantarillado o riego + inhibición y predicción del fouling	Piloto (batch)	(i) pretratamiento bien floculación/fotocatálisis UV-TiO ₂ / digestión aeróbica/MF, seguida de (ii) UF + NF + OI	TFC SW MF (300 nm), UF (2 nm), NF (0,5 nm) y OI (< 0.1nm); operación por debajo del flujo crítico	Pérdidas de flujo MF 17,3-18,9%, UF 23,1%, NF 18,5%, OI 22,9-23,7%; fouling reversible eliminable tras limpiezas	Reducción DQO entre 98,8-99,4 %	Estándares de Italia para descarga en alcantarillado municipal alcanzados (DQO < 500 mg/L)
Akdemir y Ozer (2009)	Proceso continuo de extracción de 3 fases	Satisfacer estándares para descargar en alcantarillado	Laboratorio (batch)	(i) ajuste de pH, (ii) filtración por cartuchos y (iii) UF	UF plana (difluoruro de polivinilidino, 30kDa; Ultrafilic 100 kDa), 1 bar	Flujo permeado máx. 25,9 L/hm ² a 4 bar afectado por fouling; 1 bar P op. segura	Reducción DQO, COT y SS del 92,3%, 92,7%, 97,1%	DQO, COT y Tss en efluente final 6,4 g O ₂ /L, 2,5 g/L, 320 mg/L; estándares para descarga en alcantarillado no alcanzados, debe ser considerada futura investigación

SW: membrana espiral; LMW: bajo peso molecular; DO: destilación osmótica; DMV: destilación por membranas a vacío; PES: polietersulfona; PS: polisulfona; PA: poliamida.

Referencias

Akdemir, E. O., Ozer, A. 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249, 660-666.

Almulla, A., Eid, M., Cote, P., Coburn, J., 2003. Developments in high recovery brackish water desalination plants as part of the solution to water quality problems, *Desalination*, 153 237–243.

Amjad, Z., 1993. Membrane technology, water chemistry, and industrial applications. Ed. Reverse Osmosis. Van Nostrand Reinhold, Nueva York.

Bais, H.P., Walker, T.S., Stermitz, F.R., Hufbauer, R.A., Vivanco, J.M. 2002. Enantiomeric-dependent phytotoxic and antimicrobial activity of (\pm)-catechin. A rhizosecreted racemic mixture from spotted knapweed. *Plant Physiol.*128, 1173-117.

Bódalo-Santoyo, A., Gómez-Carrasco, J.L., Gómez-Gómez, E., Máximo Martín, F., Hidalgo Montesinos, A.M. 2003. Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination* 155, 101-108.

Böddeker, K. W., 2007. Liquid Separations with Membranes: an introduction to barrier interference. Ed.Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-540-47451-7.

Borsani, R., Ferrando, B. 1996. Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polimérica membrane batteries. *Desalination* 108, 281-286.

Bouranis, D.L., Vlyssides, A.G., Drossopoulos, J.B., Karvouni, G., 1995. Some characteristics of a new organic soil conditioner from the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26, 2461-2472.

Calabrò, V., Curcio, S., De Paola, M.G., Iorio, G. 2002. Membrane bioreactor for the enzymatic oxidation of polyphenols, *Proceedings of ICOM 2002 Conference*, 7-12 July, Toulouse.

Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., Calgari, S. 1988. Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Res.* 22 (12) 1491-1494.

Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis, M.A., Cristinzio, G. 1995. Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *Appl. Bacteriol.* 79, 393-398.

Carrieri, C. 1978. Ultrafiltration of vegetation waters from olive oil extraction plants - preliminary experiences. *Olii Grassi Derivati* 14, 29-32.

Chian, E., Chen, J., Ping-Xin, S., Yen-Peng, T., Wang, L., 2007. Advanced Physicochemical Treatment Technologies”. Serie: Handbook of Environmental Engineering. Capítulo: Reverse Osmosis Technology for Desalination.p.329-366. ISBN: 978-1-58829-860-7.

- Dreosti, I.E. 2000. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutrition*. 16 (7/8) 692-694.
- Durán, N., Esposito, E. 2000. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2) 83-99.
- Edwards, W., Bownes, R., Leukes, W.D., Jacobs, E.P., Sanderson, R., Rose, P.D., Burton, S.G. 1999. A capillary membrane bioreactor using immobilized polyphenol oxidase for the removal of phenols from industrial effluents. *Enzyme Microb. Technol.* 24 (3/4) 209-217.
- Epimakhov, V.N., Oleinik, M.S., Moskvin, L.N. 2004. Reverse osmosis filtration based water treatment and special water purification for nuclear power systems. *Atomic Energy* 96 (4) 234-240.
- Fariñas Iglesias, M., 1998. Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones. Ed. McGraw-Hill.
- Feini, L., Guoliang, Z., Qin, M., Hongzi, Z., 2008. Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008, 16(3) 441-445.
- Field, R.W., Pearce, G. K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38-44.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.* 100, 259-272.
- García, I., Jiménez Pena, P.R., Bonilla Venceslada J.L., Martín, A., Martín Santos, M.A. & Ramos Gómez, E. 2000. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Proc. Biochem.* 35, 751-758.
- García-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E. 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Res.* 44, 3883-3892.
- García Olmos, 2002. Aplicación de la ósmosis inversa y la nanofiltración en el acondicionamiento de agua para calderas. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oviedo. Oviedo.
- Georgakakis, D. 1989. Application of anaerobic digestion of katsigaros and possible disposal of liquid wastes, *Proceed. of Treatment of Wastes from Olive Oil Factories*. Conference of the Geotechnical Chamber of Greece, Heraklion, Crete, 53-74.
- González Zafrilla, J.M., 1998. Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para ósmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Harvey, P.J., Campanella, B.F., Castro, P.M.L., Harms, H., Lichtfouse, E., Schäffner, A.R., Smrcek, S., Werck-Reichhart, D. 2002. Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9 (1) 29-47.

Iaquinta, M., Stoller, M., Merli, C. 2009. Optimization of a nanofiltration membrane for tomato industry wastewater treatment. *Desalination* 245, 314-320.

Kawahara, T., 1992. Industrial applications of ion-exchange membranes. *International Desalination & Water Reuse* 2/4, 26-30.

Kunst, B., Kosutic, K., 2008. Removal of emerging contaminants in water treatment by nanofiltration and reverse osmosis”. *Hdb. Env. Chem.* 5. Springer-Verlag, Berlín (Heidelberg).

Lee, J., Kwon, T., Moon, I. 2006. Performance of polyamide reverse osmosis membranes for steel waste water reuse. *Desalination* 189, 309-322.

Li, L., Donga, J., Nenoff, T., 2007a. Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis. *Separation and Purification Technology* 53, 42–48.

Li, L., Liu, N., McPherson, B., Lee, R., 2007b. Enhanced water permeation of reverse osmosis through MFI-type zeolite membranes with high aluminum contents” *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1584-1589.

Li, L., Liu, N., McPherson, B., Lee, R., 2008. Influence of counter ions on the reverse osmosis through MFI zeolite membranes: implications for produced water desalination. *Desalination* 228, 217–225.

Marinas, B.J., Selleck, R.E., 1992. Reverse osmosis treatment of multicomponent electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science* 72, 211–229.

Mukherjee, P., Sengupta, A. K., 2006. Some observations about electrolyte permeation through reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 278, 301-307.

Nicolaisen, B., 2003. Developments in membrane technology for water treatment, *Desalination*, 153 (1–3) 355-360.

Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. 2012. The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes. *Desalination* 286, 145-154.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213, 218-229.

Peng, W., Escobar, I. C., 2003. Rejection Efficiency of water quality parameters by reverse osmosis and nanofiltration membranes”. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4435-4441.

Pizzichini, M., Russo, C. & Di Meo, C. 2005. Purification of pulp and paper wastewater with membrane technology for water reuse in a closed loop. *Desalination* 178, 351-359.

Pompei, C., Codovilli, F. 1974. Risultati preliminari sui trattamento di depurazione delle acque di vegetazione delle olive per osmosis inversa. *Sci. Tecnol. Alimenti*. 4, 363.

Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Paganga, G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Rad. Biol. Med.* 20 (7) 933-956.

Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., M. Sanz García, J., 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica, colección CEIM Dirección General de Universidades e Investigación, Fundación para el conocimiento madri+d, CEIM.

Russo, C. 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *J. Membr. Sci.* 288, 239-246.

Samodurov, A.N., Lysenko, S.E., Gromov, S.L., Panteleev, A.A., Fedoseeva, E.B. 2006. The use of reverse osmosis technology for water treatment in power engineering. *Thermal Engineering*. 53 (6), 439-443.

Scott, K., Hughes, R., 1996. *Industrial membrane Technology*. Ed. Chapman & Hall., p. 9-179.

Stoller, M. 2009. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination* 240, 209-217.

Stoller, M. 2011. Effective fouling inhibition by critical flux based optimization methods on a NF membrane module for olive mill wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 168, 1140-1148.

Stoller, M., Bravi, M. 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation waste water streams: some case studies. *Desalination* 250, 578-582.

Stoller, M., Chianese, A. 2006. Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. *Desalination* 191, 62-70.

Stoller, M., Chianese, A. 2007. Influence of the adopted pretreatment process on the critical flux value of batch membrane processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2249-2253.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., Iorio, G. 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.* 206, 519-531.

Williams, Michael E., Bhattacharyya, Dibakar, Ray, Roderick J., McCray, Scott B., 1992. Selected Applications, Capítulo 24 (Sección VI: Reverse Osmosis); *Membrane Handbook*, p. 312-354, W.S. Ho and K.K. Sirkar, ed., Van Nostrand Reinhold, Nueva York.

Wijmans, J.G., Baker, R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 107, 1-21.

Winston, W.S., Sirkar, K.K., 1996. *The membrane handbook*. Ed. Hardback.



OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo que se describe en la presente Tesis Doctoral está enmarcado dentro de la línea de investigación principal del Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos (TEP025) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada. Este grupo está llevando a cabo el desarrollo de tratamientos de aguas residuales industriales por procesos de oxidación avanzada, tecnología de membranas e intercambio de ión, entre otros, y una de las líneas de investigación está centrada en la depuración de las aguas residuales de la industria oleícola.

Asimismo, parte del trabajo inicial se desarrolló en el Laboratorio de Tecnología del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Caminos, Canales y Puertos. También se completó la investigación con una estancia breve en el Departamento de Ingeniería Química, Materiales y Ambiente de la Universidad de Roma “La Sapienza”.

Con la adopción del sistema de extracción de dos fases, en el proceso de producción del aceite de oliva se generan principalmente dos corrientes de efluentes líquidos contaminantes, las aguas del lavado de las aceitunas y las aguas del lavado del aceite.

Las aguas de lavado de aceitunas disponen de una carga orgánica inferior y constituyen la mayor parte del volumen de agua residual generada. Las aguas del lavado del aceite tienen una alta carga orgánica, destacando la presencia de fenoles, compuestos recalcitrantes caracterizados por su persistencia, debido a su dificultad de degradación en condiciones ambientales normales, ni por vía biológica ni por vía química. En concentraciones moderadas suelen ser tóxicos para la fauna y la flora acuática. Por ello, las aguas residuales de estas industrias se degradan con enorme dificultad por procesos biológicos, tanto aerobios como anaerobios. La presencia de polifenoles le confiere una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe el desarrollo de la flora responsable de los procesos de autodepuración, presentando actividad fitotóxica.

Además de la toxicidad y persistencia de algunos de los compuestos orgánicos (polifenoles y organohalogenados) presentes en los efluentes líquidos de las almazaras, existe una normativa que obliga a la reducción de la concentración de indicadores globales - DQO y sólidos en suspensión - para que puedan ser reutilizados o vertidos. Estas aguas residuales también presentan una elevada concentración de compuestos inorgánicos, siendo característico el elevado contenido en sales potásicas (60-70%) y el contenido en sulfatos, fosfatos y cloruros de hierro y calcio.

En investigaciones previas, el grupo de investigación de *Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos* (TEP025), del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, ha desarrollado un proceso físico-químico avanzado para el tratamiento en continuo de las aguas residuales de la industria oleícola, consistente en las siguientes etapas básicas: (I) coagulación-floculación previa, (II) oxidación química avanzada pseudo-Fenton, (III) neutralización/floculación, (IV) decantación y finalmente (V) filtración a través de un sistema de filtros en serie de distintos materiales (arena y hueso de aceituna).

En este marco, los objetivos planificados para la presente Tesis Doctoral fueron:

- Purificación final del efluente oleícola a la salida del pretratamiento terciario ya estudiado, para alcanzar los estándares para vertido a cauces públicos e incluso reutilización en el propio proceso productivo - en las máquinas lavadoras de las aceitunas o de centrifugación del aceite - cerrando así el ciclo.
- Caracterización físico-química completa del efluente oleícola a la salida del tratamiento terciario optimizado:
 - ✓ Gradación de la materia orgánica remanente, DQO y fenoles totales.
 - ✓ Análisis de distribución micrométrico y nanométrico de tamaño de partículas y sólidos en suspensión.
 - ✓ Índice de saturación en función del pH del efluente y factor de recuperación.
 - ✓ Análisis de la concentración aniónica y catiónica, alcalinidad total (carbonatos y bicarbonatos), electroconductividad, hierro total, presión osmótica y concentración salina equivalente.
 - ✓ Análisis de crecimiento bacteriano.
- Selección y caracterización físico-química de las membranas para la etapa final de purificación del efluente oleícola:
 - ✓ Análisis de la topología (rugosidad superficial) de la capa activa de las membranas seleccionadas.
 - ✓ Microanálisis de la superficie activa de las membranas.
 - ✓ Determinación de la constante de permeabilidad de las membranas y dependencia con la temperatura.
- Optimización del protocolo de limpieza para las membranas seleccionadas.
- Puesta a punto de un protocolo de filtración por membranas en semicontinuo (diafiltración):
 - ✓ Estudio de la influencia de las variables de operación en el perfil de flujo de permeado y rendimiento/eficiencia de la separación de los principales componentes (orgánicos e inorgánicos).
 - ✓ Estudio de los fenómenos de concentración por polarización y fouling de las membranas: influencia de las variables de operación. Control e inhibición.
- Modelización del comportamiento de las membranas: análisis de los mecanismos de ensuciamiento.
- Estudio de un proceso alternativo de pretratamiento: floculación pH-T, fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio bajo luz ultravioleta y ultrafiltración.



MATERIALES Y MÉTODOS

3.I. Materiales y métodos analíticos

3.I.1. Materiales

3.I.1.1. Aparatos

Se han utilizado los siguientes equipos para el análisis de las muestras de agua residual de partida, efluente pretratado y efluente final, durante el desarrollo de los experimentos:

- Espectrofotómetro UV-Visible, modelo Helios Gamma y Delta con lámpara de Tungsteno.
- pH-metro de sobremesa, modelo Crison GLP-21, con medidor de pH y temperatura (25 °C).
- Conductivímetro modelo GLP-31 Crison, medidor de la conductividad a 25 °C; UNE-EN 27888:1994.
- Bloque calefactor DINKO Instruments modelo D-65.
- Agitador magnético Pobel.
- Termostato de inmersión analógico Selecta.
- Centrífuga modelo Eppendorf 5804.
- Equipo de cromatografía iónica (IC) Dionex DX-120 (Centro de Instrumentación Científico-Técnica, Universidad de Jaén).
- Analizador de partículas marca Liquid Sampler LS-200, rango 0,2 a 125 μm .
- Analizador de partículas por dispersión de luz dinámica (en inglés, *dynamic light scattering*, *DLS*) modelo Plus90 nanosizer, de la casa Brookhaven.
- Microscopio electrónico de barrido de alta resolución (en inglés, *high resolution scanning electron microscopy*, *HR-SEM*), modelo Carl Zeiss SMT (Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada).

3.I.1.2. Reactivos y disoluciones

A continuación se relacionan los diferentes reactivos empleados para la realización de este trabajo:

- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30 % p/p estabilizado, PRS Panreac.
- Oxisulfato de titanio (IV) TiOSO_4 , 2% p/p, Riedel-deHaën.
- Hidróxido sódico, NaOH , 98 % p/p, PRS-Panreac.
- Tricloruro de hierro, FeCl_3 30% p/p, QP- Panreac.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 96% p/p, PA-ISO Panreac.
- Sulfato de plata, Ag_2SO_4 , 99% p/p, PRS- Panreac.
- Sulfato de mercurio, HgSO_4 , 99% p/p, para análisis ACS- Panreac.
- Hidrógeno-ftalato potásico, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$, 99,8% p/p, PA-ISO Panreac.

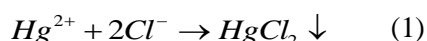
- Dicromato potásico, $K_2Cr_2O_7$, 99,5% p/p, para análisis Panreac.
- Ácido clorhídrico, HCl, 37 % p/p, Panreac.
- Fenol (hidroxibenceno), C_6H_5OH , 99 % p/p, Sigma-Aldrich.
- Ácido nítrico, HNO_3 , 98 % p/p, Panreac.
- Sulfito sódico, Na_2SO_3 , 30% p/p, Panreac.
- Hidróxido amónico, NH_4OH , 37% p/p, Panreac.
- Dióxido de titanio, TiO_2 , 70 % p/p, Degussa P-25.
- Ácido cítrico 1-hidrato, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 99,5 % p/p, Panreac.
- Dodecil sulfato de sodio, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, 85 % p/p, Panreac.
- EDTA- Na_2 2-hidrato, $C_{10}H_{14}N_2 Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 99 % p/p Panreac.
- Bisulfito sódico, $NaHSO_3$, 40 % p/v, Panreac.
- Ácido metasulfónico (MSA), 20 mM.
- $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (bicarbonato/carbonato sódico) 9mM
- Solución tampón marca Crison de pH 4,01, 7,00 y 9,21.
- Patrón de conductividad marca Crison de 12,88 mS/cm y 1413 $\mu S/cm$.
- Electrolito de referencia marca Crison KCl 3M + AgCl.
- Test fenol intervalo de medida 0,025 - 5,00 mg/L, 1.00856.0001, Merck.
- Test hierro intervalo de medida de 0,005 - 1,000 mg/L de iones hierro (II), 1.14761.0001, Merck.
- Para las diluciones se empleó agua MilliQ® (18 $M\Omega \cdot cm$) (Millipore, Bedford, MA).

3.1.2. Determinaciones analíticas

3.1.2.1. Determinación de la demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad equivalente de oxígeno que consumiría la materia (orgánica e inorgánica) presente en el agua al ser oxidada a su mayor estado de oxidación (APHA, AWWA, WPCF, 1992; Crompton, 1999).

Para ello se utiliza como oxidante dicromato potásico en exceso, en medio ácido sulfúrico fuerte, en caliente, y en presencia de sulfato de plata, que actúa de catalizador, y de sulfato de mercurio para eliminar la interferencia del ion cloruro (Bullock *et al.*, 1996).



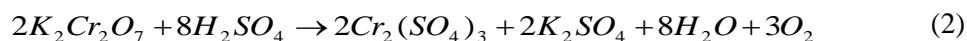
La DQO es la forma por excelencia para medir el grado contaminante de un agua residual. Es el consumo de oxígeno (mg/L) en la oxidación total por vía húmeda de la materia carbonácea presente en la muestra problema.

Desde hace unos años, se viene utilizando este análisis a escala semimicro, tomando muestras de 2 a 3 mL de agua problema, realizándose la reacción en tubos de ensayo provistos de tapón roscado, de modo que la digestión se pueda realizar bajo presión a 150 °C durante dos horas (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Este método ha sido aprobado por la Agencia de Protección Ambiental Americana, Environmental Protection Agency, EPA o USEPA.

En este método, el oxígeno se mide por medio del consumo del oxidante utilizado, ya por valoración directa del dicromato remanente o por espectrofotometría, midiendo la extinción de su color amarillo naranja, o por la generación de color verde azulado, debido al Cr^{+3} formado.

Las condiciones de la oxidación se deben a la acción combinada de un oxidante fuerte, dicromato, en medio sulfúrico y a temperatura elevada, durante un tiempo suficiente para completar la oxidación.

En presencia de un reductor, que utilice el oxígeno liberado por el dicromato, la reacción completa del dicromato en medio sulfúrico se representa por:



Reacción que indica que por cada 2 moles de dicromato que se reducen se generan 3 moles de oxígeno, para oxidar materia orgánica.

3.I.2.1.1. Patrón para la medida de la DQO

Las sustancias químicamente puras, que únicamente se contaminan con agua o anhídrido carbónico del aire, y que por calentamiento lo desprenden sin descomponerse, obteniéndose así de nuevo el producto químicamente puro tal como indique su fórmula, reciben la denominación de patrones primarios, siendo estas sustancias las adecuadas para preparar disoluciones de concentración conocida.

El patrón primario para la determinación de DQO es el hidrógeno-ftalato potásico, $KHC_8O_4H_4$, porque calentando a 120 °C el producto analítico responde a su fórmula, estando exento de impurezas. La reacción de oxidación del hidrógeno-ftalato potásico se expresa como:



Esta reacción establece la base para el cálculo de disoluciones de DQO patrón. El problema es calcular la cantidad de hidrógeno-ftalato potásico necesario para preparar, tomando como base de cálculo un litro, una disolución que contenga “x” mg/L de DQO. Sabiendo que el peso molecular del hidrógeno-ftalato potásico es 204,2 (g/mol) y el del oxígeno 32 (g/mol); la cantidad necesaria es:

$$\frac{2 \cdot 204,2}{15 \cdot 32} \cdot 500 = 425,4 \text{ mg}$$

Una disolución de 425,4 mg/L de $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ tiene una DQO de 500 mg/L.

3.I.2.1.2. Procedimiento

La preparación del reactivo de dicromato se describe a continuación:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: en un vaso de precipitado de 1 L, se disuelven 8,166 g de dicromato en 200 mL de agua destilada.
- Ag_2SO_4 : en un vaso de precipitado de 2 L, se disuelven 10,0 g de sulfato de plata en 600 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- En un vaso de precipitado de 2 L, se mezclan cuidadosamente las dos disoluciones preparadas anteriormente, añadiendo la disolución ácida sobre la disolución de dicromato. Como la dilución del sulfúrico es fuertemente exotérmica, se dejará enfriar la disolución entre adiciones, para evitar ebullición con proyección del contenido.
- La mezcla obtenida se lleva a un matraz aforado de 1 L y se enrasa con agua. En esta operación se vuelve a generar calor, por lo que se procederá a enfriar el matraz, y el enrase final se realizará con la disolución a 25 °C.

La técnica operatoria para la determinación de la DQO se lleva a cabo en tubos preparados con los reactivos, a los que se les añade el problema o patrones, según el siguiente procedimiento:

1. Se ponen 3 mL de reactivo de dicromato en tubos roscados especiales para esta determinación.
2. Se añade una dosis de HgSO_4 en cada tubo, obteniéndose los tubos preparados.
3. A un tubo preparado se le añaden 2 mL de agua destilada, será el blanco de la determinación.
4. En los tubos preparados, se añaden 2 mL de disoluciones patrones, para la calibración.
5. En otros tubos preparados, se ponen 2 mL de las aguas a examinar.
6. Los tubos perfectamente cerrados y homogeneizados, se llevan al que digester a 150 °C durante dos horas.
7. Los tubos se dejan enfriar en nevera diez minutos.
8. Los tubos se llevan a un espectrofotómetro, donde se lee su absorbancia a 620 nm (rango 150 a 1.500 mg/L) o 420 nm (rango 0 - 150 mg/L).

3.I.2.1.3. Recta de calibrado DQO rango 0 - 1.500 ppm

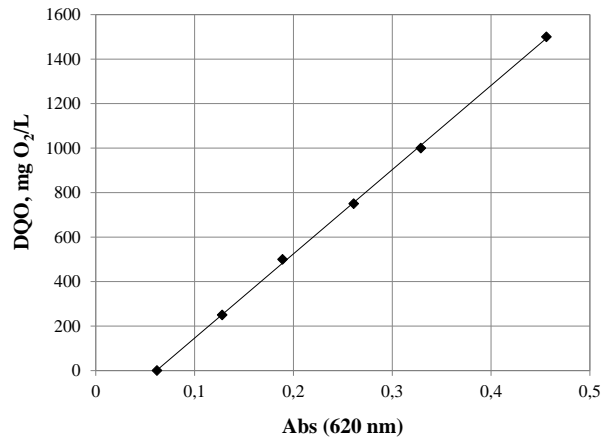


Fig. 3.I.1. Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 1.500 mg O₂/L) ($R^2 = 0,996$).

Tabla 3.I.1

Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 1.500 mg O₂/L).

DQO, ppm	0	250	500	750	1.000	1.500
Abs (620 nm)	0,062	0,128	0,189	0,261	0,329	0,456

$$y = 3.784,028 \cdot x - 232,04; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 6$$

3.I.2.1.4. Recta de calibrado DQO rango 0 - 400 ppm

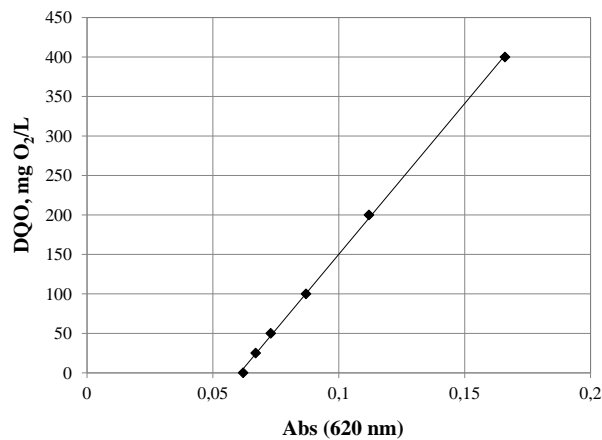


Fig. 3.I.2. Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 400 mg O₂/L) ($R^2 = 0,995$).

Tabla 3.I.2

Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 400 mg O₂/L).

DQO, ppm	0	25	50	100	200	400
Abs (620 nm)	0,062	0,067	0,073	0,087	0,112	0,166

$$y = 3.817,9883 \cdot x - 231,6332; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 6$$

3.I.2.1.5. Recta de calibrado DQO rango 0 - 40 ppm

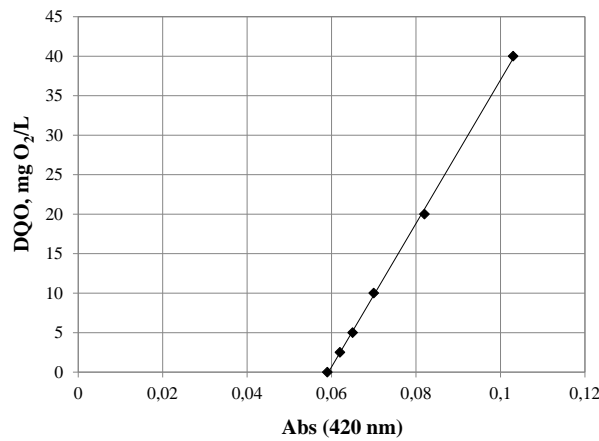


Fig. 3.I.3. Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 40 mg O₂/L) ($R^2 = 0,999$).

Tabla 3.I.3

Recta de calibrado de la DQO (rango 0 - 40 mg O₂/L).

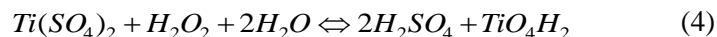
DQO, ppm	0	2,5	5	10	20	40
Abs (420 nm)	0,059	0,062	0,065	0,070	0,75	0,80

$$y = 908,18 \cdot x - 53,834; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 6$$

3.I.2.2. Determinación de peróxido de hidrógeno

En este trabajo se ha empleado el método colorimétrico propuesto por Eisenberg (1943), debido a su sencillez y exactitud en la medida.

Este método emplea sulfato de titanio, que reacciona con el H₂O₂ presente en disolución formándose un peroxocomplejo de color naranja, debido al Ti (IV).



3.I.2.2.1. Características del método

- La coloración de la muestra presenta un máximo de absorbancia en torno a 410 nm.
- La medida puede verse alterada en el caso de muestras con un alto color anaranjado de fondo, en cuyo caso es preciso realizar un blanco.
- La linealidad del método llega hasta los 1.000 mg/L de H₂O₂.

3.I.2.2.2. Procedimiento y recta de calibrado

Se mezclan 4,5 mL de agua destilada + 0,5 mL de muestra + 0,5 mL de disolución de Ti(SO₄)₂. Lectura de la absorbancia a 410 nm.

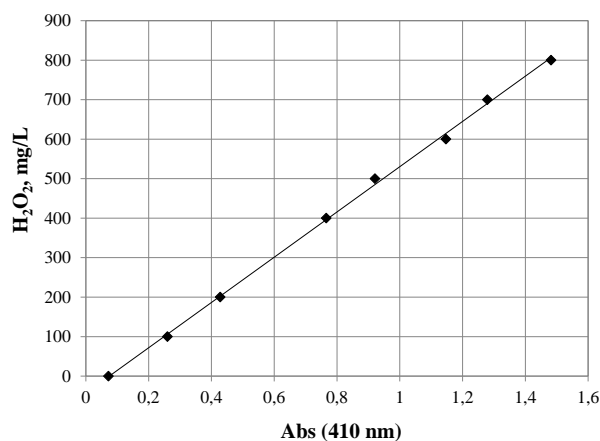


Fig. 3.I.4. Recta de calibrado del peróxido de hidrógeno (rango 0 - 1.000 mg/L) ($R^2 = 0,999$).

Tabla 3.I.4

Recta de calibrado del peróxido de hidrógeno (rango 0 - 1.000 mg/L).

H ₂ O ₂ , ppm	0	100	200	400	500	600	700	800
Abs (410 nm)	0,072	0,260	0,428	0,766	0,921	1,147	1,279	1,482

$$y = 573,12 \cdot x - 42,772; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 8$$

3.1.2.3. Determinación de fenoles totales

3.1.2.3.1. Descripción del método

Para la determinación de los compuestos fenólicos se ha empleado el método para análisis de agua de vertidos industriales, UNE 77-053-83. El procedimiento es análogo a EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439.

El procedimiento analítico se basa en el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, que valora los fenoles orto y meta sustituidos y, en condiciones adecuadas de pH, los sustituidos en posición para por un grupo carboxilo, halógeno, metoxilo ó ácido nitroso ó aldehído; un ejemplo típico de estos últimos grupos es el paracresol, presente en algunas aguas residuales y en aguas superficiales contaminadas.

En el método fotométrico directo, como no se conocen las cantidades relativas de los diferentes compuestos fenólicos que existen en la muestra, no es posible preparar una solución patrón que contenga una mezcla de estos fenoles. Por esta razón, se ha seleccionado el fenol C_6H_5OH como patrón para los métodos colorimétricos, y cualquier color producido por otras reacciones de otros compuestos fenólicos se expresan como fenol. Este valor representa la concentración mínima de los compuestos fenólicos, pues generalmente la sustitución reduce la respuesta.

Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a $pH = 7,9 \pm 0,1$ en presencia de ferricianuro potásico para formar un compuesto coloreado de antipirina (ver **Fig. 3.1.5**). Este colorante es estable en solución acuosa y susceptible de medida fotométrica a una longitud de onda de 475 nm. Pueden usarse pequeños volúmenes, pues no se requiere una extremada sensibilidad en este método.

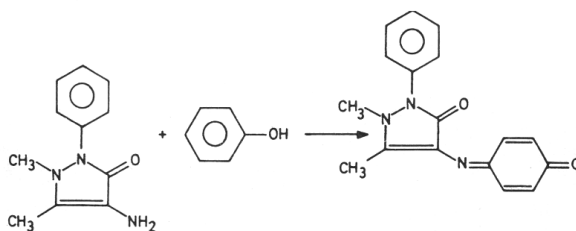


Fig. 3.1.5. Reacción de 4-aminoantipirina con fenol generando un compuesto coloreado de antipirina (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

3.1.2.3.2. Procedimiento y recta de calibrado

Se ha empleado el test fenol intervalo de medida 0,025 - 5,00 mg/L de fenol, 1.00856.0001, Merck. Se emplean 10 mL de muestra, y tras la adición de los reactivos y 10 minutos en reposo (tiempo de reacción), la muestra presenta un color rojo/pardo cuya absorbancia puede leer a 475 nm.

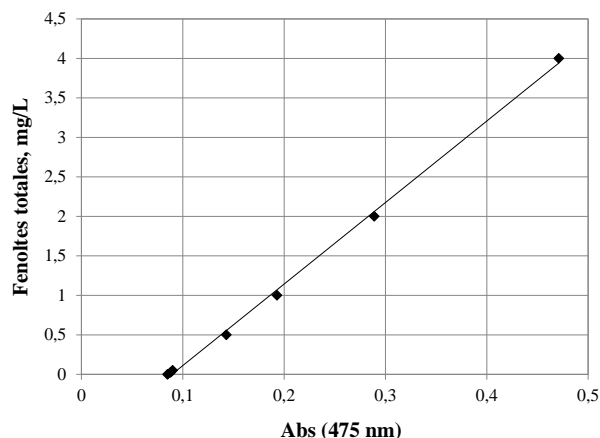


Fig. 3.I.6. Recta de calibrado de fenoles totales (rango 0,025 - 5,00 mg/L) ($R^2 = 0,994$).

Tabla 3.I.5

Recta de calibrado de concentración de fenoles totales (rango 0,025 - 5,00 mg/L).

Fenol, ppm	0	0,025	0,05	0,5	1	2	3	4
Abs (475 nm)	0,085	0,088	0,09	0,143	0,193	0,289	0,387	0,471

$$y = 10,324 \cdot x - 0,9223; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 7$$

3.1.2.4. Determinación de hierro total

3.1.2.4.1. Descripción del método

La determinación de la concentración total de iones de hierro se realiza añadiendo a la muestra ácido 2-mercaptoetanoico (ácido tioglicólico) y amonio tioglicolato, como agentes reductores. Todos los iones hierro se reducirán a hierro (II).

Seguidamente con la presencia de PDT disulfonato (sal sódica del ácido 3-[2-piridil]-5,6-difenil-1,2,3-triazina-4,4'-disulfónico), se consigue que la coloración del medio pase a ser azul muy pálido (púrpura), al haberse formado un complejo dinuclear de hierro (II), siendo posible medirlo fotométricamente (ver **Fig. 3.I.7**).



Fig. 3.I.7. Ácido tioglicólico (izquierda) y PDT disulfonato (derecha).

3.I.2.4.2. Procedimiento y recta de calibrado

Para la determinación de hierro total se ha empleado el test de hierro 1.14761.0001, Merck, intervalo de medida de 0,005 - 1,000 mg/L de iones hierro (II). Se requiere 5 mL de muestra. Tras la adición de 3 gotas de reactivo y 3 minutos de reposo (tiempo de reacción), la muestra presenta color azul/violáceo, procediéndose a la lectura de su absorbancia a 565 nm.

Tabla 3.I.6

Recta de calibrado de concentración de hierro total (rango 0,025 - 5,00 mg/L).

Fe (II), ppm	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
Abs (565 nm)	0,078	0,224	0,387	0,454	0,541	0,686	0,841

$$y = 1,3068 \cdot x - 0,0995; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 7$$

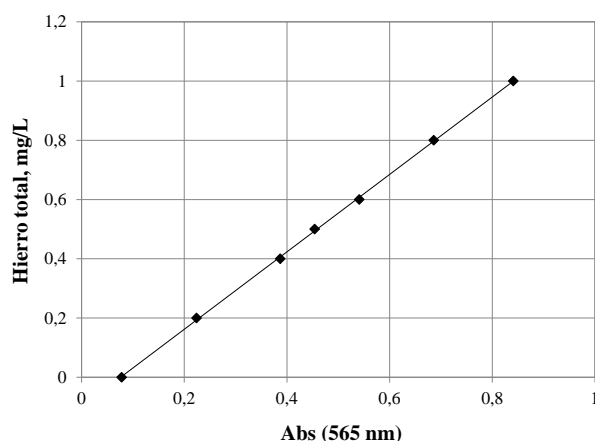


Fig. 3.I.8. Recta de calibrado de hierro total (rango 0,005 - 1,000 mg/L) ($R^2 = 0,9998$).

3.I.2.5. Determinación del pH

La medida del pH es una de las determinaciones más importantes en el análisis químico de aguas, ya que prácticamente todas las fases del tratamiento de agua para suministro o residual dependen del pH. Asimismo, es un parámetro fundamental para el uso del agua con fines agrícolas, determinando la influencia en el sistema suelo-planta.

El principio básico de la determinación electroquímica del pH es la medida de la actividad de los iones H^+ por mediciones potenciométricas, usando para la medida experimental del pH un potenciómetro equipado con un electrodo de referencia (Ag /AgCl) y un electrodo indicador de membrana de vidrio. Su medida se basa en la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio, y que es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

La fuerza electromotriz producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH, y comparando la f.e.m. medida con el pH de diferentes disoluciones tampones, se determina por interpolación el valor del pH de la muestra. Las características del pH-metro empleado en los experimentos de este trabajo, están recogidas en el apartado anterior *3.1.1.1. Aparatos*. El equipo permite medir simultáneamente la temperatura.

3.1.2.5. Determinación de la electroconductividad

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura a que se realice la medición.

Mediante un puente de Wheatstone y una célula de conductividad apropiada (platino platinado) se determina la conductividad eléctrica de la muestra por comparación, a la misma temperatura, de la resistencia eléctrica frente a una solución estándar de cloruro de potasio. Las características del conductivímetro utilizado en los experimentos de este trabajo, están recogidas en el apartado anterior *3.1.1.1. Aparatos*.

3.1.2.6. Detección y recuento de bacterias aerobias mesófilas

Para la detección y recuento de bacterias aerobias mesófilas se empleó el método de filtración en membrana. A continuación se describe.

3.1.2.6.1. Aparatos y material de vidrio

- Aparato para esterilización por vapor (autoclave): con la excepción del material que se suministra estéril, los aparatos y material de vidrio deben esterilizarse conforme a las instrucciones dadas en la Norma ISO 8199.
- Dispositivo para la filtración en membrana, conforme a la Norma ISO 8199.
- Filtros de membrana (discos), compuestos por ésteres de celulosa, generalmente de 47 mm de diámetro, con características de filtración equivalentes a una porosidad nominal de 0,45 μm y preferiblemente con una cuadrícula impresa.

Deben estar exentos de propiedades susceptibles de inhibir o favorecer el crecimiento bacteriano, y la tinta de impresión utilizada para la cuadrícula no debe afectar al crecimiento de bacterias, por lo tanto si no se suministran estériles se debe proceder a su esterilización de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

- Guantes de nitrilo.
- Pinzas con bordes redondeados, para la manipulación de los filtros de membrana.

- Mechero Bunsen, para la esterilización de las pinzas previa a cada operación.
- pH-metro, con una precisión de $\pm 0,1$.
- Placas Petri, de plástico de 100 mm de diámetro.
- Estufa de incubación, capaz de mantener una temperatura de 22 ± 2 °C.
- Campana de seguridad con UV, de la marca Sartorius Stedim Biotech GmbH (Alemania).
- Lámpara ultravioleta, de una longitud de onda de 254 nm (lámpara de mercurio de baja presión).

3.I.2.6.2. Medio de cultivo y diluyente

Para la preparación del medio de cultivo se utiliza agua desmineralizada, exenta de sustancias capaces de inhibir el crecimiento bacteriano en las condiciones del ensayo y que sea conforme a la Norma ISO 3696 (Norma UNE-EN ISO 9308-1, Norma UNE-EN ISO 6222).

Salvo que se indique lo contrario, el medio de cultivo preparado es estable durante al menos un mes, siempre que se conserven en la oscuridad, a una temperatura de 5 ± 3 °C y protegidos contra la evaporación.

En la siguiente **Tabla 3.I.7** se indican los ingredientes para la preparación del medio de cultivo agar triptonado de soja (TSA).

Tabla 3.I.7

Ingredientes para la preparación del medio TSA (Norma UNE-EN ISO 9308-1, Norma UNE-EN ISO 6222).

Ingredientes	Agar triptonado de soja (TSA)
Digestato tríptico de caseína, g	15
Peptona de soja, g	5
Cloruro de sodio, g	5 y 43
Agar-agar (en polvo o en escamas), g	15 a 25
Agua destilada hasta, mL	1000

Se disuelven los ingredientes en el agua por calentamiento. Si fuera necesario, se ajusta el pH de modo que, tras la esterilización, tenga un valor de $7,2 \pm 0,1$ a 25 °C. Se reparte el medio en los matraces o los tubos, en volúmenes que no excedan los 250 mL, y se esteriliza en autoclave a 121 ± 3 °C durante 15 minutos. Se deja enfriar el medio hasta 50 ± 5 °C y se reparte en las placas de doble capa, formando una capa de espesor no inferior a 5 mm.

Se han preparado dos medios de cultivo distintos, uno con una concentración salina baja (5 g NaCl/L) y otra alta (43 g NaCl/L), para observar el crecimiento de bacterias aerobias en uno y otro medio.

3.1.2.6.3. Procedimiento

a) Filtración

Operando en el interior de la campana de seguridad, se filtran 10 mL de la muestra a estudiar (efluente oleícola tras pretratamiento pseudo-Fenton), utilizando un filtro de membrana. Insertamos el disco con la cara cuadrículada hacia arriba en el aparato de filtrado. Hacemos el vacío y continuamos succionando hasta eliminar todo vestigio de agua, quitamos el filtro del aparato de filtrado y se coloca en el medio de cultivo, asegurándose de que no quedan burbujas de aire atrapadas por debajo y con la cara cuadrículada hacia arriba (**Fig. 3.I.9**).

A continuación introducimos las placas Petri en la estufa de incubación a 22 ± 2 °C, de tal manera que la placa quede bocabajo, para evitar así ahogar el crecimiento bacteriano (Norma UNE-EN ISO 9308-1).

Si el número de unidades formadoras de colonias es incontable, como puede ser nuestro caso, se procederá a repetir el procedimiento filtrando 1 mL de muestra previa dilución en 9 mL en una disolución preparada de cloruro de sodio (concentración 4,3 g/L).

b) Incubación y diferenciación

Después de la filtración, se coloca la membrana en la placa que contiene el medio de cultivo y se introduce en la estufa, de tal manera que la placa quede bocabajo para evitar así ahogar el crecimiento bacteriano. Procedemos de esta manera a su incubación en condiciones aerobias a 22 °C durante 24 y 48 h.



Fig. 3.I.9. Esquema de método de crecimiento de bacterias por filtración en membrana.

c) Recuento de colonias

Para la temperatura de incubación y siguiendo la norma ISO 8199, se cuentan las colonias que se observan en cada placa y se calcula el número estimado de unidades formadoras de colonias (u.f.c.) presentes en 1 mL de muestra (AENOR, 1998) (**Fig. 3.I.10**).



Fig. 3.I.10. Imagen vista del recuento de u.f.c. para el agua tratada.

3.I.2.7. Determinación de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos

3.I.2.7.1. Principio

Se filtra la muestra bien mezclada por un filtro estándar de fibra de vidrio ($\varnothing = 45$ mm y tamaño de poro $1,6 \mu\text{m}$), y el residuo retenido en el mismo se seca a un peso constante a $103-105$ °C. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión (si este material obtura el filtro y prolonga la operación de filtrado, la diferencia entre el total de sólidos y el total de sólidos disueltos puede proporcionar un cálculo aproximado de los sólidos totales en suspensión) (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

Para el cálculo de los sólidos en suspensión volátiles (y por diferencia, los fijos), el residuo obtenido del análisis de sólidos en suspensión totales se incinera, a peso constante, a una temperatura de 550 ± 50 °C. Los sólidos remanentes representan los sólidos totales fijos en suspensión, mientras que la pérdida de peso por ignición representa los sólidos volátiles (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

La determinación es útil para el control de las operaciones en plantas de tratamiento de aguas residuales, porque ofrece un cálculo aproximado de la cantidad de materia orgánica presente en fracción sólida del agua residual, lodos activados y residuos industriales.

3.I.2.7.2. Interferencias

Deben eliminarse de la muestra las partículas gruesas flotables o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se decide que su inclusión no es deseable en el

resultado final. Puesto que un residuo excesivo sobre el filtro puede formar una costra hidrófila, límitese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg. Para las muestras ricas en sólidos disueltos, lávese meticulosamente el filtro para asegurar la eliminación del material disuelto. Los tiempos de filtración prolongados, consecuencia de la obturación del filtro, pueden originar resultados altos debido a una cantidad excesiva de sólidos capturados en el filtro obturado.

Durante el proceso de secado pueden producirse errores negativos en los sólidos volátiles por pérdida de materia evaporable.

3.I.2.7.3. Instrumental

Los aparatos y el material necesario se enumeran a continuación:

- Discos de filtrado estándar de fibra de vidrio de $\varnothing = 45$ mm y tamaño de poro 1,6 μm , FilterLab, ref. MFV1.
- Dispositivo de filtrado.
- Matraz de succión.
- Portafiltros.
- Horno de secado, para operaciones de 105 ± 2 °C.
- Horno de mufla, para operaciones a 550 ± 50 °C.
- Desecador para discos de filtrado.

3.I.2.7.4. Procedimiento

a) Preparación del disco de filtrado

Se inserta el disco con la cara rugosa hacia arriba en el aparato de filtrado. Se hace el vacío y se lava el disco con 3 volúmenes sucesivos de 20 mL de agua destilada. A continuación, se succiona hasta eliminar todo vestigio de agua, y se retira el agua de lavado. Se quita el filtro del aparato de filtrado y se traslada a una plancheta de aluminio o acero inoxidable. Se lleva el disco de filtrado sobre la plancheta de aluminio a un horno a $103 - 105$ °C durante una hora (si se van a medir sólidos volátiles, incinérse a 550 ± 50 °C en el horno de mufla), y posteriormente se saca el disco del horno y se dispone en desecador para equilibrar la temperatura y posteriormente proceder a su pesado. Se repite el ciclo de secado o incineración, enfriamiento, desecación y pesado hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso sea menor de 0,5 mg entre pesadas sucesivas. Consérvese en desecador hasta que se necesite. Pesarse inmediatamente antes de usar.

b) Análisis de la muestra

Se monta el aparato de filtrado y se coloca el filtro para iniciar la succión. Para ajustar el filtro, se humedece éste con una pequeña cantidad de agua destilada. Se filtra un volumen medido de muestra bien mezclada por el filtro.

Se procede al lavado con tres volúmenes sucesivos de 10 mL de agua destilada, permitiendo el drenaje completo del filtro entre lavados, y se continua succionando durante unos tres minutos después de terminar el filtrado. Se separa cuidadosamente el filtro del aparato y se traslada a una plancheta de aluminio o acero inoxidable. Alternativamente, se procede a lavar el matraz y el portafiltros. Se seca en horno durante al menos una hora y se enfría en desecador para equilibrar la temperatura y pesamos. Se repite el ciclo de secado, enfriamiento, desecación y pesado hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso sea menor del 4% del peso previo o menor de 0,5 mg (escoger la menor de ambas).

Para la medida de los sólidos en suspensión volátiles, se incinera el residuo producido en el método de cálculo de los sólidos en suspensión totales explicado anteriormente, a peso constante, en un horno de mufla a temperatura de 550 ± 50 °C. Se deberá elevar el horno a esta temperatura antes de introducir la muestra. Por lo general, la incineración sólo precisa de 15 a 20 minutos.

Se debe posteriormente enfriar el disco de filtro al aire hasta que haya disminuido el calor, colocándolo en un desecador para proceder a su enfriamiento final en una atmósfera seca, cuidando de no sobrecargar el desecador.

Pesamos el disco tan pronto como se haya enfriado para equilibrar la temperatura. Repetimos el ciclo de incineración, enfriado, desecación y pesado hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso sea menor del 4 % del peso previo.

3.I.2.7.5. Cálculos

$$\text{Sólidos totales en suspensión (mg/L)} = (B - A) * 1000 / V_{\text{muestra}}$$

donde:

B = peso del filtro + residuo seco, mg.

A = peso del filtro, mg.

V_{muestra} , mL.

$$\text{Sólidos volátiles en suspensión (mg/L)} = (B - C) * 1000 / V_{\text{muestra}}$$

$$\text{Sólidos fijos en suspensión (mg/L)} = \text{s.s. totales} - \text{s.s. volátiles}$$

donde:

B = peso del filtro + residuo seco antes de incineración, mg.

C = peso del filtro + residuo seco después de incineración, mg.

V_{muestras} mL.

3.1.2.8. Determinación de la alcalinidad total y concentración de carbonatos y bicarbonatos

La determinación de la alcalinidad total y concentración de carbonatos y bicarbonatos se llevó a cabo mediante el método de titulación.

3.1.2.8.1. Material y reactivos

Los materiales y reactivos empleados para la determinación de estos parámetros analíticos son los siguientes:

- Matraz Erlenmeyer 250 mL.
- Pipetas graduadas.
- Bureta 50 mL.
- Embudo vidrio.
- Vaso de precipitado 250 mL.
- Disolución de H_2SO_4 0,02 N previamente contrastada.
- Fenolftaleína 0,5% en etanol.
- Anaranjado de metilo 0,05% en agua destilada.

3.1.2.8.2. Descripción

La alcalinidad de un agua representa su capacidad para neutralizar ácidos y constituye la suma de todas las bases titulables. El valor medido puede variar significativamente con el pH de punto final utilizado. La alcalinidad es la medida de una propiedad agregada del agua, y solamente puede interpretarse en términos de sustancias específicas cuando se conoce la composición química de la muestra (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

La alcalinidad es importante en muchos usos y tratamientos de aguas naturales y residuales. La alcalinidad de muchas aguas de superficie depende primordialmente de su contenido en carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, por lo que suele tomarse como una indicación de la concentración de estos componentes. Los valores determinados pueden incluir

también la contribución de boratos, fosfatos, silicatos y otras bases, cuando se hallen presentes. La alcalinidad por exceso de concentración de metales alcalinotérreos tiene importancia para la determinación de la aceptabilidad de un agua para irrigación. Las determinaciones de alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos de tratamiento de aguas limpias y residuales.

3.I.2.8.3. Fundamento teórico del método de titulación

Ácidos o bases polifuncionales son aquéllos que pueden ceder o aceptar un protón. Estas sustancias se ionizan por etapas y su valoración da como resultado curvas con múltiples puntos de inflexión, en función del número de equilibrios de disociación existentes, a cada uno de los cuales le corresponde una constante. Para detectar los diferentes puntos de equivalencia es imprescindible una adecuada elección del indicador a utilizar (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

Los iones hidróxilo presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos reaccionan con las adiciones de ácido estándar. Por tanto, la alcalinidad depende del pH de punto final utilizado. Cuando la alcalinidad se debe enteramente al contenido de carbonatos y/o bicarbonatos, el pH en el punto de equivalencia de la titulación se determina en función de la concentración de un poliacido, dióxido de carbono (CO_2).

Las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos pueden ser determinadas mediante la adición de una disolución de un ácido mineral de concentración conocida cuyos intervalos de viraje comprenden los valores de pH de los puntos de equivalencia correspondientes a ambos equilibrios ($K_{a1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$). Dicha concentración depende, a su vez, del tipo de carbonato total nativo existente de cualquier pérdida que pueda haberse producido durante la titulación.

Como puntos de equivalencia de las concentraciones de alcalinidad correspondientes, en mg de CaCO_3/L , se sugieren los valores de pH que se expresan a continuación. “Alcalinidad de fenolftaleína” es un término empleado tradicionalmente para designar la cantidad medida mediante titulación a $\text{pH} = 8,3$ independientemente del indicador de color utilizado en su caso para la determinación. Las llamativas variaciones de color producidas por el púrpura de metracresol ($\text{pH} = 8,3$) y el verde de bromocresol ($\text{pH} = 4,5$) conceden utilidad a estos indicadores para la titulación de alcalinidad.

3.I.2.8.4. Procedimiento

Se pipetea a un matraz Erlenmeyer 100 mL del agua problema, se le adicionan unas gotas del indicador (fenolftaleína), se agita convenientemente hasta total homogeneización y observamos que la muestra adquiere una tonalidad rosa. Desde la bureta se añade disolución H_2SO_4 0,02 N hasta que se observa un cambio en la disolución del rosado inicial a un color transparente. Anotamos el volumen gastado, V_1 .

Seguidamente, se pipetea a un matraz Erlenmeyer otros 100 mL del agua problema, se le adicionan unas gotas del indicador (naranja de metilo), se agita convenientemente hasta total homogeneización y observamos que la muestra adquiere una tonalidad verde-azulada. Desde la bureta se añade la disolución H_2SO_4 0,02 N hasta que se observa un cambio en la disolución del verde-azulado inicial a un color transparente. Anotamos el volumen gastado, V_2 .

3.I.2.8.5. Cálculos

Los cálculos que se siguieron fueron los siguientes:

$$V_{gastado\ total} = V_3 = V_1 + V_2 \rightarrow Alc_{total} (mg\ CaCO_3/L) = (V_3 * N * 50000) / V_{muestra}$$

$$[CO_3^{2-}], (mg\ CaCO_3/L) = (2 * V_1 * N * 30000) / V_{muestra}$$

$$[HCO_3^-], (mg\ CaCO_3/L) = ((V_2 - 2 * V_1) * N * 61000) / V_{muestra}$$

donde:

$$50000 = (1/2) * P_m(H_2SO_4) * 1000, mL/L$$

$$30000 = (1/2) * P_m(CO_3^{2-}) * 1000, mL/L$$

$$61000 = P_m(HCO_3^-) * 1000, mL/L$$

3.I.2.9. Determinación de la concentración aniónica y catiónica

3.I.2.9.1. Principio

El método analítico elegido en este trabajo para examinar el contenido catiónico y aniónico del agua del lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso pseudo-Fenton y posterior filtración, así como de las muestras de permeado de las operaciones de membrana (NF y OD), es el de cromatografía iónica (IC) por medio de columnas rellenas con resinas para separar y determinar los iones presentes en las muestras de agua problema.

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija o estacionaria y otra móvil. En cromatografía iónica, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija (Fritz *et al.*, 2000; Weiss, 2004).

Un equipo para cromatografía iónica de alta resolución se puede representar por el siguiente esquema:

- fase móvil,
- bomba,
- válvula inyectora,
- columna, detector de conductividad iónica,
- registrador integrado.

Cuando se produce la separación en la columna, los componentes de la mezcla pasan por el detector de conductividad, que produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de materia y esa señal es enviada al registrador que realiza un gráfico de intensidad en función del tiempo (cromatograma): cada pico corresponde a un componente de la muestra. El integrador calcula el área correspondiente a cada pico, que es proporcional a la cantidad de sustancia.

3.I.2.9.2. Metodología

Las concentraciones iónicas en el influente a las etapas de membrana, así como el permeado de las mismas (NF y OI) se analizó mediante un cromatógrafo iónico Dionex DX-120 (**Fig. 3.I.11**). Primariamente, las muestras se prefiltraron (previa dilución 1/10 y 1/2 en el caso de las muestras del influente) a través de filtros de acetato de celulosa de 22 μm , para evitar de este modo la introducción de impurezas en el cromatógrafo iónico que pudieran dañarlo.

El cromatógrafo está equipado con las columnas aniónicas y catiónicas IonPac AG9-HC e IonPac CS12A respectivamente, mientras que la supresión de cationes y aniones se determinó con las supresoras autoregeneradoras ASRS-300 (4 mm) y CSRS-300 (4 mm).



Fig. 3.I.11. Equipo de cromatografía iónica DX-120 (C.I.C.T., Universidad de Jaén).

Asimismo, para evitar la introducción en el circuito del cromatógrafo de pequeñas burbujas de aire, la disolución eluyente se filtró y sonicó de modo previo a cada serie de análisis. El caudal de entrada del eluyente se fijó en 1 mL/min y las presiones para los análisis aniónicos y catiónicos fueron de 135 bar y 64 bar, respectivamente. Las disoluciones tampón de eluyente utilizadas para los análisis aniónicos y catiónicos, 9mM NaHCO₃/Na₂CO₃ y 20 mM MSA (ácido metasulfónico) respectivamente, fueron provistas por Sigma Aldrich (Fluka), así como las disoluciones patrón para la determinación de las rectas de calibrado aniónicas y catiónicas.

Los análisis de los datos cromatográficos se realizaron con el software PeakNet 5.1. Se utilizaron reactivos con pureza superior al 99 % en todos los procedimientos analíticos, que fueron aplicados como mínimo por triplicado.

3.1.2.10. Cálculo del índice de saturación

3.1.2.10.1. Principio

Los índices de saturación de carbonato cálcico (CaCO₃) son empleados habitualmente para evaluar la tendencia del agua a formar o disolver precipitados. Esta evaluación es muy útil para elaborar programas de control de corrosión y en la prevención de precipitados de CaCO₃ en la superficie de las membranas de ósmosis inversa (APHA, AWWA, WPCF, 1992; Filmtec Membranes, 2008).

Las aguas sobresaturadas de CaCO₃ tienden a precipitar esta sal, mientras que las infrasaturadas tienden a disolverla. Las saturadas, es decir, aquellas en las que el CaCO₃ está en equilibrio, no presentan tendencia ni a disolverlo ni a precipitarlo. Por tanto la saturación representa la línea divisoria entre precipitación probable e improbable.

Los índices más ampliamente usados son:

- a) *Índice de Saturación (IS)*.
- b) *Saturación Relativa (SR)*, también llamado *Índice de Fuerza de Conducción (IFC)*.
- c) *Índice Ryznar (IR)*.
- d) *Índice de Estabilidad para Ósmosis Inversa de Stiff y Davis (S&DSI)*.
- e) *Índice de saturación de Langelier (LSI_c)*.

El *índice de saturación (IS)* es, con mucho, el más ampliamente usado y el que determinaremos y describiremos a continuación. El *SR* y el *IR* están relacionados. El *IR* se ha utilizado durante años, a veces con buenos resultados, pero debido a su carácter semiempírico puede resultar menos fiable que el *IS*.

3.I.2.10.2. Cálculo del índice de saturación para el influente a las membranas

El *índice de saturación* de una disolución cualquiera se determina a partir de la ecuación:

$$IS = pH - pH_s \quad (3.I.1)$$

donde:

pH = pH del medio (en nuestro caso, agua residual pretratada).

pH_s = pH de solubilidad del agua, es decir, si estuviera en equilibrio con el CaCO_3 en las concentraciones existentes de ión calcio $[\text{Ca}^{2+}]$ e ión carbonato $[\text{HCO}_3^-]$.

Un IS positivo significa que el agua está sobresaturada de CaCO_3 y uno negativo indica que está infrasaturada; un IS cero representa un agua en equilibrio con esta sal. El pH_s podemos calcularlo analíticamente de la siguiente manera:

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[\text{Ca}^{2+}] + p[\text{HCO}_3^-] + 5 \cdot pf_m \quad (3.I.2)$$

donde:

K_2 = constante de 2ª disociación para el ácido carbónico a la T del agua.

K_s = constante de solubilidad del producto para el CaCO_3 a la T del agua.

$[\text{Ca}^{2+}]$ = concentración de iones calcio, mol/kg.

$[\text{HCO}_3^-]$ = concentración de iones bicarbonato, mol/kg.

f_m = coeficiente de actividad para especies monovalentes a la T especificada. El índice p que precede a una variable: designa el $-\log_{10}$ de esa variable.

Los valores pK_2 , pK_s y pf_m se obtienen de la **Tabla 3.I.8**, hallados para temperaturas seleccionadas. Esta tabla proporciona varios valores para pK_s . En los sistemas acuosos pueden formarse distintos isomorfos de CaCO_3 , entre los que se incluyen la *calcita* ($pK_{s,c}$), la *aragonita* ($pK_{s,a}$), y la *vaterita* ($pK_{s,v}$), cada uno con propiedades de solubilidad diferentes. Estas diferencias pueden ajustarse calculando el pK_s para el compuesto de formación más probable, que para el agua natural es la calcita.

La concentración de calcio se halla a partir de la expresión siguiente:

$$[\text{Ca}^{2+}] = Ca_t - Ca_{ip} \quad (3.I.3)$$

donde:

Ca_t = calcio total, mol/kg.

Ca_{ip} = calcio asociado con iones pares, como CaHCO_3^+ , CaSO_4^0 y CaOH^+ , mol/kg. No es útil para formar CaCO_3 . En nuestro caso, podemos despreciar dicho término, puesto que su valor es prácticamente nulo.

Tabla 3.I.8

Constantes para el cálculo del pH_s del agua (APHA, AWWA, WPCF, 1992).

T, °C	pK ₂	pK _{s,c}	pK _{s,a}	pK _{s,v}	pK _w	A
5	10,55	8,39	8,24	7,77	14,73	0,494
10	10,49	8,41	8,26	7,80	14,53	0,498
15	10,43	8,43	8,28	7,84	14,34	0,502
20	10,38	8,45	8,31	7,87	14,16	0,506
25	10,33	8,48	8,34	7,91	13,99	0,511
30	10,29	8,51	8,37	7,96	13,83	0,515
35	10,25	8,54	8,41	8,00	13,68	0,520
40	10,22	8,58	8,45	8,05	13,53	0,526
45	10,20	8,62	8,49	8,10	13,39	0,531
50	10,17	8,66	8,54	8,16	13,26	0,537
60	10,14	8,76	8,64	8,28	13,02	0,549
70	10,13	8,87	8,75	8,40	-	0,562
80	10,13	8,99	8,88	8,55	-	0,576

En cuanto a la concentración de bicarbonato, la calculamos a partir de:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk}_t - \text{Alk}_0 + 10^{(pf_m - pH)} - 10^{(pH + pf_m - pK_w)}}{1 + 0,5 \cdot 10^{(pH - pK_2)}} \quad (3.I.4)$$

donde:

Alk_t = alcalinidad total, determinada por titulación del punto final de ácido carbónico, equivalentes/L.

Alk_0 = alcalinidad a la que contribuyen NH_3^0 , H_3SiO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CH_3COO^- , HS^- e iones pares como CaHCO_3^+ y MgOH^+ . Estas contribuciones son pequeñas, por lo general, en comparación con las de los componentes considerados normalmente (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- y H^+), por lo que puede despreciarse.

K_w = constante de disociación para el agua, a la temperatura de ésta.

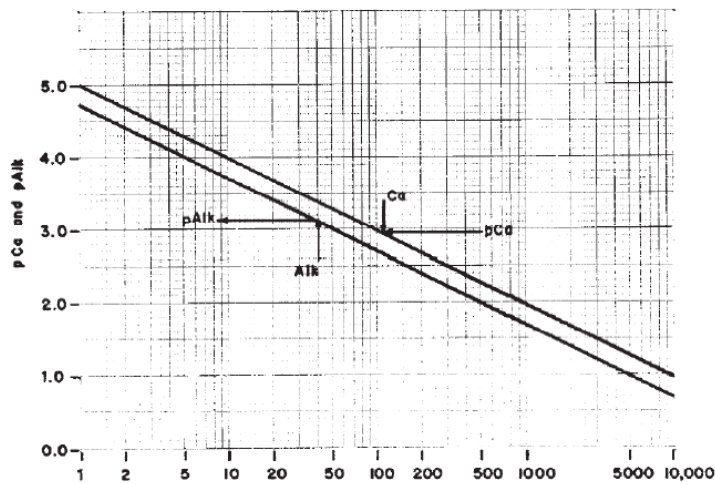


Fig. 3.I.12. Cálculo de $p[Ca^{2+}]$ y $pAlk$ (ASTM International D 4582 - 91, 2001).

Los valores de $p[Ca^{2+}]$ y $pAlk$ pueden calcularse (ec. 3.I.4) o también se pueden estimar a partir de la gráfica anterior (**Fig. 3.I.12**). Por último, el término pf_m se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$pf_m = A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \quad (3.I.5)$$

donde:

$$A = \text{actividad} = 1,82 \cdot 10^6 \cdot (E \cdot T)^{-1,5}$$

$$E = \text{constante dieléctrica} = \frac{60954}{T+116} - 68,937$$

$$I = \text{fuerza iónica} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [x_i] z_i^2$$

$[x_i]$ = concentración del componente i , mol/kg

z_i = carga de la especie i

3.I.2.10.3. Estimación del índice de saturación para el concentrado/retenido

El cálculo del *índice de saturación del retenido* o *concentrado* es muy importante, ya que un valor positivo implicará saturación de esta corriente respecto del $CaCO_3$, con el efecto negativo que la precipitación de dicha sal puede producir sobre la superficie de la membrana.

Para calcularlo se lleva a cabo el mismo procedimiento descrito con anterioridad para el agua de alimentación:

$$IS_r = pH_r - pH_{s,r} \quad (3.I.6)$$

donde:

pH_r = pH del medio (en nuestro caso el retenido o concentrado).

$pH_{s,r}$ = pH de saturación del retenido, es decir, si estuviera en equilibrio con el CaCO_3 en las concentraciones existentes de ión calcio $[\text{Ca}^{2+}]$ e ión carbonato $[\text{HCO}_3^-]$.

Se procede al cálculo de $pH_{s,r}$ del mismo modo que para la alimentación, con la salvedad de que ahora se tendrán que recalcular las concentraciones de las distintas especies iónicas para el retenido (ver **Fig. 3.I.13**). Fijado un *factor de recuperación* Y para el permeado, el flujo de salida de la corriente de retenido podrá ser estimado y tendrá el siguiente valor:

$$F_r = F_f \cdot (1 - Y) \quad (3.I.7)$$

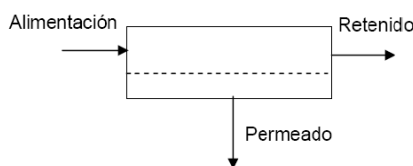


Fig. 3.I.13. Esquema de las corrientes de un proceso de membranas.

Por tanto, la concentración de las especies iónicas en el retenido será:

$$[x_i]_r = \frac{[x_i]_f}{1 - Y} \quad (3.I.8)$$

donde:

$[x_i]_r$ = concentración de la especie iónica i en el retenido.

$[x_i]_f$ = concentración de la especie iónica i en la alimentación.

Y = factor de recuperación de permeado, en valor unitario.

Una vez calculado el $pH_{s,r}$ se procede a calcular el valor de pH_r del modo que se describe a continuación: conocido el valor del pH de la alimentación, se obtiene en la siguiente gráfica (**Fig. 3.I.14**) el valor de la razón entre la alcalinidad de la alimentación (mg/L) y su concentración en dióxido de carbono libre ($R_{\text{MO Alk/CO}_2^*}$).

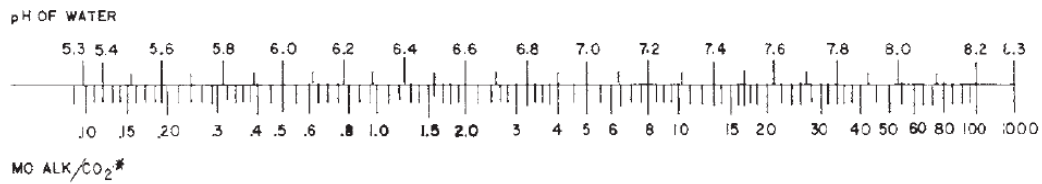


Fig. 3.I.14. Razón entre alcalinidad y concentración de dióxido de carbono libre, en función del pH (ASTM International D 4582 - 91, 2001).

Conocido el valor de este *ratio* ($R_{MO\ Alk/CO_2^*}$) de la alimentación y el valor de la alcalinidad de la alimentación (Alk_f), hallado anteriormente por valoración del punto final del ácido carbónico, se despeja el valor de la concentración de dióxido de carbono libre en la alimentación, $[CO_2]^*$.

Se puede suponer que la concentración de dióxido de carbono en el retenido o concentrado es igual a la concentración del mismo en la corriente de alimentación, puesto que las membranas son barreras semipermeables, permeables al CO_2 . Por otra parte, la alcalinidad del retenido (Alk_r) se puede calcular en función de la alcalinidad de la alimentación (Alk_f) y del factor de recuperación de permeado (Y) según la ecuación:

$$Alk_r = Alk_f \cdot \frac{1 - Y(SP_{Alk})}{1 - Y} \quad (3.I.9)$$

donde:

Alk_r = alcalinidad del retenido, mg/L o eq/L.

Alk_f = alcalinidad del agua de alimentación, mg/L o eq/L.

SP_{Alk} = paso de alcalinidad, expresado decimalmente; es un parámetro que depende del pH de la disolución alimentada y nos lo facilita el fabricante de la membrana; en nuestro caso lo consideramos cero.

Y = factor de recuperación de permeado, expresado decimalmente.

Por lo tanto, conocidos ya los valores de la concentración de dióxido de carbono libre en el retenido o concentrado y el valor de alcalinidad total en esta corriente, se calcula el valor del *ratio* ($R_{MO\ Alk/CO_2^*}$) del retenido, y con éste se acude al gráfico indicado anteriormente (**Fig. 3.I.14**) para obtener el valor de pH_r que corresponde a dicho *ratio*.

3.I.2.10.4. Ajuste del pH del agua de alimentación

Se ajustará el pH del agua de alimentación de modo que, para el factor de recuperación del permeado elegido ($Y = 80 \pm 10\%$), el *índice de saturación* del *concentrado* esté próximo al

valor $0 \pm 0,5$ que como se señaló al principio de este apartado, es el valor de saturación próximo que debe tener el agua en el sistema de membranas para evitar la precipitación de carbonato cálcico en la superficie de ésta.

Para ello se añade una determinada cantidad de ácido sulfúrico “ x ” (mg H₂SO₄ 100%/mL H₂O), de modo que se cumplirá que (ASTM International D 4582 - 91, 2001):

$$Alk_{final} = Alk_f - 1,02 \cdot x \quad (10.a)$$

$$[CO_2^*]_{final} = [CO_2^*]_f + 0,9 \cdot x \quad (10.b)$$

donde:

Alk_f = alcalinidad del agua de alimentación o influente, mg/L.

Alk_{final} = alcalinidad influente después de la acidificación, mg/L.

$[CO_2^*]_f$ = concentración de CO₂ libre en el agua de alimentación, mg/L.

$[CO_2^*]_{final}$ = concentración CO₂ libre en agua alimentación acidificada, mg/L.

Se lleva a cabo un proceso de cálculo iterativo del volumen de ácido sulfúrico (mL) a añadir, del modo que se describe a continuación:

- Se supone un valor “mL H₂SO₄ 100% / mL H₂O” para alcanzar el pH deseado.
- Conocida la riqueza del H₂SO₄ (98 %) y su densidad (1,89 g/mL) se calcula, a partir del valor supuesto en mL de ácido sulfúrico que sería necesario añadir, los “mg H₂SO₄ 98% / mL H₂O” ($x = 1,93 \cdot 10^3 \cdot \text{mL H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% / mL H}_2\text{O}$).
- Conocido el valor de “ x ”, se pueden calcular los valores de alcalinidad y concentración de dióxido de carbono libre del agua de alimentación con el pH ya ajustado (Alk_{final} y $[CO_2^*]_{final}$).
- Se calcula el valor de la razón entre la alcalinidad final y el valor de dióxido de carbono libre final, y se comprueba si coincide éste con el valor que debería tener dicho ratio para un agua del pH deseado, según la **Fig. 3.I.14**.
- Se repite la secuencia hasta que el valor supuesto de ácido sulfúrico a añadir dé un valor del ratio acorde al valor teórico de la **Fig. 3.I.14**.
- Finalmente, se calcula el volumen (mL) de ácido sulfúrico total multiplicando los “mL H₂SO₄ 98% / mL H₂O” por el volumen total del agua de alimentación.

3.I.2.11. Cálculo de la presión osmótica y concentración iónica equivalente

3.I.2.11.1. Principio

Conocer el valor de la presión osmótica de la disolución de aporte es clave en el diseño de un proceso de OI y NF, ya que ésta condiciona la presión de trabajo y, por tanto, el consumo de energía en el proceso (Fariñas Iglesias, 1998).

Consideraciones termodinámicas permiten establecer que la relación entre la presión osmótica de una disolución y la concentración de las sustancias que la componen viene dada por la ecuación (Fariñas Iglesias, 1998):

$$\Pi = -\left(\frac{RT}{V_0}\right) \text{Lna}_0$$

siendo:

Π = presión osmótica de la disolución, bar.

a_0 = actividad del disolvente (en nuestro caso agua).

R = constante de los gases perfectos, $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

T = temperatura absoluta, K.

V_0 = volumen molar parcial del disolvente en la disolución.

3.I.2.11.2. Cálculos de la presión osmótica

La actividad del agua en una disolución, sabiendo que en un kg de agua existen 55,51 moles, viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Lna}_0 = \frac{\sum m_i}{55,51} \cdot \emptyset$$

Se pueden observar los valores de RT y RT/V_0 para el agua de acuerdo a lo propuesto por *Dresner y Johnsons* en la siguiente **Tabla 3.I.9**. Reordenando la ecuación de la presión osmótica y sustituyendo valores queda finalmente la siguiente expresión (Fariñas, 1998):

$$\Pi = 0,08308 \cdot \emptyset (t + 273,15) \sum m_i$$

siendo:

Π = presión osmótica de la disolución, bar.

\emptyset = coeficiente osmótico.

t = temperatura del agua, °C.

$\sum m_i$ = sumatoria de las molalidades de todos los constituyentes de la disolución, tanto iónicos como no iónicos.

La molalidad de cada constituyente se calcula mediante la siguiente expresión:

$$m_i = \frac{c_i}{1000 \cdot Pm_i \frac{10^6 - STD}{10^6}}$$

donde:

c_i = concentración del componente i de la disolución, en mg/L.

Pm_i = peso molecular del componente i de la disolución.

STD = contenido en sales totales de la disolución, en mg/L.

Tabla 3.I.9

Valores de RT y RT/V₀ para el agua de acuerdo a lo propuesto por Dresner y Johnsons (Fariñas Iglesias, 1998).

T, °C	RT			RT/V ₀	
	cal/mol	kWh/mol*10 ⁻⁴	kWh/m ³	bar	Kgf/cm ² *10 ³
0	0,00	6,309	35,02	1,260	1,285
10	562,7	6,540	36,30	1,305	1,332
20	582,6	6,771	37,58	1,350	1,377
25	592,5	6,886	38,22	1,371	1,399
30	602,4	7,002	38,87	1,392	1,420
50	642,2	7,464	41,43	1,473	1,502
75	691,9	8,041	44,63	1,566	1,597
100	741,5	8,619	47,84	1,650	1,683

El coeficiente osmótico viene dado por la ecuación:

$$\phi = 1 - \frac{S}{3,375I} \cdot \left(A - 2LnA - \frac{1}{A} \right) + BI' + CI'^2$$

donde:

$$S = 1,17202 \left(\frac{I}{I'} \right) \cdot \left[\frac{23375,556}{D(t + 273,15)} \right]^{3/2} \cdot \rho^{1/2}$$

$$I = \text{fuerza iónica} = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

$$I' = \frac{1}{2} \sum m_i$$

En nuestro caso, la densidad del agua ha sido medida con un densímetro, aunque también podría estimarse según la siguiente expresión dependiente de la temperatura:

$$\rho = 1,00157 - 1,56096 \cdot 10^{-4}t - 2,69491 \cdot 10^{-6}t^2$$

Los parámetros A, B, C y D se calculan con las siguientes expresiones:

$$A = 1 + 1,5I^{1/2}$$

$$B = 6,72817 - \frac{348,662}{t + 273,15} - 0,971307 \ln(t + 273,15)$$

$$C = \frac{40,5016}{(t + 273,15)} - 0,721404 + 0,103915 \ln(t + 273,15)$$

$$D = 233,76 + \frac{5321}{t + 273,15} - 0,9297(t + 273,15) + 0,001417(t + 273,15)^2 - 8,292 \\ \cdot 10^{-7}(t + 273,15)^3$$

Para estimaciones rápidas pueden adoptarse los siguientes valores para el coeficiente osmótico (Fariñas Iglesias, 1998):

Aguas salobres: $\emptyset = 0,93$

Agua de mar: $\emptyset = 0,902$

3.I.2.11.3. Cálculo de la concentración equivalente

En los procesos de OI y NF, la concentración de la disolución a tratar suele expresarse en mg/L de NaCl, lo que equivale a la concentración que debería tener una disolución de NaCl que presentase la misma presión osmótica que la disolución a tratar.

La presión osmótica de una disolución de NaCl en agua viene dada por:

$$\pi = \frac{0,002654C_{NaCl}(t + 273,15)}{1000 - \frac{C_{NaCl}}{1000}}$$

siendo:

π = presión osmótica, bar.

C = concentración en mg/L de NaCl.

t = temperatura, °C.

Despejando de la ecuación anterior se tendrá que la concentración de una disolución expresada en ppm de NaCl, que será:

$$C_{NaCl} = \frac{1000\pi}{0,002654(t + 273,15) + \frac{\pi}{1000}}$$

Una vez calculada la concentración equivalente de NaCl, se procede a preparar la disolución para el ajuste de la presión transmembrana.

3.I.2.12. Análisis de distribución y tamaño de partículas

3.I.2.12.1. Principio

Se realizó un análisis de la distribución y tamaño de las partículas de las muestras de agua del lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso de oxidación pseudo-Fenton y posterior filtración con un analizador micrónico de partículas marca Liquid Sampler LS-200, así como un analizador de partículas nanométricas por dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering, DLS*) modelo Plus90, Brookhaven.

El equipo LS-200 consta de dos partes diferenciadas y unidas entre sí: la primera parte es el dosificador que consta de una jeringa de 10 mL, con la cual se puede dosificar la cantidad

de muestra deseada siempre que no sobrepase su volumen, y la segunda es el sensor, a través del cual pasará la muestra y quedarán las partículas de la misma contabilizadas y clasificadas por tamaños.

El rango de aplicación del sensor es de 2 a 125 μm , con una resolución de 1 μm y de 0,2 a 2 μm , con una resolución de 0,1 μm . El esquema del medidor se puede ver en la **Fig. 3.I.15**.

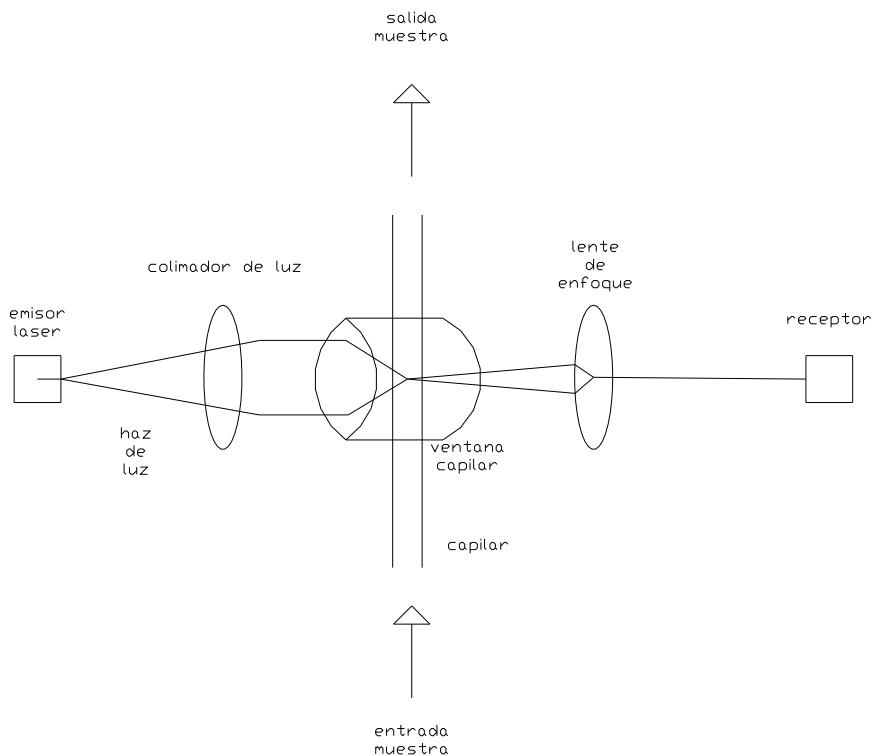


Fig. 3.I.15. Esquema del funcionamiento del medidor de partículas.

3.I.2.12.2. Método

Se basa en un fenómeno óptico de extinción en el cual un rayo de luz láser se focaliza, usando unas lentes cilíndricas, en uno de los lados de la célula capilar, la partícula circula individualmente a velocidad conocida a través de la misma y al interponerse en el camino del rayo reduce momentáneamente la cantidad de luz que alcanza la célula fotovoltaica colocada al otro extremo.

El voltaje que proporciona el fotodiodo, al ser obturado el rayo láser por una partícula, es directamente proporcional al voltaje que genera en ausencia de partículas, a la sección transversal de la partícula e inversamente proporcional a la sección transversal del sensor en la dirección del rayo incidente. La señal del fotodiodo se amplifica y convierte en una señal digital que a su vez se transforma en el tamaño de partícula mediante un microprocesador (**Fig. 3.I.16**).

La luz dispersada se detecta electrónicamente. Las señales electrónicas generadas por las partículas se usan para contar el número y tamaño de partículas. En el *LiQuilaz* la medición viene acompañada del uso de un conversor analógico-digital. El tamaño y número de partículas se almacena en el *LiQuilaz* para la futura transmisión al ordenador.

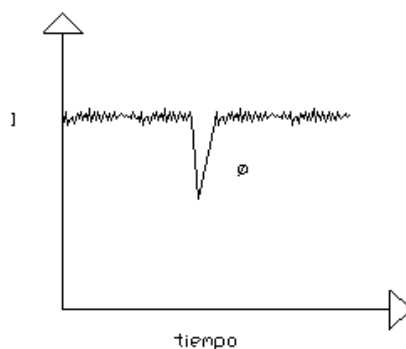


Fig. 3.I.16. Intensidad de luz frente al tiempo, método de extinción de análisis de partículas.

3.I.2.12.3. Distribución nanométrica

Como hemos indicado, se analizó complementariamente la distribución de partículas nanométricas presente en el influente a la etapa de membranas, con un analizador de partículas nanométricas por dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering, DLS*) modelo Plus90, Brookhaven.

Se examinó de distribución nanométrica a distintas temperaturas del efluente pretratado (entre 10 - 30 ° C). Previamente, las muestras se llevaron a tubos Falcon con membranas de tamaño de corte molecular (MWCO) de 10 kDa para su centrifugación, a efecto de eliminar las interferencias que puedan ocasionar las partículas de mayor tamaño en el analizador.

3.I.2.13. Gradación de materia orgánica

3.I.2.13.1. Aparatos y reactivos

- Centrífuga modelo Eppendorf 5804.
- Tubos Falcon con membranas de tamaño de corte molecular 3-100 kDa.
- Filtro de membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro, marca Sartorius 111306-047N de 47 mm de diámetro.
- Balanza de precisión 0,1 mg modelo ExplorerPro EP61023c, marca Ohaus.
- Pipetas de 5 y 10 mL.
- Disolución de HCl 1 N.

3.I.2.13.2. Método

Se llevó a cabo una gradación de la materia orgánica presente en las aguas del lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso de oxidación pseudo-Fenton y posterior filtración.

La gradación de la materia orgánica presente nos dará información acerca del tamaño de la materia orgánica que permanece en estas aguas después de pasar por el proceso de pretratamiento terciario, así como la cantidad de materia orgánica, en mg/L, de cada tamaño de corte molecular.

Antes de la primera gradación y entre la centrifugación de cada muestra y la siguiente, se procede a la limpieza de las membranas de los tubos Falcon como sigue:

- (i) 3 enjuagues con agua destilada o MilliQ[®], centrifugando durante 3 minutos a 4000 rpm, posteriormente,
- (ii) 1 lavado con disolución HCl 1N centrifugando durante 3 minutos a 4000 rpm, y finalmente,
- (iii) otros 3 enjuagues con agua destilada, centrifugando durante 3 minutos a 4000 rpm.
- (iv) Después de las operaciones de limpieza, se comprueba que el permeado del último enjuague de cada uno de los cinco tubos Falcon contenga una DQO = 0 ppm, evitando así introducir errores en la gradación de las muestras.

En primer lugar se filtraron 100 mL de cada una de las muestras del efluente pretratado, a través de un filtro de membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm . Seguidamente, del filtrado de cada una de las muestras de esta etapa se tomaron 15 mL, adicionándolos en diferentes tubos Falcon para su centrifugación. Estos tubos Falcon contienen en su interior membranas de un tamaño de corte molecular (MWCO) en el rango de la MF-NF: 100 kDa, 50 kDa, 30 kDa, 10 kDa y 3 kDa.

Se pesa cada tubo Falcon con el volumen de muestra, así como los contrapesos, para que los pesos de cada tubo Falcon y su contrapeso coincidan al ser introducidos en la centrífuga, y evitar así dañar el eje de ésta. La filtración de las muestras se lleva a cabo a una velocidad de centrifugación de 4000 rpm y tiempo 3 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de centrifugación, se analiza la DQO del filtrado para cada uno de los tamaños de corte.

Referencias

AENOR, 1998. Análisis de agua en vertidos industriales. Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid.

APHA, AWWA, WPCF, 1992. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Madrid: Díaz de Santos, p. 1816, ISBN: 84-7978-031-2.

ASTM International D 4582 - 91, 2001. Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis.

Fariñas Iglesias, M., 1998. Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones. Ed. McGraw-Hill.

Filmtec Membranes, 2008. Water Chemistry and Pretreatment: Calcium Carbonate Scale Prevention, Dow Chemical Company Tech Manual.

Fritz, J. S, Douglas, T., Gjerde, W., 2000. Ion chromatography. Ed. Wiley-VCH.

Norma UNE-EN ISO 9308-1: Calidad del agua. Detección y recuento de Escherichia coli y de bacterias coliformes. Parte 1: Método de filtración en membrana (ISO 9308-1:2000).

Norma UNE-EN ISO 6222: Calidad del agua. Enumeración de microorganismos cultivables. Recuento de colonias por siembra en medio de cultivo en agar nutritivo (ISO 6222:1999).

Weiss, J., 2004. Handbook of ion chromatography. Ed. Wiley-VCH.

3.II. Ensayos de filtración tangencial de NF y OI

3.II.1. Caracterización del influente

La corriente de entrada (influyente) a los procesos de membrana será el efluente oleícola pretratado, tras el proceso de tratamiento terciario consistente en (i) floculación previa, (ii) oxidación química pseudo-Fenton, (iii) floculación-neutralización, (iv) decantación y (v) filtración (a través de filtros en serie arena gruesa y hueso de aceituna). Este pretratamiento terciario ha sido descrito en el apartado *1.III.3. Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo.*

Se llevó a cabo una caracterización completa del efluente oleícola a la salida del pretratamiento descrito, consistente en análisis de pH; concentración de materia orgánica (DQO y fenoles totales), así como gradación de la materia orgánica remanente; sólidos en suspensión (totales, volátiles y fijos); crecimiento de bacterias aerobias mesófilas; alcalinidad, carbonatos y bicarbonatos; electroconductividad (EC), concentración iónica (aniónica y catiónica, destacando sodio, cloruros, hierro, calcio, magnesio y otras especies disueltas) e índice de saturación, presión osmótica (π_p) y concentración salina equivalente; y finalmente análisis de distribución de partículas micrométricas y nanométricas.

El pretratamiento terciario consigue la eliminación con éxito del problema relacionado con los compuestos orgánicos recalcitrantes a la oxidación (principalmente compuestos fenólicos), alcanzando además una muy alta reducción de la materia orgánica (DQO) y sólidos en suspensión (Tss) (ver **Tabla 1.III.1**, pág. 54). Sin embargo, este pretratamiento no es capaz de reducir la alta concentración de materia disuelta, principalmente iones monovalentes y divalentes, que no pueden ser eliminados por procesos físico-químicos convencionales.

Los altos valores de EC observados en el efluente oleícola pretratado (ver **Tabla 1.III.1**, pág. 54) son debidos principalmente a la considerable EC del efluente oleícola fresco de partida (OMW) en virtud de la alta presencia de hierro, cloruro y sodio en forma de sales potásicas (60-70%) y sulfatos, fosfatos y cloruros de hierro y calcio, junto con el incremento adicional en el efluente final pretratado de la concentración de iones sodio y cloruros, así como hierro, derivado de la adición del catalizador (cloruro férrico, $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,01 - 0,04 \%$ p/p, adicionado en el tanque de oxidación, reacción pseudo-Fenton) junto con el agente neutralizante (hidróxido sódico, NaOH 1 N, adicionado en el tanque de floculación-neutralización) en el pretratamiento terciario.

El objetivo final es evaluar la factibilidad de una etapa final de membranas (NF y/o OI) con el fin de reducir las altas concentraciones de materia inorgánica disuelta (reflejadas en los elevados valores de EC, así como de concentración de sodio, cloruros y hierro, principalmente), así como de materia orgánica (DQO) remanente en el efluente pretratado.

3.II.2. Descripción del equipo de filtración por membranas

Se empleó un equipo de membranas a escala laboratorio (Prozesstechnik GmbH, Basilea, Suiza) tipo flujo tangencial, para llevar a cabo la purificación final por membranas de NF y/o OI del efluente oleícola pretratado (conforme al pretratamiento terciario descrito en el apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo.*

En la **Fig. 3.II.1** se puede observar una fotografía del equipo de filtración tangencial por membranas, y en la **Fig. 3.II.2** se adjunta el diagrama de flujo del mismo. El equipo está equipado con tres tipos de módulos (“*housings*”) de membrana distintos (planas, espirales y tubulares), que pueden ser seleccionados por medio de una válvula de triple vía (SS-45XS12MM, Swagelok), y admite operar con membranas desde el rango de la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), hasta ósmosis inversa (OI).

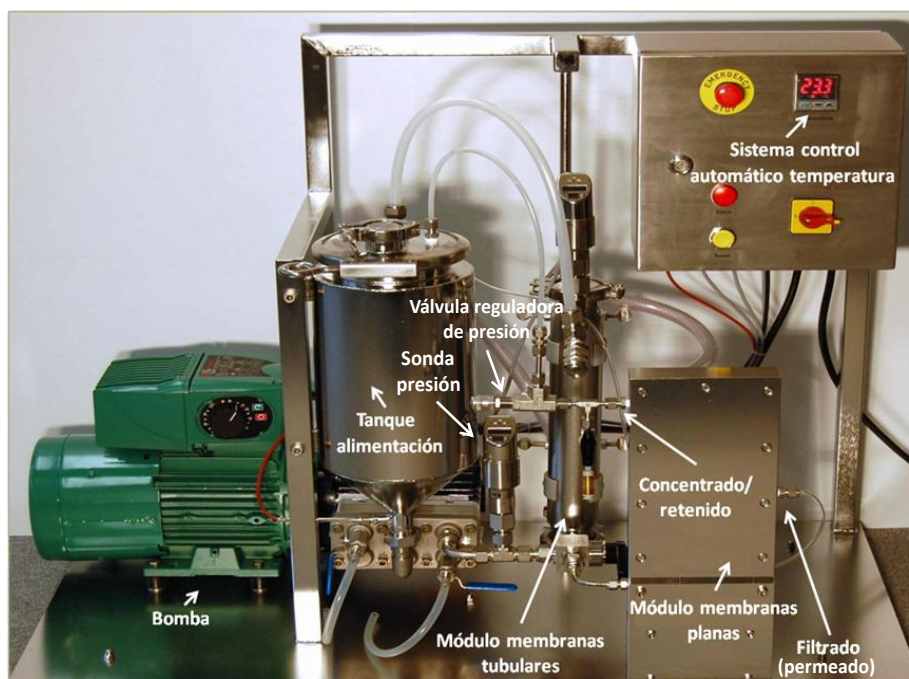
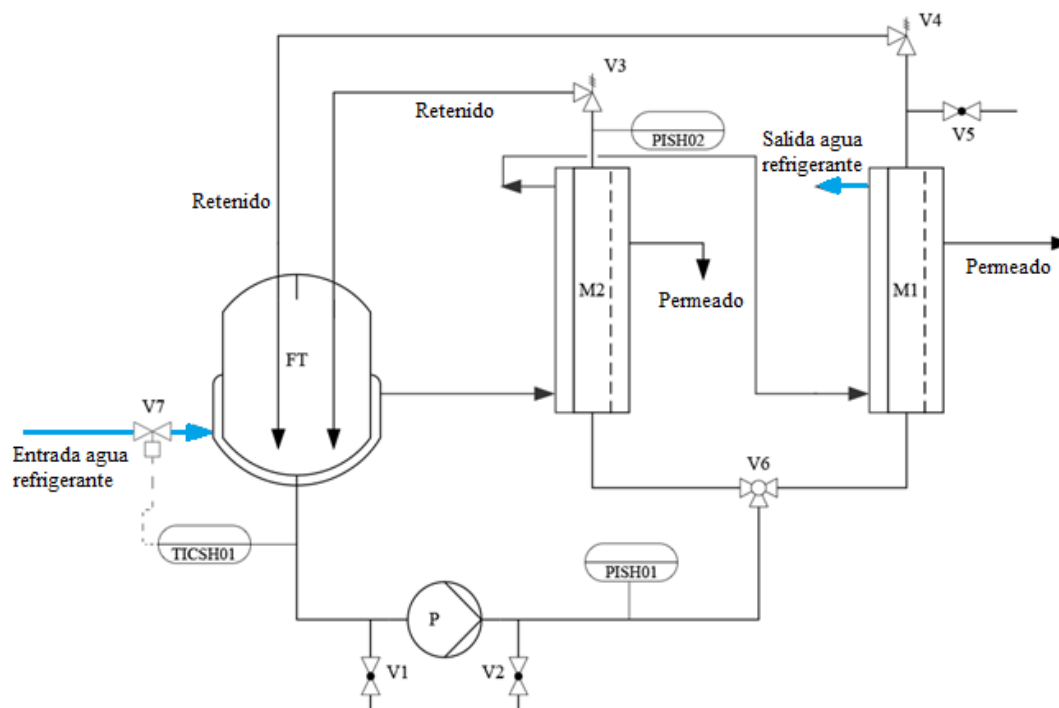


Fig. 3.II.1. Fotografía del equipo de membranas escala laboratorio.

El efluente oleícola pretratado se introduce en el tanque de alimentación no agitado ($V_{\text{máx}} = 5 \text{ L}$), el cual está encamisado para el control de su temperatura. El sistema tiene un volumen muerto (V_{muerto}) de 200 mL. El equipo consta de una bomba de diafragma (marca Hydra-Cell modelo D-03, bomba de desplazamiento positivo, presión máxima 70 bar, caudal máximo 12 L/h, potencia nominal 1,8 kW), para el bombeo del efluente oleícola pretratado al módulo de membrana seleccionado.



- (5) V1, V2: válvulas vaciado; V3, V4: válvulas regulación presión, módulos 2 y 1 respectivamente.
- (6) V5: válvula de purga, módulo M1; V6: válvula triple vía para seleccionar módulo deseado.
- (7) V7: válvula magnética para la entrada de agua a la camisa refrigerante.
- (8) M1: modulo de membranas planas; M2: modulo de membranas espirales/tubulares.
- (5) P: bomba de alimentación; FT: tanque de alimentación.
- (6) PISH01, PISH02: sensores de presión; TICSH01: sensor de temperatura.

Fig. 3.II.2. Diagrama de flujo del equipo de filtración tangencial por membranas.

Las principales variables de operación - presión operativa, temperatura y flujo tangencial - se miden y controlan en el sistema. La presión operativa se puede ajustar con precisión mediante una válvula de resorte reguladora (SS-R4512MM-SP, Swagelok), situada en la salida del concentrado y monitorizada por un medidor de presión digital (Endress+Hauser, model Ceraphant T PTC31). Esto permite el control independiente de la presión de operación ($P_{TM \text{ set point}} \pm 0,01 \text{ bar}$) y caudal de entrada.

La temperatura del sistema está regulada automáticamente ($T_{\text{set point}} \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$) por medio de un controlador de temperatura electrónico PID (proporcional-integral-derivativo) (marca Yokogawa, modelo UT100, rango de trabajo desde - 20 a 100 $^\circ\text{C}$), junto con una válvula magnética en el lazo de refrigeración/calefacción, que recircula agua desde un baño refrigerador/calefactor (PolyScience, modelo 7306) hacia el interior de la camisa refrigeradora/calefactora.

El sistema, asimismo, dispone de un sistema de protección automático contra sobrecalentamiento y sobrepresión. Todas las partes metálicas del equipo son de acero inoxidable 316L, para evitar la corrosión, excepto los tubos de salida de las corrientes de permeado y concentrado, fabricadas de polietileno químicamente resistente.

3.II.3. Descripción de las membranas y protocolos

3.II.3.1. Características nominales de las membranas

En el presente trabajo se utilizaron tres membranas distintas, en configuración plana: dos membranas de OI (modelos SC y AK) de características y propiedades bien diferenciadas (la primera, modelo SC, de altas presiones/alta estabilidad mecánica, y la segunda de bajas presiones/alta productividad) y una de NF (DK).

Las características nominales generales de las membranas vírgenes se detallan en la **Tabla 3.II.1**. El área activa efectiva de las membranas fue de 200 cm². Todas las membranas utilizadas en el presente trabajo fueron membranas comerciales, suministradas por GE Water and Process Technologies (EE.UU.).

La primera de las membranas de OI es de tipo TFC (compuesta de película delgada), con capa activa de poliamida (PA) entrecruzada sobre un soporte poroso (tipo UF) de polisulfona (PS) (ver apartado 1.IV.1.4. *Estructura de las membranas*, **Fig. 1.IV.6** y **Fig. 1.IV.7**). Las poliamidas aromáticas tienen propiedad de selectividad al permeado y una mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica. El grupo amida (-CO-NH-), sin embargo, tiene gran sensibilidad a la degradación oxidativa y no puede tolerar exposición de cloro ni siquiera en trazas.

Tabla 3.II.1

Especificaciones generales de las membranas vírgenes.

Tipo de membrana	Serie modelo	Material	Estructura	Propiedad superficial	Tamaño poro, nm	MWCO, Da	Máx. P, bar	Máx. T, °C
NF	DK	PA*/PS**	TFC ⁺	Hidrofílica	0,5	50-300	32	90
OI	AK	PA* aromática	Asim. ⁺	Hidrofílica	< 0.1	-	9	50
OI	SC	PA*/PS**	TFC ⁺⁺	Hidrofílica	< 0.1	-	40	90

* PA: poliamida; ** PS: polisulfona.

⁺⁺Asim.: asimétrica; ⁺⁺TFC: thin-film composite (compuesta de capa delgada).

Esta membrana ha sido fabricada por polimerización interfacial, proceso en el que una membrana altamente porosa pero con buenas propiedades mecánicas, en este caso de polisulfona, es recubierta con una capa más fina y permeoselectiva de otro polímero, en este caso poliamida, que determina las características de rechazo y permeabilidad, haciéndose finalmente reaccionar mediante un agente entrelazante (en inglés, *cross-linking agent*) (Baker, 1990; Cabasso, 1987; Petersen y Cadotte, 1990; Strathmann, 1990) (ver **Fig. 3.II.3**). Esta membrana de OI es de altas presiones ($P_{\text{máx}} = 40$ bar y permeabilidad nominal $K_{w, 22\text{ °C}} = 1,4 \pm 0,2$ L/hm²bar), con carga superficial electronegativa. En la **Tabla 3.II.2** se reportan las características nominales específicas de esta membrana.

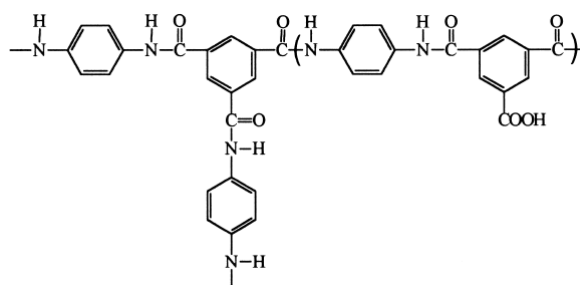


Fig. 3.II.3. Estructura química de la capa superficial de poliamida entrecruzada, membrana TFC (compuesta de película delgada) de poliamida sobre polisulfona (PA/PS).

Tabla 3.II.2

Especificaciones nominales de la membrana SC (OI).

Parámetros	Valores paramétricos
Fabricante	GE Water & Process Technologies
Modelo	Serie SC (OI)
Rechazo salino nominal, %	98,9
Área efectiva, m ²	0,02
Permeabilidad, L/hm ² bar	1,4 ± 0,2
Configuración	Plana
Dimensiones, cm	3,9 x 33,5 x 14,2
Composición química	TFC poliamida aromática/polisulfona
Naturaleza superficial	Hidrofílica
Presión máxima, bar	40
Temperatura máxima, °C	90
Rango de pH	1 - 11
Máximo índice de atascamiento (SDI)	5
Máxima concentración de cloro, ppm	500
Configuración espaciador	Plano, 45 mil paralelo

La segunda de las membranas de OI es de tipo asimétrica, de poliamida (ver apartado, 1.IV.1.4. *Estructura de las membranas*, Fig. 1.IV.6), fabricada por el proceso de inversión de fase (precipitación polimérica), en la que se precipita una disolución polimérica en una fase sólida rica en polímero (que forma la membrana) y una fase líquida pobre en polímero, que conforma los poros o espacios intersticiales de la membrana (Baker, 1990; Cabasso, 1987; Strathmann, 1990) (ver Fig. 3.II.4). Ésta es una membrana de OI de bajas presiones/alta permeabilidad ($P_{\text{máx}} = 9$ bar y permeabilidad nominal $K_{w, 22\text{ °C}} = 5,6 \pm 0,3$ L/hm²bar), con carga superficial electronegativa. En la **Tabla 3.II.3** se reportan las características nominales específicas de esta membrana.

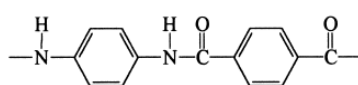


Fig. 3.II.4. Estructura química de la capa superficial de poliamida lineal, membrana asimétrica.

Tabla 3.II.3

Especificaciones nominales de la membrana AK (OI).

Parámetros	Valores paramétricos
Fabricante	GE Water & Process Technologies
Modelo	Serie AK (OI)
Rechazo salino nominal, %	99,0
Área efectiva, m ²	0,02
Permeabilidad, L/hm ² bar	5,6 ± 0,3
Configuración	Plana
Dimensiones, cm	3,9 x 33,5 x 14,2
Composición química	Asimétrica poliamida
Naturaleza superficial	Hidrofílica
Presión máxima, bar	9
Temperatura máxima, °C	50
Rango de pH	4 - 11
Máximo índice de atascamiento (SDI)	4
Máxima concentración de cloro, ppm	1000
Configuración espaciador	Plano, 45 mil paralelo

Finalmente, la membrana de NF (modelo DK) es de tipo TFC (compuesta de película delgada), con capa activa de poliamida entrecruzada sobre un soporte poroso (tipo UF) de polisulfona (ver apartado, *1.IV.1.4. Estructura de las membranas*, **Fig. 1.IV.6** y **Fig. 1.IV.7**). Esta membrana de NF ha sido procesada por polimerización interfacial (como se ha descrito anteriormente para la membrana TFC de OI modelo SC) (ver **Fig. 3.II.3**).

Las membranas de NF, también llamadas membranas de OI “loose” (no densas) son de desarrollo relativamente reciente, y presentan típicamente valores de flujo de permeado más elevados debido a su estructura nanoporosa. En virtud a esto y a su carga superficial (presencia de grupos terminales carboxílicos, amínicos y sulfónicos, ver **Fig. 3.II.3**), el efecto de repulsión iónica (efecto Donnan) juega un papel importante en sus características de flujo y rechazo iónico (iones de mayor carga serán más efectivamente rechazados por la misma).

Esta membrana de NF permite trabajar hasta una $P_{\text{máx}} = 32$ bar y presenta una permeabilidad nominal de $K_w, 22\text{ }^\circ\text{C} = 6,5 \pm 0,5$ L/hm²bar). En la **Tabla 3.II.3** se reportan las características nominales específicas de esta membrana.

Tabla 3.II.4

Especificaciones nominales de la membrana DK (NF).

Parámetros	Valores paramétricos
Fabricante	GE Water & Process Technologies
Modelo	Serie DK (NF)
Rechazo salino nominal, %	98 MgSO ₄
Área efectiva, m ²	0,02
Diámetro nominal de poro, nm	0,5
Permeabilidad, L/hm ² bar	6,5 ± 0,5
Configuración	Plana
Dimensiones, cm	3,9 x 33,5 x 14,2
Composición química	TFC poliamida aromática/polisulfona
Naturaleza superficial	Hidrofílica
Presión máxima, bar	32
Temperatura máxima, °C	90
Rango de pH	1 - 11
Tamaño corte (MWCO), Da	150-300
Máxima concentración de cloro, ppm	1000
Configuración espaciador	Plano, 45 mil paralelo

3.II.3.2. *Conservación, manipulación, acondicionamiento, montaje y equilibrado de las membranas*

3.II.3.2.1. Recepción y conservación de las membranas

Una vez recibidas las membranas en el laboratorio por parte del fabricante en forma de pliegues, se cortaron en cupones de dimensiones de 10 cm ancho x 20 cm largo (como se ha indicado, área efectiva 200 cm²; ver **Fig. 3.II.5**). Seguidamente, fueron sumergidas en disolución de bisulfito sódico (NaHSO₃) 0,1 % p/v (proporcionado por Panreac S.A.) para su conservación, y finalmente almacenadas en garrafas de 5 L verticalmente, en un sitio fresco y oscuro, para evitar el envejecimiento químico de las membranas por oxidación de los grupos funcionales de su superficie (Mickols, 2008). El bisulfito sódico es un agente biocida, que permite la conservación de las membranas para su almacenamiento después de su recepción por parte del fabricante, así como durante los tiempos de parada.

En este último caso, cuando no se vaya a trabajar con la membrana en 48 h, se almacena en un bote de 5 L con disolución de bisulfito sódico 0,1 % p/v. Al igual, cuando a escala industrial se produce una parada superior a 48 h, en períodos previstos de inactividad de la planta o con el fin de realizar trabajos de mantenimiento, el bisulfito sódico es necesario para proteger las membranas de crecimientos microbiológicos que afectarían posteriormente al rendimiento de la instalación. Existen también en el mercado productos biocidas específicos destinados a la conservación de membranas durante paradas, compatibles con las membranas y de amplio espectro bactericida, que permiten prolongar la vida de las disoluciones de conservación hasta 6 meses.

3.II.3.2.2. Manipulación, acondicionamiento y montaje de las membranas

Antes de los experimentos, se extrajeron las membranas de los botes de conservación con disolución de bisulfito sódico (NaHSO₃ 0,1 % p/v), con pinzas limpias redondeadas y siempre con cuidado de no tocar el área activa de las mismas en ningún momento para no dañarlas o ensuciarlas. Inmediatamente, se procedió al enjuague de la superficie de las membranas con agua MilliQ[®] (18 MΩ·cm) con el fin de retirar posibles restos de bisulfito sódico, y a continuación se dejaron en remojo en un baño también de agua MilliQ[®] (18 MΩ·cm), durante 24 horas a temperatura ambiente, cubiertas para prevenir la degradación química de la capa de poliamida de las membranas por exposición a la luz.

Finalmente, se insertaron las membranas en el módulo de placa y marco, junto con el espaciador de alimentación, de iguales dimensiones que la membrana (45 mil paralelo: forma romboidal con longitud de diámetro de 3 mm, ver **Fig.3.II.6**), también suministrado por GE Water and Process Technologies, para promover la turbulencia local deseada, así como el espaciador de permeado. Se insertó en primer lugar el espaciador del permeado sobre la parte inferior del módulo de placa y marco, posteriormente la membrana y finalmente el espaciador

de la alimentación. Tendremos cuidado de que queden perfectamente alineados, porque de no ser así los espaciadores podrían dañar la membrana al operar a presiones tan elevadas. Finalmente cerramos la parte superior del módulo (mediante 16 tornillos, M10x40), fijando finalmente el módulo placa y marco a la bancada (mediante 4 tornillos M6x20). En la **Fig. 3.II.7** podemos observar los elementos para el montaje del módulo plano (placa y marco) de membranas.

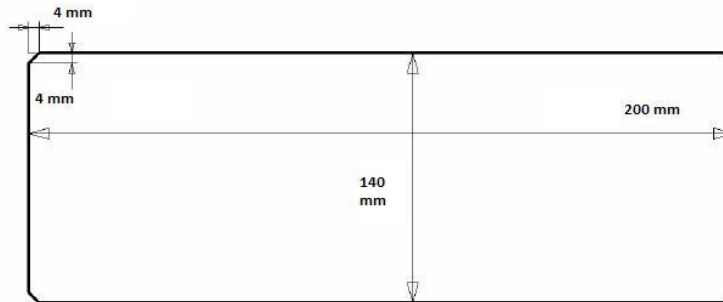


Fig. 3.II.5. Dimensiones de las membranas planas.

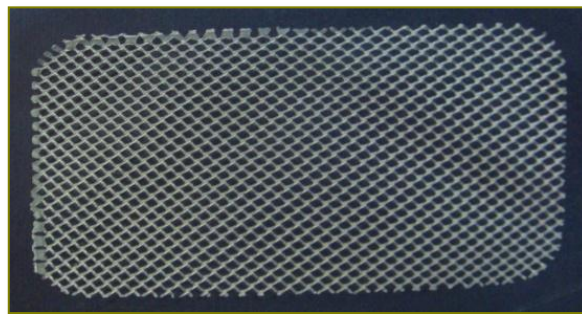


Fig. 3.II.6. Dimensiones de los espaciadores de alimentación de las membranas planas.

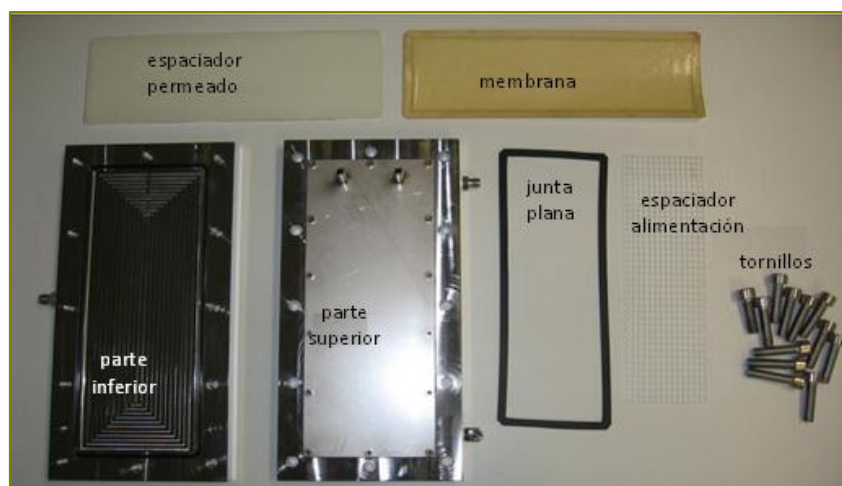


Fig. 3.II.7. Elementos para el montaje del módulo plano (placa y marco) de membranas.

3.II.3.2.3. Equilibrado de las membranas previo a los experimentos

Con antelación a cada experimento de NF u OI, la membrana correspondiente se equilibró, una vez insertada en el módulo placa y marco, mediante filtración con agua MilliQ® en modo recirculación (devolviendo al tanque de alimentación ambas corrientes de permeado y concentrado) para permitir su compactación, causa ésta de disminución del flujo inherente a los sistemas de membranas a escala laboratorio (Van der Bruggen, 2001). El período de equilibrado se llevó a cabo en condiciones de presión y temperatura constantes e iguales a las del ensayo que se vaya a realizar con posterioridad con dicha membrana, hasta que se observó un flujo constante y estable (aproximadamente 1 hora). De esta manera, las membranas se precompactan y se hidratan correctamente, retirándose además posibles restos de bisulfito sódico que pudieran quedar en la superficie de las mismas.

3.II.3.3. Caracterización de las membranas

3.II.3.3.1. Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo

El rendimiento de las membranas se mide normalmente en términos de permeabilidad y rechazo de solutos.

a) Permeabilidad de las membranas

Una vez que se alcanzó el flujo estable tras el equilibrado para cada membrana correspondiente - de OI (SC y AK) y NF (DK) - se determinó su permeabilidad hidráulica (K_w , L/hm²bar) mediante la medición del flujo de agua pura (J_w , L/hm²) - agua MilliQ® (18 MΩ·cm) - en el rango de presiones admisible para cada membrana, bajo unas condiciones fijas de temperatura ($T \pm 0,1$ °C, para diversos valores de temperatura en el rango 15 - 35 °C) y velocidad tangencial (2,55 m/s) en régimen turbulento ($N_{Re} > 4000$), en modo recirculación (devolviendo al tanque de alimentación ambas corrientes de permeado y concentrado). Del mismo modo, se calcularon los coeficientes de permeabilidad de cada membrana (K , L/hm²bar) para el efluente oleícola pretratado (OMW). El flujo de permeado (L/hm²) se calculó midiendo la masa de permeado recogida en una balanza de precisión electrónica (AX -120 Cobos, con precisión de 0,1 mg).

Sabemos que el flujo de permeado se define como volumen V (L) por unidad de tiempo t (h) y por unidad de superficie de la membrana A (m²), o lo que es lo mismo, de acuerdo al modelo de solución-difusión:

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot R_t} = K_m(\Delta P - \Delta \pi) \quad (3. II. 1)$$

donde J_p es el flujo de permeado ($L/m^2 h$), ΔP la diferencia de presión operativa (Pa), $\Delta\pi$ la diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa), μ la viscosidad dinámica del influente (Pa·s) y R_t la resistencia total a la permeación (m^{-1}) o bien la permeabilidad de la membrana para el influente K_m ($L/bar \cdot m^2 h$).

La permeabilidad (K) de las membranas - con el efluente oleícola pretratado (OMW) - se calculó de la pendiente del ajuste de los datos de flujo de permeado (J_p , L/hm^2) frente a la presión transmembrana ($\Delta P - \Delta\pi$), según la ecuación del modelo de solución-difusión (ecuación 3.II.1).

Análogamente, el cálculo del valor de la permeabilidad pura de la membrana (K_w) se hizo a través del ajuste de los datos de J_w (flujo de permeado de agua pura) vs. ΔP , puesto que $\Delta\pi = 0$ para agua MilliQ®:

$$J_w = K_w \cdot \Delta P \quad (3.II.1')$$

b) Coeficientes de rechazo de las membranas

El rechazo intrínseco de una membrana se define como:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{c_{p,i}}{c_{m,i}}\right) \times 100 \quad (3.II.2)$$

donde $c_{p,i}$ es la concentración del soluto i en la corriente de permeado, y $c_{m,i}$ la concentración del soluto i en la superficie de la membrana. Sin embargo, el término $c_{m,i}$ es difícil de cuantificar y en consecuencia se suele sustituir por el término $c_{f,i}$ (concentración del soluto i en la corriente de alimentación).

Por lo tanto, el coeficiente de rechazo observado para cada membrana correspondiente - de materia orgánica (DQO), electroconductividad (EC) e iones (aniones y cationes) - se definirá como:

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{c_{p,i}}{c_{f,i}}\right) \times 100 \quad (3.II.2')$$

donde $c_{p,i}$ es la concentración del soluto i en la corriente de permeado, y $c_{f,i}$ la concentración del soluto i en la corriente de alimentación.

Se calcularán, por tanto, los coeficientes de rechazo de cada membrana - de OI (SC y AK) y NF (DK) - en el rango de presiones admisible para cada membrana, bajo condiciones

fijas de temperatura ($T \pm 0,1$ °C, para diversos valores de temperatura en el rango 15 - 35 °C) y velocidad tangencial (2,55 , 5,09 m/s) en régimen turbulento ($N_{Re} > 4000$), en modo recirculación (devolviendo al tanque de alimentación ambas corrientes de permeado y concentrado).

Así, se midieron los valores de rechazo de EC e iones y DQO de las membranas estudiadas. La presión operativa ($P_{\text{set point}} \pm 0,01$ bar) se fijó en 3, 5 y 8 bar para los experimentos de medición con la membrana de OI asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), mientras que estos valores de diferencia de presión se fijaron en 15, 25 y 35 bar con la membrana de OI altas presiones/alta estabilidad mecánica (SC), y para la membrana de NF (DK) estos valores se fijaron en 5, 15 y 25 bar.

3.II.3.3.2. Microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) y microanálisis de la superficie de las membranas vírgenes

Se llevaron a cabo análisis de la superficie de las membranas vírgenes, mediante técnica de microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM, en inglés “*high resolution scanning electron microscopy*”), para observar la morfología (rugosidad) de la capa activa de las membranas antes de los ensayos. Asimismo, se realizaron microanálisis de la superficie activa de las membranas vírgenes, relativos a la composición química de su capa activa.

Del mismo modo, se completaron análisis de la superficie de las membranas después de los ensayos de OI y NF, mediante técnica de microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM), así como microanálisis, para observar la morfología (rugosidad) de la capa activa de la membrana sucia y la composición química de los depósitos de fouling, respectivamente.

Para ello, se cortaron muestras (en dimensiones 0,5 x 0,5 cm) de las membranas (vírgenes o ensuciadas) en varias zonas (esquinas y centro de la membrana), y se llevaron a tratamiento de recubrimiento con carbono (con una capa delgada para garantizar su conductividad), para su posterior análisis en el HR-SEM.

3.II.3.3.3. Punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF

a) Potencial zeta (ζ) o potencial electrocinético

Algunos estudios destacan los efectos de la composición química de la disolución de aporte sobre la retención (rendimiento) de las membranas de NF, siendo especialmente relevante el pH de la misma (Bellona *et al.*, 2005; Deshmukh y Childress, 2001; Hu *et al.*, 2007). La acidez o basicidad de una disolución está determinada por la constante de disociación de los componentes que la conforman. En estos trabajos se estudió la variación que experimenta la

carga superficial de la membrana (potencial zeta, ζ) según el pH de la disolución en contacto con la misma, y se observó que a valores crecientes de pH, en el intervalo alcalino, el valor del potencial zeta de la membrana crecía monótonamente (Sotto, 2008).

Al entrar en contacto con un medio acuoso, las membranas poliméricas adquieren una carga neta superficial, la cual influye en la distribución de los iones presentes en la interfase membrana-disolución. Se formará una capa rígida de contraiones, adyacente a la superficie, conocida como capa de Stern, tal que otros iones positivos serán rechazados por dicha capa, conformando una capa difusa a continuación de la capa rígida (Sotto, 2008). Los contraiones presentan una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

De forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos llamados coiones, pues tienen la misma carga que la membrana. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de ésta, mientras que las fuerzas repulsivas de la membrana son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos (Sotto, 2008). Esto es comúnmente conocido como *efecto Donnan* (Bartels *et al.*, 2005).

La densidad de carga es mucho mayor cerca de la membrana y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern (fija) y de la capa difusa (móvil) son los que conforman la llamada doble capa eléctrica, denominándose el plano que las separa como plano de cizalla, y al potencial eléctrico del mismo como potencial zeta (ζ) o potencial electrocinético (Sotto, 2008) (ver **Fig. 3.II.8**).

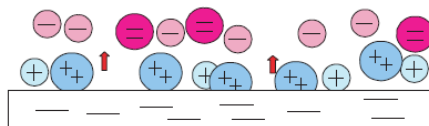


Fig. 3.II.8. Efecto del potencial Donnan en membranas cargadas negativamente: capa fija y capa difusa (Bartels *et al.*, 2005).

En virtud de la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos en la capa activa, muchas membranas exhiben un comportamiento anfotero según el pH de la disolución de aporte, tal que a altos valores de pH las membranas poliméricas poseen carga negativa y a valores bajos, positiva (Bellona *et al.*, 2005).

Este comportamiento se explica por el proceso de síntesis de estas membranas, polimerización interfacial, que tiene lugar mediante la reacción de dos monómeros muy activos en la interfase de dos disolventes inmiscibles. La capa que sirve de soporte se impregna de una disolución acuosa, por inmersión, que contiene a uno de los dos monómeros (amina), y a continuación el soporte se pone en contacto con una disolución orgánica del otro monómero (haluro de acilo) inmiscible en agua, formándose una capa polimérica densa en la interfase de ambas disoluciones como resultado de la reacción entre los monómeros.

En la mayoría de los casos los monómeros elegidos suelen ser un cloruro de acilo y una diamina (Sotto, 2008). La amina se difunde por el agua hacia el lado orgánico de la interfase y al contactar con el haluro de acilo, forman la capa de poliamida. A medida que aumenta el grosor de la capa en formación, disminuye el número de grupos aminos disponibles para la reacción, quedando sin reaccionar algunos grupos de cloruro de acilo, que al hidrolizarse, provocan la aparición en la superficie de la membrana de grupos ácidos (carboxílicos) (Sotto, 2008).

Debido a la presencia de grupos amino y carboxílico, que pueden disociarse en disolución acuosa, la carga superficial estará determinada por la existencia de un punto isoeléctrico o punto de carga cero (PZC) (Sotto, 2008). Esto explica el comportamiento anfótero de algunas membranas de NF:



- pH disolución > PZC : H_2N -poliamida- COO^- (carga negativa) (ec. a)
- pH disolución < PZC : H_3N^+ -poliamida-COOH (carga positiva) (ec. b)

b) Cálculo del punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF

Como se ha indicado, las cargas de los solutos y de la membrana determinarán la intensidad de las interacciones electrostáticas, que se añadirán a los efectos estéricos (De la Casa, 2006).

Dichas interacciones de atracción-rechazo influyen en la aproximación de los solutos a la interfase, y en consecuencia también en el rechazo y los fenómenos de ensuciamiento (formación de depósitos o “fouling”) de la membrana.

El PZC puede hallarse experimentalmente - titulaciones potenciométricas, métodos de adición de polvo o sal) - o bien a partir de la composición del material de la superficie de la membrana, cuyo valor teórico será:

$$PZC = \frac{1}{2} \cdot (pK_{A1} + pK_{A2}) \quad (3.II.3)$$

donde:

$$pK_{A1} = \frac{[H_2N\text{-poliamida-COO}^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2N\text{-poliamida-COOH}]} \quad (3.II.3.a)$$

$$pK_{A2} = \frac{[H_2N\text{-poliamida-COOH}] \cdot [H_3O^+]}{[H_3N^+\text{-poliamida-COOH}]} \quad (3.II.3.b)$$

El método empleado en el presente trabajo para la determinación del PZC ha sido el propuesto por Mullet *et al.* (1999), que consiste en recircular a través de la membrana de NF agua MilliQ® (18 MΩ·cm) a distintos valores de pH determinado, registrando la variación de pH (ΔpH) desde dicho valor inicial hasta que se alcance un valor constante. Se observará que, para valores de pH por encima del punto de carga cero (PZC) de la membrana ($\Delta pH = PZC - pH < 0$) los grupos carboxilos de la capa activa de la membrana de NF estarán desprotonados (ver ec. 3.II.3.a) y por tanto negativamente cargados, mientras que para valores de pH por debajo del punto de carga cero (PZC) de la membrana ($\Delta pH > 0$) los grupos aminos de la capa activa de la membrana de NF estarán protonados y por tanto cargados positivamente (ver ec. 3.II.3.b).

Si representamos el ΔpH observado experimentalmente frente al pH inicial de la disolución, podremos calcular el PZC de la membrana, que corresponderá al pH de la disolución donde se experimente un ΔpH nulo ($\Delta pH = 0$), y se obtendrá del corte de la curva ΔpH -pH con el eje de abscisas.

Para la determinación del PZC de la membrana de NF (DK), se emplearon las siguientes disoluciones a distintos valores de pH inicial: 3,8, 5,5, 6,5 y 8,9. Las condiciones experimentales fueron temperatura 22 ° C, 2,7 bar (presión operativa mínima) y velocidad tangencial 2,55 m/s.

3.II.3.4. Limpieza de las membranas

3.II.3.4.1. Naturaleza del fouling y agentes químicos de limpieza

Se estudió a continuación el protocolo más eficiente para la limpieza de las membranas de OI y NF utilizadas en el proceso de depuración del agua residual oleícola pretratada. Como ya se ha mencionado, el ensuciamiento o “fouling” de las membranas es la principal limitación y al mismo tiempo el mayor reto de los procesos de membrana.

El mecanismo de formación del fouling puede ser diverso, y además los procesos de fouling pueden ser reversibles o irreversibles. Asimismo, existen ciertas tipologías de fouling, como el debido a precipitación de componentes inorgánicos (“scaling”), que tienen consecuencias de ensuciamiento altamente irreversibles (ASTM D4582 - 91, 2001). Los fabricantes de membranas, por lo general, aconsejan llevar a cabo el protocolo de limpieza antes de que la pérdida de flujo de permeado exceda el 20%, para evitar la irreversibilidad del fouling (Zondervan y Roffel, 2007).

Básicamente, los fenómenos de fouling - que *grosso modo* pueden ser de tipo biológico (“biofouling” debido a virus, bacterias y otros microorganismos presentes en el agua residual), orgánicos (fouling orgánico), inorgánico (“scaling” o precipitación de sales) o coloidal (fouling coloidal de origen orgánico y/o inorgánico) (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998) - dependen básicamente de las condiciones hidrodinámicas de operación y de la naturaleza y concentración del influente, así como de la naturaleza química y morfología de la membrana. El fouling de la membrana da lugar a que ésta pierda su eficiencia a lo largo del tiempo de operación, viéndose disminuidos el flujo de permeado y alterado el rechazo de componentes.

A continuación se describen las fuentes potenciales de ensuciamiento de las membranas, atendiendo a la naturaleza de los depósitos, así como los indicadores relevantes de la calidad del agua y medidas de control para cada uno de los mismos.

- Fouling inorgánico o “scaling”

Está causado por la acumulación de precipitados inorgánicos tales como hidróxidos de metales, así como incrustaciones en la superficie de la membrana y/o en la matriz o interior de los poros. Su formación tiene lugar cuando se excede la concentración de saturación de las especies químicas presentes en el influente (ASTM D4582 - 91, 2001).

La formación de precipitados/incrustaciones es un problema que concierne de manera importante a todos los procesos de OI y NF (para membranas de MF y UF el fouling inorgánico es menos común debido al mayor paso de estas especies a través del tamaño de poro de dichas membranas, aunque pueden tener lugar en base principalmente a interacciones entre los iones y otras especies formadoras de fouling, como polímeros

orgánicos, vía enlaces químicos). Las especies incrustantes o precipitados forman una capa concentrada en las proximidades de la interfase líquido-membrana, es decir, es un fenómeno relacionado con la concentración por polarización.

Este tipo de fouling aparece en aguas con un alto índice de saturación, es decir, que presenten valores de pH elevados y concentraciones de alcalinidad (carbonatos y bicarbonatos) así como de dureza (calcio, magnesio) considerables. Como se ha dicho, este tipo de ensuciamiento puede producirse si las sales presentes en la disolución de aporte superan sus productos de solubilidad. Las sales más corrientes susceptibles de precipitar son el carbonato cálcico (CaCO_3), sulfato cálcico (CaSO_4), sulfato de bario (BaSO_4), sulfato de estroncio (SrSO_4), fluoruro cálcico (CaF_2) y sílice (SiO_2). De éstas, la más tendente a precipitar es el carbonato cálcico, que se toma como especie de referencia. En el presente trabajo, el riesgo de precipitación de éste se ha calculado en el apartado 4.1.2.10. *Cálculo del índice de saturación.*

En cuanto a los óxidos metálicos, los metales cuyos hidróxidos pueden aparecer en las disoluciones de aporte susceptibles de precipitar son los de hierro, manganeso y aluminio. En nuestro caso, en las aguas que se estudian en este trabajo, las del lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso pseudo-Fenton y posterior floculación-sedimentación-filtración, puede precipitar hidróxido de hierro, aunque las concentraciones una vez superada la etapa de filtración, como se verá, son bajas. Se estudiará la posible incidencia del precipitado de hidróxido de hierro sobre la capa activa de la membrana a estas concentraciones.

- Fouling coloidal y fouling por sólidos en suspensión

Los coloides son partículas muy pequeñas, del orden de 0,01 a 10 μm , provistas de una carga eléctrica, generalmente negativa, sobre su superficie. El ensuciamiento provocado por este tipo de partículas se debe a la coagulación-floculación que experimentan en las proximidades de la superficie de las membranas (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Puede tener origen en bacterias o materia orgánica coloidal, o bien origen inorgánico, debido a limos o arcilla, y en nuestro caso particular debido sobre todo a cenizas y partículas coloidales de hierro presentes originariamente en las aguas residuales de lavado de aceitunas y aceite o introducidas con la adición del catalizador (cloruro férrico) en la etapa de oxidación pseudo-Fenton, así como partículas coloidales procedentes de la mineralización de la materia orgánica en dicha etapa de oxidación pseudo-Fenton y posterior floculación.

Por otro lado, el fouling debido a sólidos en suspensión está originado por depósitos de sólidos de naturaleza orgánica o inorgánica de tamaño superior a 0,45 μm . Si la disolución de aporte contiene partículas en suspensión, éstas serían filtradas mecánicamente por los sistemas de reparto situados en el interior de los módulos, pudiendo quedar atrapadas entre las membranas o depositadas en los “valles” de la superficie rugosa de las membranas.

No obstante, en algunos casos el fouling debido a sólidos en suspensión es altamente reversible, mediante condiciones de operación optimizadas (presión, velocidad tangencial turbulenta) o mediante medidas como el lavado hidráulico. Por otro lado, se puede dar el caso de sólidos en suspensión de pequeño tamaño y/o partículas coloidales que puedan quedar atrapados en los poros o en la matriz de la membrana, originando fouling irreversible de difícil eliminación.

Para cuantificar el atascamiento que pueden producir las partículas coloidales o sólidos en suspensión se suele medir el *índice de atascamiento* (*Silt Density Index*, SDI) el cual se calcula a partir de la velocidad de atascamiento que sufre una membrana filtrante Millipore de 0,45 μm de selectividad al ser atravesada por la disolución, a presión constante de 2,07 bar (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998) (**Tabla 3.II.5**). Sin embargo, aunque haya sido usado por varios autores y fabricantes, en el presente estudio no se lleva a cabo el cálculo del SDI puesto que se considera que no es un índice suficientemente conservativo, además de no poder predecir la velocidad de formación de fouling, ni ser capaz de discriminar entre distintos tipos de membranas. Lo que es más, no es representativo de las condiciones hidrodinámicas de operación (modo dinámico, es decir, velocidad tangencial con producción de permeado) y por lo tanto no describe bien el sistema (Yiantsios y Karabelas, 2002).

Tabla 3.II.5

Relación entre SDI, potencial Zeta y riesgo de ensuciamiento por coloides (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Valor SDI	Potencial Zeta, <i>mV</i>	Riesgo ensuciamiento coloidal
< 1	-	Ninguno o escaso
1-3	0 a -30	Escaso
3-5	0 a -30	Moderado
> 5	-	Importante

- Fouling microbiológico (“biofouling” o biopelículas)

El ensuciamiento biológico puede producirse cuando la disolución de aporte contiene elementos nutritivos que pueden favorecer el rápido desarrollo de microorganismos en el interior de los módulos.

Puede afectar al rendimiento de la instalación de las formas siguientes:

- Destruyendo la capa activa: pueden digerirla enzimáticamente, perdiendo ésta sus características (es el caso de membranas de acetato de celulosa, las poliméricas no se ven afectadas de esta forma).
- Ensuciando las membranas: suelen formar una fina película sobre las membranas que produce los mismos efectos que un atascamiento por partículas coloidales.
- Apareciendo bacterias en el permeado: la existencia de algún fallo en las juntas tóricas que separan el rechazo del permeado permitiría el paso de algunos microorganismos al permeado, contaminándolo.

El ensuciamiento microbiológico está motivado por la formación de biopelículas en la superficie de las membranas (virus, bacterias, hongos, etc.). Una vez adheridos los microorganismos a la superficie de la membrana, estos empiezan a multiplicarse y producir sustancias poliméricas extracelulares (SPE), dando lugar a un gel hidratado y viscoso, consistente típicamente en heteropolisacáridos, por tanto de densidad de carga superficial negativa. Esta estructura tipo gel protege a los microorganismos frente a ataques químicos de biocidas (como el cloro) y frente al efecto de cizalla de la turbulencia hidráulica.

La severidad y tendencia al biofouling está directamente relacionada con las características del influente. Los parámetros de calidad del agua que nos advierten de riesgo potencial de biofouling se pueden clasificar en tres categorías:

- (a) Parámetros indicadores de la abundancia de microorganismos (recuento en número: unidades formadoras de colonias).
- (b) Parámetros indicadores de la disponibilidad de nutrientes (en nuestro caso, la materia orgánica remanente (DQO) del agua residual oleícola pretratada).
- (c) Parámetros indicadores de condiciones ambientales favorables para el crecimiento microbiano.

- Fouling orgánico

El ensuciamiento de las membranas por materia orgánica, de naturaleza hidrofílica y/o hidrofóbica, representa uno de los mayores problemas en el tratamiento de aguas y aguas residuales. La fuente es básicamente materia orgánica natural (sustancias húmicas y no húmicas, fúlvicas, etc.), consideradas una de las fuentes que contribuyen mayormente a la pérdida de flujo de permeado (Mallevalle *et al.*, 1989; Sangyoun Lee *et al.*, 2006). Pueden ensuciar las membranas por formación de depósitos o taponamiento o bloqueo de poros o de la matriz de la membrana. Además, constituyen una fuente de nutrientes que puede originar el crecimiento de microorganismos (biofouling).

En las aguas residuales de la industria oleícola, es importante además la presencia de sustancias orgánicas recalcitrantes de tipo fenólico, taninos, ácidos orgánicos y pesticidas. La materia orgánica presente en estas aguas se mide normalmente mediante el valor de la DQO (demanda química de oxígeno, mg O₂/L) junto con el valor de concentración de fenoles totales.

El protocolo de limpieza de las membranas es un proceso integral y de capital importancia en los sistemas de tratamiento de aguas residuales mediante OI y NF. Una correcta optimización del protocolo de limpieza - tipos y concentraciones de reactivos de limpieza más adecuados, tiempo de lavado y enjuague, así como temperatura, presión y velocidad tangencial de lavado - puede tener un impacto clave en el proceso desde un punto de vista económico y operativo.

Sin embargo, la limpieza de las membranas debe ser una medida “correctiva”. Es decir, la mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen. A veces esto es posible con pequeñas modificaciones en las formas de operar, como optimizar la diferencia de presión de trabajo para retrasar el taponamiento de los poros o matriz y/o la compresión de la torta, operando a presiones menores que las de flujo de permeado máximo pero suficientes para que la relación flujo de permeado-tiempo de utilización de la membrana sea ventajosa; determinar si los procesos de adsorción son pH dependientes, y si este es el caso, optimizar el pH de trabajo; determinar el tipo de pretratamiento del influente que podría efectuarse para mejorar el comportamiento de la membrana frente a los fenómenos de ensuciamiento, etc.

A este respecto, como decimos, la limpieza no exime de un buen pretratamiento, pues al aumentar la frecuencia de limpiezas puede aumentar el deterioro de las membranas y como

consecuencia se reduce su vida media (mayores costes fijos), así como la discontinuidad que suponen las paradas necesarias para llevar a cabo la limpieza o sustitución de las membranas, lo que se traduce en costes de operación (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Para que el funcionamiento de un sistema de OI o NF sea correcto, es vital que la disolución que llegue la membrana haya sufrido previamente un proceso adecuado de pretratamiento, basado en una floculación, filtración, etc. para minimizar, en la medida que sea posible, la presencia de sustancias que puedan depositarse sobre las membranas o que puedan quedar atrapadas en el interior de los módulos por los sistemas y mallas distribuidores del influente o en la matriz de la membrana.

También es posible mejorar el comportamiento de las membranas frente al ensuciamiento eligiendo correctamente el tipo y configuración de las mismas (en las membranas con mayor porosidad (mayor diámetro medio de poro), así como mayor rugosidad (Gun, 1989; Madaeni *et al.*, 2001), se suele producir antes la reducción en el flujo de permeado), así como la geometría y tamaño de malla de los espaciadores.

El ensuciamiento de las membranas se debe a la presencia en la alimentación de sustancias que pueden interactuar con ella, depositándose, adsorbiéndose y/o precipitando en su superficie o penetrando en su interior, en cuyo caso son adsorbidas en las paredes de los poros o en la matriz, reduciendo el diámetro de paso de estos.

La consecuencia del ensuciamiento es una disminución del flujo de permeado, debido a una mayor resistencia de la membrana. Un aumento progresivo de la diferencia de presión transmembrana, con el fin de mantener el flujo de permeado, acelerará el proceso de ensuciamiento, pudiendo incluso llegar a una situación irreversible de taponamiento de la membrana, lo que haría necesario su sustitución.

El ensuciamiento puede asimismo aumentar la polarización de las membranas puesto que los depósitos sobre las mismas pueden retrasar la retrodifusión de las sales hacia la corriente principal, con la consiguiente disminución de la productividad y posible aumento del paso de solutos.

Las sustancias atrapadas originan también aumentos localizados de la pérdida de carga, dando lugar a un reparto irregular de los flujos a través de la membrana, lo que motiva que porciones de éstas trabajen con conversiones elevadas mientras otras lo hagan con conversiones más bajas, incluso cuando la conversión global del módulo o del sistema se mantenga constante. Esto acelera notablemente la concentración por polarización y el ensuciamiento en las zonas de la membrana que trabajan con conversiones elevadas (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Esta forma de mal funcionamiento es dependiente del tiempo de trabajo de la membrana. La forma de corregirlo dependerá de las características del ensuciamiento. Así, en el caso de ensuciamiento en la superficie, un cambio en la dirección del flujo, bien en intervalos de tiempo definidos o en forma de pulsos, puede ser suficiente para eliminar el problema. En otras situaciones, como ensuciamiento en el interior de la membrana o deposiciones persistentes en la superficie, será necesario en empleo de productos químicos de limpieza. En la **Tabla 3.II.6** se indican las distintas estrategias más comunes para combatir y mitigar el fouling de las membranas.

La limpieza de las membranas normalmente se efectúa de cuatro modos básicos: física, química, biológica y enzimática. La limpieza química implica la eliminación de impurezas por medio de agentes químicos apropiados. La principal dificultad de los protocolos de limpieza reside en que deben enfocarse al tipo de agua residual y membrana específicos, puesto que son dominantes las interacciones entre los solutos que dan lugar al fouling entre sí y entre estos y las membranas, así como entre los solutos y los reactivos de limpieza, y la compatibilidad de estos últimos con el material de la membrana. Esto implica normalmente llevar a cabo métodos de ensayo y error para dar con el protocolo de limpieza óptimo (Fane, 1990).

Tabla 3.II.6

Efecto de las estrategias de operación en el fouling de las membranas (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Estrategia Fouling	Limpieza hidráulica	Cloración del influyente	Acidificación del influyente	Limpieza química
Inorgánico	-	-	++	++
Orgánico	-	+	-	++
Coloidal	++	-	-	++
Microbiológico	+	++	+*	++

- efectos negativos o no positivos; + algunos efectos positivos; ++ efectos positivos; * junto con cloración.

Los reactivos potencialmente seleccionables para efectuar la limpieza química de las membranas deben mostrar ciertas características clave, como son estabilidad química y térmica, bajo coste y capacidad para ser lavados o eliminados con agua. Además, los agentes de limpieza deben tener la capacidad de disolver la mayoría de los solutos depositados y precipitados sobre la superficie de la membrana sin conferirle a ésta daños o alteraciones (Fane, 1990).

Los agentes químicos de limpieza pueden actuar sobre los depósitos de fouling en la superficie de la membrana de diversas maneras: eliminando los solutos, cambiando la morfología de los mismos (compactación o expansión/hinchamiento) y/o alterando la superficie química del depósito.

Los agentes químicos pueden reaccionar con los depósitos, debilitando las fuerzas de cohesión entre los mismos y entre los depósitos y la superficie de la membrana, pudiendo tener lugar reacciones de quelación, solubilización, hidrólisis, saponificación, peptización, dispersión o suspensión (Zhu y Elimelech, 1997).

Los reactivos de limpieza deben (i) debilitar la adherencia y disolver los depósitos de fouling, (ii) mantener al soluto en dispersión y disolución, (iii) evitar nuevas formas de fouling y (iv) no ser agresivo para la membrana ni otras partes del equipo. Como se ha subrayado anteriormente, la optimización del protocolo de limpieza es de suma importancia, puesto que conlleva consumo de tiempo de operación debido a paradas del sistema, al igual que consumo de reactivos y, además, estos pueden degradar algunas membranas y/o causar corrosión en el sistema (Boussu *et al.*, 2005).

La forma de limpieza de las membranas dependerá de las características del agua de alimentación, del tipo de membrana y de la naturaleza del ensuciamiento. La limpieza de tipo *mecánico* (desprender con cepillos o esponjas la suciedad depositada) no es aconsejable, puesto que puede rayar o destruir la capa activa de la membrana.

También se puede realizar una limpieza con permeado a presión, conocido como “*flushing*”, que consiste en hacer llegar a las membranas, siguiendo el mismo camino que la disolución a tratar, permeado exento de sustancias en suspensión y disueltas, susceptibles de depositarse sobre su superficie. Se suele utilizar normalmente durante las paradas del sistema con objeto de desplazar totalmente la disolución a tratar del interior de bombas, tuberías y módulos del sistema, impidiendo así la corrosión de las partes metálicas y la precipitación de sales.

Como pauta general se realizan limpiezas *químicas in situ*, procediendo a alternar periodos de enjuagado de las membranas, haciendo circular las disoluciones limpiadoras a alta velocidad por la superficie de las membranas, con periodos donde las membranas queden sumergidas en las soluciones limpiadoras. También se pueden realizar *contralavados*. A continuación se detallan los efectos de cada tipo de ensuciamiento sobre los parámetros característicos de la membrana y métodos de detección (**Tabla 3.II.7**), así como posibles formulaciones de limpieza para membranas de poliamida aromática (**Tabla 3.II.8**).

Tabla 3.II.7

Efectos de cada tipo de ensuciamiento sobre los parámetros característicos de la membrana y métodos de detección (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Tipo de ensuciamiento	Paso de sales	Caudal de permeado	Pérdida de carga	Métodos de confirmación
Precipitación de sales minerales (CaCO ₃)	Incremento importante (10-25%)	Reducción moderada/ importante según grado de precipitación	Aumento moderado /importante según grado precipitación	Comprobación del índice de saturación o de Langelier
Precipitación de óxidos metálicos (Fe(OH) ₃)	Incremento importante y rápido, en 24h (≥ 2 veces)	Reducción importante y rápida (20-50%)	Aumento importante y rápido (≥ 2 veces)	Análisis de iones metálicos en solución de limpieza
Depósitos de partículas abrasivas	Incremento según alcance del problema	Incremento según el alcance del problema	Estable o ligera reducción	Análisis de partículas en solución aporte o autopsia de la membrana
Ensuciamiento coloidal	Incremento notable pero no rápido (semanas) (≥ 2 veces)	Reducción importante pero no rápida (≥ 50%)	Aumento notable pero no rápido (≥ 2 veces)	Medida del SDI de la solución aporte Análisis de partículas
Desarrollos biológicos	Incremento gradual e importante, sobre todo tras las paradas si no se añade biocida (≥ 2 veces)	Descenso gradual e importante sobre todo tras las paradas si no se añade biocida (≥ 50%)	Incremento gradual e importante, sobre todo tras las paradas si no se añade biocida (≥ 2 veces)	Recuento de bacterias en el permeado y rechazo Desarrollos en tuberías y recipientes
Compuestos orgánicos	Reducción moderada	Reducción importante	Aumento ligero	Autopsia de la membrana

Los agentes de limpieza habitualmente utilizados son *i*) ácidos clorhídrico, fosfórico o cítrico y agentes quelantes como EDTA, para eliminar las costras de precipitados salinos, y ácido oxálico para eliminar los sedimentos de hierro *ii*) álcalis combinados con surfactantes para eliminar microorganismos, sedimentos y compuestos orgánicos y *iii*) esterilización de las membranas con agentes biocidas como disoluciones de bisulfito sódico para eliminar microorganismos.

Tabla 3.II.8

Formulaciones de limpieza para membranas de poliamida aromática (Fariñas-Iglesias *et al.*, 1998).

Formulación química	CaCO ₃	Óxidos metálicos	Coloides inorgánicos	Desarrollos biológicos	Compuestos orgánicos
HCl, pH = 2	x		x		
H ₃ PO ₄ 0,5%	x	x			
NH ₂ SO ₃ H 0,2 %	x	x			
Ácido cítrico 2 % Na ₂ EDTA 2 % NH ₄ OH hasta pH = 4		x	x		
Na ₂ EDTA 1 % NaOH hasta pH = 11-12				x	x
NaOH, pH = 11-12			x		
Ácido cítrico 2 % Bifluoruro amónico 2 % NH ₄ OH hasta pH = 4 pH = 1,5-2,5	x		x		
Na ₂ S ₂ O ₄ 1-2 %		x			
Fosfato trisódico 1 % Trifosfato sódico 1% Na ₂ EDTA 1 %				x	x
Dodecil sulfato sódico (SDS) 0,5 % NaOH hasta pH = 11-12			x		x
Na ₂ EDTA 1 % NaOH hasta pH = 11-12				x	x
NaHMP 1 %		x	x		x
Perborato sódico 0,3 % SDS 0,2 % pH = 10			x	x	x

3.II.3.4.2. Protocolo de limpieza: limpieza hidráulica y limpieza química

Para la optimización del protocolo de limpieza se estudiaron tipos y concentraciones de reactivos de limpieza más adecuados, tiempo de lavado y enjuague, así como temperatura, presión y velocidad tangencial de lavado óptimos, por el método de ensayo y error, típicamente usado para estos casos (Madaeni *et al.*, 2001).

Se procedió previamente al ensuciamiento de la membrana (SC) mediante ensayos de OI con el agua residual oleícola pretratada. Estos ensayos de fouling se realizaron en semicontinuo (diafiltración) en modo dinámico (flujo tangencial y producción de permeado), tal como se describirá en el apartado 3.II.4.1. *Procedimiento de los ensayos en semicontinuo*, con las siguientes condiciones de operación fijas: diferencia de presión 25 bar, temperatura $22 \pm 0,1$ °C y velocidad tangencial 2,55 m/s (correspondiente a flujo turbulento, $N_{\text{Reynolds}} = 1,3 \cdot 10^4$). De esta manera, se ensució la membrana principalmente de materia orgánica y mineral.

Al final del ensayo de OI se procedió al lavado de la membrana correspondiente y finalmente se midió la permeabilidad de la misma (K_w'), evaluando el factor de recuperación (FR_{K_w} , %) de la permeabilidad tras el lavado respecto de la permeabilidad inicial de la membrana antes del ensayo de fouling (K_w) (Bartlett *et al.*, 1995). Para ello se midió el flujo de permeado al recircular agua MilliQ® (18 MΩ·cm) por el sistema (modo recirculación: se devuelven ambas corrientes de permeado y concentrado al tanque de alimentación), en el rango de presiones admisible para cada membrana, a una velocidad tangencial 2,55 m/s (régimen turbulento) y temperatura $22 \pm 0,1$ °C, durante un tiempo de 10 min.

$$FR_{K_w} = 100 \cdot \frac{K_w - K_w'}{K_w}$$

Los reactivos químicos que se utilizaron como agentes de limpieza de las membranas fueron (i) ácidos, (ii) agentes alcalinos (bases), (iii) surfactantes y (iv) agentes quelantes. Entre los agentes ácidos se analizó la eficiencia del ácido cítrico 1-hidrato ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), ácido clorhídrico (HCl, 37% v/v), ácido nítrico (HNO_3 70% v/v) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 95-98% v/v); como agente alcalino se utilizó hidróxido sódico (NaOH); como surfactante dodecil sulfato de sodio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$); y como agente quelante EDTA- Na_2 2-hidrato ($C_{10}H_{14}N_2 Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), todos suministrados por Panreac.

Se llevaron a cabo en primer lugar limpiezas hidráulicas (agua MilliQ® 18 MΩ·cm) para eliminar sustancias débilmente adheridas a la membrana. La presión de operación de las limpiezas hidráulicas se mantuvo en el mínimo ofrecido por el equipo (2,7 bar), puesto que a mayor presión se puede inducir compactación de la capa de fouling sobre la membrana (aumento de la resistencia, taponamiento y bloqueo de poros), haciendo más difícil su

eliminación e incluso dando lugar a la irreversibilidad del ensuciamiento (Fane, 1990). Se estudió por tanto temperatura, tiempo y velocidad tangencial más adecuadas para la limpieza hidráulica.

Las limpiezas hidráulicas y químicas de las membranas, después de cada correspondiente ensayo de fouling, se efectuaron mediante un protocolo adaptado respecto del propuesto por Fane (1990). Ambas limpiezas se efectuaron en modo recirculación, es decir, ambas corrientes de permeado y concentrado de limpieza se recirculan continuamente al tanque de alimentación. Antes de cada limpieza química la membrana se enjuagó con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) en las condiciones óptimas encontradas previamente en el estudio de la limpieza hidráulica. Igualmente, se enjuagó la membrana correspondiente después de cada ciclo de limpieza química, para retirar restos de los agentes químicos de limpieza que pudieran quedar sobre la superficie de la membrana.

Las limpiezas químicas se efectuaron, en primer lugar, con cada uno de los reactivos de limpieza, del modo descrito, en condiciones operacionales de limpieza fijas: tiempo 10 min, temperatura $22 \pm 0,1$ °C, presión 2,7 bar y velocidad tangencial óptima previamente encontrada en la limpieza hidráulica. De este modo se estudió la influencia de la concentración inicial de cada reactivo de limpieza en el factor de recuperación del flujo de permeado (concentración de los reactivos de limpieza 0,05 - 0,5% p/v). En algunos experimentos se llevó a cabo una limpieza química combinando dos agentes de limpieza (NaOH + SDS), así como de dos etapas combinadas (cáustica/detergente seguida de limpieza ácida o viceversa). Entre cada una de las etapas, para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre la superficie de la membrana, ésta se enjuagó con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) como se ha indicado anteriormente, en las condiciones óptimas encontradas previamente en el estudio de la limpieza hidráulica, durante un tiempo de 5 min. Finalmente se estudió temperatura, tiempo y velocidad tangencial más adecuadas para la limpieza química.

Al final de cada protocolo de limpieza se evaluó el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana, como se ha descrito previamente (Bartlett *et al.*, 1995). Es importante señalar que el protocolo de limpieza de la membrana debe efectuarse cuando ésta esté ligeramente colmatada, no densamente sucia. Un alto nivel de fouling puede dar lugar a la ineficiencia del protocolo de limpieza químico, impidiendo la penetración de los agentes de limpieza en profundidad en los depósitos de fouling y su arrastre. Por lo tanto, como premisa básica ya señalada se establece llevar a cabo el protocolo de limpieza antes de que la pérdida de flujo de permeado exceda el 20%, para evitar la irreversibilidad del fouling (Zondervan y Roffel, 2007).

3.II.4. Estudio de las variables de operación de las membranas de OI: caída de flujo - índice de ensuciamiento y rendimiento de la separación

3.II.4.1. Procedimiento de los ensayos en semicontinuo

Una vez calculada la constante de permeabilidad de cada una de las membranas - membrana de OI asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), membrana TFC de OI altas presiones/alta estabilidad mecánica (SC) y membrana de NF (DK) - y tras el período de equilibrado de las mismas según lo descrito con anterioridad (apartado 3.II.3.2.3. *Equilibrado de las membranas previo a los experimentos*), se procedió a los ensayos de NF y OI en modo semicontinuo (diafiltración).

Se tomaron muestras de agua residual oleícola pretratada (OMW pretratado: efluente a la salida del proceso de pretratamiento terciario optimizado en trabajos previos por el grupo de investigación de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos TEP025 (consultar apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*) de concentración inicial similar para realizar las evaluaciones con mayor precisión.

Se efectuaron experimentos sistemáticos y bien controlados con el fin de investigar la influencia de las condiciones de operación - presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - en el rendimiento de la membranas de OI.

Se realizó un seguimiento a tal efecto del caudal de permeado y el rendimiento de separación de cada membrana durante el tiempo de operación en las condiciones experimentales correspondientes, para posteriormente también evaluar el ensuciamiento (“fouling”) y polarización por concentración de la membrana.

La presión de operación y la temperatura del sistema se mantuvieron constantes durante las series de ensayos con cada membrana ($P_{\text{TM set point}} \pm 0,01$ bar, $T_{\text{set point}} \pm 0,1$ °C), así como la velocidad tangencial (precisión del caudal de entrada a la membrana de 0,1 L/h).

Se adicionaron al tanque de alimentación (no agitado) del equipo de membranas 2 L del efluente oleícola pretratado (OMW pretratado, consultar apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*). Los experimentos en semicontinuo (modo diafiltración) de OI en flujo tangencial consistieron en recircular continuamente la corriente de concentrado al tanque de alimentación, mientras que por el otro lado se recogió constantemente la corriente de permeado en una probeta (de 100 mL

de volumen), reemplazando cada 50 mL de volumen de permeado recogido con la adición del mismo volumen (50 mL) de alimentación fresca (efluente OMW pretratado) al tanque, de manera tal que el volumen en el interior del tanque de alimentación se mantuviera constante.

Este procedimiento asegura una operación en semicontinuo, en contraste con los procesos de filtración en discontinuo (batch) comúnmente empleados por otros autores en los procesos de depuración del efluente oleícola (Akdemir y Ozer, 2009; García-Castello *et al.*, 2010; Paraskeva *et al.*, 2007; Russo, 2007; Turano *et al.*, 2002; Stoller y Chianese, 2008; Stoller y Bravi, 2006; Stoller, 2011).

Para el estudio del efecto de la recirculación del permeado, se siguió el mismo procedimiento, con la diferencia de que cada 50 mL de volumen de permeado recogido se reemplazó con la adición al tanque del mismo volumen (50 mL), consistente en este caso en una fracción de la corriente de permeado (0, 10, 20 y 30%, es decir 0, 5, 10 y 15 mL de permeado) junto con el diferencial de alimentación fresca ($V_{\text{alimentación fresca}} = 50 \text{ mL} - V_{\text{permeado recirculado}}$). Todos los experimentos de OI en semicontinuo se llevaron a cabo para ciclos de diafiltración (D_c) completos, i.e. 2 L de volumen de permeado recogido.

Al final de cada ensayo de diafiltración, se procedió al lavado de la membrana correspondiente según el protocolo de limpieza que se detalla en la sección 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*, para restaurar su permeabilidad inicial y así recuperar la membrana para el siguiente ensayo. Se comprobó que la permeabilidad de la membrana al final del protocolo de limpieza fuera superior al 95 % de su valor original, de manera que si este criterio no se cumplía se descartaba dicha membrana para el siguiente experimento, eligiendo de nuevo una membrana virgen correspondiente, procediendo de nuevo a su acondicionamiento y equilibrado antes del ensayo de diafiltración pertinente.

3.II.4.2. Evaluación del rendimiento de las membranas

En primer lugar se calculó la presión osmótica (π) del influente (efluente oleícola pretratado como se ha descrito, consultar apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*) al sistema de OI mediante la ecuación de Van't Hoff $\pi_f = \sum c_{i,f} RT$, donde $c_{i,f}$ es la concentración molar del ión i en la alimentación (mol/L), R es la constante de los gases (0,0821 atm·L/K·mol) y T es la temperatura absoluta (K). Los valores de presión osmótica (π_f) del influente (agua residual oleícola pretratada) se calcularon para los distintos valores de temperatura de alimentación de 15, 22 y 30 °C, respectivamente.

A continuación, se evaluó el rendimiento de las membranas de OI mediante el seguimiento de dos parámetros básicos, como se ha indicado anteriormente: flujo de permeado y coeficientes de rechazo.

3.II.4.2.1. Perfiles de flujo de permeado e índice de ensuciamiento

El flujo de permeado (L/hm^2) durante el tiempo de operación se calculó, como ya se ha descrito, mediante la pesada del volumen de permeado recogido en una balanza electrónica de precisión (AX-120 Cobos, 0,1 mg de precisión).

Complementariamente, en base a los datos de los perfiles temporales de flujo de permeado para cada membrana en las distintas condiciones de operación ensayadas - presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30 %) - se calcularon y evaluaron los índices de fouling (b) de cada membrana, así como los valores de flujo crítico (J_c).

Para ello se ajustaron los datos experimentales de flujo de permeado a la ecuación de *fouling-flujo de permeado* propuesta por Cheryan (1998):

$$J_{p,t} = (J_{p,0} - J_{p,c}) \cdot e^{-bt} + J_{p,c} \quad (3.II.4)$$

donde b representa el índice de fouling de la membrana (s^{-1}), $J_{p,0}$ es el flujo de permeado inicial ($L/m^2 h$), $J_{p,t}$ es el flujo de permeado a tiempo t ($L/m^2 h$) y $J_{p,c}$ hace referencia al flujo de permeado crítico ($L/m^2 h$).

El índice de fouling b (s^{-1}) nos dará información acerca del grado de ensuciamiento global (formación de depósitos o taponamiento o bloqueo de poros o de la matriz de la membrana, etc.) que estará teniendo lugar en la membrana correspondiente, en función de las condiciones operacionales específicas.

En nuestro caso, procedemos a ajustar los datos experimentales de flujo de permeado $J_{p,t}$ - tiempo t a la ecuación de Cheryan (1998) por medio del método numérico Nelder-Mead simplex de estimación paramétrica no lineal (Riggs, 1988). Obtendremos de esta forma los dos parámetros del ajuste del modelo de manera simultánea - índice de fouling b (s^{-1}) y flujo de permeado crítico $J_{p,c}$ ($L/m^2 h$) - para cada perfil de flujo de permeado en las condiciones de operación ensayadas para cada membrana (SC y AK).

Un menor índice de fouling b indica que un menor fenómeno de ensuciamiento está teniendo lugar en la membrana bajo las condiciones operacionales específicas. Por otro lado, un mayor valor del parámetro de ajuste del flujo crítico $J_{p,c}$ indica que, en las condiciones de operación específicas, se alcanza un valor mayor (por tanto, posiblemente más interesante económicamente) de producción de permeado en estado estacionario, $J_{p,ss}$ ($L/m^2 h$).

De la misma manera, y a modo comparativo respecto de la ecuación de Cheryan (1998), se realizó el ajuste simple de los datos experimentales de los perfiles temporales de flujo de permeado a la ecuación empírica propuesta por Pizzichini *et al.* (2005):

$$J_{p,t} = J_{p,0} e^{-bt} \quad (3.II.5)$$

3.II.4.2.2. Eficiencia de separación: coeficientes de rechazo

Como ya ha sido descrito en el apartado 3.II.4.1. *Procedimiento de los ensayos en semicontinuo*, los volúmenes sucesivos de permeado se acumularon en un vaso de precipitado (de volumen igual a 3 L) para su posterior análisis.

Con el fin de evaluar la eficiencia de separación de cada membrana durante el tiempo de operación, en función de las distintas condiciones operativas ensayadas - presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - se tomaron muestras de las corrientes permeado y concentrado, a intervalos de cada 250 mL de volumen de permeado recogido (cada octavo del ciclo de diafiltración, $D_c = 2$ L), extraídas del recipiente acumulativo de stock de permeado y del tanque de alimentación (valor más conservativo).

Las ligeras fluctuaciones en la composición del influente a la etapa de membranas (OMW pretratado) hizo más difícil la evaluación del rendimiento de las mismas, y por tanto los ensayos fueron replicados.

Así, se procedió al análisis de DQO, EC, pH, [hierro total], [fenoles totales] e iones - aniones monovalentes (cloruro, nitrato) y divalentes (sulfato), junto con cationes monovalentes (sodio, potasio) y divalentes (calcio, magnesio) - de las muestras, conforme a lo descrito en el apartado 3.I.2. *Determinaciones analíticas*. Finalmente, se calcularon los coeficientes de rechazo de cada especie *i*, según lo descrito anteriormente en el apartado 3.II.3.3.1. *Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo*.

3.II.5. Estudio de las variables del proceso de NF: impacto en el flujo sostenible, caída de flujo - índice de ensuciamiento y rendimiento de la separación

3.II.5.1. Procedimiento para la estimación del flujo sostenible (J_{th}) de la membrana de NF

El fouling de las membranas, como sabemos, reduce el rendimiento de las mismas con el tiempo, i.e. ambos flujo de permeado y coeficientes de rechazo de solutos, llegando a condiciones de flujo cero rápidamente. Por lo tanto, la inhibición del fouling continúa a día de hoy siendo uno de los retos de mayor relevancia en lo que respecta a la tecnología de membranas, y debe ser siempre considerado en aplicaciones de depuración de aguas y aguas residuales.

En relación a esto, Field (1995) introdujo el concepto de flujo crítico (J_c) para membranas de microfiltración (MF) y posteriormente lo extendió a las membranas de UF y NF, además de acuñar para todas ellas los términos de flujo sostenible (J_{th}) y rentable (Field *et al.*, 2011). El flujo sostenible (J_{th}) se define como el máximo flujo de permeado bajo el cual el fouling de la membrana se establece de manera lenta y a un ritmo constante. Por encima de este valor, el fouling se incrementa de manera rápida y notable. Este último concepto nace por el hecho observado de que, en los tratamientos de aguas residuales reales por procesos de membrana, no es posible eliminar por completo el problema del fouling.

Por tanto, el concepto de flujo sostenible es clave para los protocolos de control e inhibición del fouling o ensuciamiento inherentes a los procesos de separación por membranas. La dificultad principal reside en el hecho de que, hasta el día de hoy, los valores de flujo sostenible no pueden ser predichos teóricamente, sino que deben ser medidos experimentalmente, y éstos dependen de la naturaleza y concentración de los solutos de la alimentación, así como de factores hidrodinámicos y de la naturaleza química y morfología de la membrana (Vyas *et al.*, 2002).

En muchos trabajos de investigación se ha señalado que el pretratamiento de la alimentación es esencial en lo que riguarda a las estrategias de inhibición del fouling, pero sólo si el proceso de pretratamiento está correctamente enfocado a las características de dicha alimentación, de modo que los procesos de pretratamiento adecuados pueden ayudar a incrementar dichos valores de flujo sostenible, mientras los inapropiados pueden no incrementar o incluso empeorar el valor del mismo de manera apreciable (Crittenden *et al.*, 2005).

Existen diversos procedimientos en la literatura para la determinación del flujo crítico. En el presente estudio, las medidas de los valores de flujo sostenible de las membranas se llevaron a cabo por medio del método de estimación del flujo crítico propuesto por Espinasse *et al.* (2002). El método es totalmente compatible para la medición de valores de flujo sostenible

en sistemas que exhiban comportamientos de flujo sostenible (Stoller, 2011), y consiste en ciclar la presión de operación incrementándola y decrementándola a distintos valores ($P_{\text{set point}} \pm 1$ bar), para un rango de presión de operación. Durante dicho ciclo de presión, se debe observar la restauración completa del flujo de permeado cuando se aplica de nuevo el mismo nivel de presión después de un ciclo. En cuanto se observe que esta condición deje de cumplirse, se habrán alcanzado las condiciones de flujo sostenible.

Después de cada experimento de medición del flujo sostenible, su valor (J_{th}) y la presión operativa correspondiente a éste (P_{th}) fueron anotadas. Puesto que las características de la alimentación deben permanecer constantes durante las mediciones del flujo sostenible, ambas corrientes de permeado y concentrado se enfrían hasta la temperatura del influente, devolviéndose al tanque de alimentación (modo recirculación).

Al final de cada ensayo de medición del flujo sostenible, la membrana se sometió al protocolo de limpieza que se detalla en la sección 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*, y se almacenó en un bote de 5 L con disolución de bisulfito sódico 0,1 % p/v en el caso de que no se vaya a trabajar con ella en 48 h (descrito en el apartado 3.II.3.2.1. *Recepción y conservación de las membranas*).

3.II.5.2. Estudio de las variables de la etapa de NF

Se estudiaron las variables de operación - presión operativa, velocidad tangencial, temperatura - que afectan al rendimiento de la membrana de NF (DK), para evaluar la factibilidad de este proceso bien como alternativa o bien como etapa acoplada a la OI. Asimismo, se examinó la influencia de la concentración inicial del efluente - DQO_0 y EC_0 - en el proceso de NF, así como el pH inicial (pH_0).

3.II.5.2.1. Estudio de las variables de operación

Como se indicaba en el apartado 3.II. *Ensayos de filtración tangencial de NF y OI*, la corriente de entrada (influyente) a los procesos de membrana será el efluente oleícola pretratado, tras el proceso de tratamiento terciario consistente en (i) floculación previa, (ii) oxidación química pseudo-Fenton, (iii) floculación-neutralización, (iv) decantación y (v) filtración (a través de filtros en serie de arena gruesa y hueso de aceituna). Este pretratamiento terciario ha sido descrito en el apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*.

En primer lugar, se examinó la influencia del flujo sostenible (J_{th}) - dependiente de la presión de operación (P_{th}) - en el rendimiento de la membrana de NF (caída de flujo-fouling de la membrana). Se estudió para ello la relación entre la concentración inicial (DQO_0 y EC_0) del influente y el flujo sostenible. Con este fin se emplearon tres muestras distintas de efluente

pretratado: la primera de ellas, correspondiente al efluente oleícola (OMW) al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los promedios al final dicho proceso de pretratamiento, $DQO_0 = 167,2$ ppm, $EC_0 = 2,73$ mS/cm, $pH_0 = 7,5$; la segunda, también correspondiente al efluente al final del proceso de pretratamiento, pero con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida dicho proceso de pretratamiento terciario, $DQO_0 = 345$ ppm, $EC_0 = 5,75$ mS/cm, $pH_0 = 7,5$; y una tercera, tomada del tanque de decantación en continuo, previo a la etapa de filtración por arena gruesa y hueso de aceituna, con $DQO_0 = 1045$ ppm, $EC_0 = 9,5$ mS/cm, $pH_0 = 7,5$.

La temperatura se mantuvo constante e igual a la ambiental ($22 \pm 0,1$ ° C), y se seleccionó una velocidad tangencial de 2,55 m/s, correspondiente a $N_{Reynolds} 1,3 \cdot 10^4$ (flujo turbulento), para favorecer la formación de turbulencia y mejorar así el arrastre de las partículas de la superficie activa de la membrana, reduciendo los fenómenos de concentración por polarización y fouling en la medida de lo posible.

Para cada muestra de efluente pretratado inicial (se introducen 2 L en el tanque de alimentación) se determinó experimentalmente, mediante el método descrito por Espinasse *et al.* (2002) (como se ha descrito en el apartado 3.II.5.1.) el flujo sostenible (por tanto la presión operativa correspondiente), en las condiciones de temperatura y velocidad tangencial ya señaladas. Una vez determinado, se extrajo el volumen de muestra del tanque, y se procedió a la limpieza de la membrana de NF (consultar el apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*).

Seguidamente, se introdujo de nuevo el volumen de muestra y se procedió a realizar el ensayo correspondiente en modo semicontinuo (modo diafiltración, D_c , conforme a lo expuesto en el apartado 3.II.4.1. *Procedimiento de los ensayos en semicontinuo*) en las condiciones de presión halladas previamente en la determinación del valor de flujo sostenible de la membrana de ND, demás condiciones de operación ya indicadas (temperatura 22 ° C y velocidad tangencial 2,55 m/s).

Cuando se alcanzó la mitad del ciclo de diafiltración se detuvo el ensayo en semicontinuo, extrayendo de nuevo la alimentación, procediendo a la limpieza de la membrana, y finalmente introduciendo de nuevo la alimentación para determinar el flujo sostenible correspondiente ($Y = 50$ %). Se tomaron asimismo muestras del tanque de alimentación y permeado para la determinación del valor de DQO y EC de ambos en este punto. Al igual que antes, se extrajo el volumen de muestra del tanque, y se procedió a la limpieza de la membrana de NF (apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*), y seguidamente se introdujo de nuevo el volumen de muestra y se volvió a reanudar el ensayo de diafiltración. Finalmente y del mismo modo, hacia el final del ciclo de diafiltración ($Y = 90$ %) se detuvo por última vez el ensayo en semicontinuo, y se determinó de nuevo el flujo sostenible, tomando igualmente

muestras del tanque de alimentación y permeado para la determinación del valor de DQO y EC de ambos en este punto. Una vez acabado, se procedió a la limpieza de la membrana de NF (apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*).

De este modo, para cada una de tres muestras distintas de influente inicial se obtuvieron tres valores de flujo sostenible, correspondientes a la concentración de la muestra inicialmente, a la concentración correspondiente al 50 % del ensayo de diafiltración, y finalmente a la concentración correspondiente al final del ensayo de diafiltración ($Y = 90 \%$). Con dichos valores se determinó la relación entre la concentración de DQO en el influente y el flujo sostenible de la membrana.

Se llevaron a cabo, seguidamente, ensayos de diafiltración (modo semicontinuo), en las condiciones ya indicadas de temperatura ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) y velocidad tangencial ($2,55 \text{ m/s}$), operando a valores de presión correspondientes al valor de flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$), así como a valores por encima del flujo sostenible, y se compararon los resultados relativos a la caída de flujo de permeado-fouling.

Se examinó asimismo el efecto de la temperatura. Se tomaron muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida de dicho proceso de pretratamiento, $DQO_0 = 345 \text{ ppm}$ y $EC_0 = 5,75 \text{ mS/cm}$, $pH_0 = 6,5$. Se llevaron a cabo ensayos en modo semicontinuo (diafiltración) a la presión correspondiente al flujo sostenible determinado con anterioridad para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y una velocidad tangencial de $2,55 \text{ m/s}$. Se ensayaron valores de temperatura de $15, 22$ y $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a tal efecto.

Finalmente, se analizó la influencia de la velocidad tangencial ($2,55 - 4 \text{ m/s}$, correspondientes a $N_{Reynolds} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,1 \cdot 10^4$). Se tomaron del mismo modo muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida de dicho proceso de pretratamiento, $DQO_0 = 345 \text{ ppm}$ y $EC_0 = 5,75 \text{ mS/cm}$, $pH_0 = 7,5$. Se realizaron ensayos en semicontinuo (diafiltración) a la presión correspondiente al flujo sostenible anteriormente determinado para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y la temperatura se mantuvo constante e igual a $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.II.5.2.2. Influencia del pH y composición de la alimentación a la etapa de NF

Se estudió adicionalmente el efecto del pH inicial (pH_0) del influente a la etapa de NF. Para ello, se tomaron muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida de dicho proceso de pretratamiento, $DQO_0 = 345 \text{ ppm}$ y $EC_0 = 5,75 \text{ mS/cm}$. Se realizaron ensayos en semicontinuo (diafiltración) a la presión correspondiente al flujo

sostenible anteriormente determinado para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y los valores de temperatura y velocidad tangencial se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s, respectivamente. Se examinaron valores de pH_0 por encima del punto de carga cero (PZC) de la membrana, por debajo del mismo y próximos a él: 7,5, 6,5, 5,5 y 5.

Se examinó también el efecto de la fuerza iónica (EC_0 : 2,73, 3,89 y 5,75 mS/cm), para lo cual se tomaron muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida de dicho proceso de pretratamiento, $DQO_0 = 345$ ppm, $pH_0 = 6,5$. Se realizaron ensayos en semicontinuo (diafiltración) a la presión correspondiente al flujo sostenible anteriormente determinado para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y los valores de temperatura y velocidad tangencial se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s, respectivamente. De modo complementario, se estudiaron bajo las mismas condiciones, a $pH_0 = 7,5$, valores de EC_0 de 2,73 y 5,75 mS/cm. Los valores de EC_0 se ajustaron mediante adición de NaCl.

Finalmente, se observó la influencia de la concentración de hierro total en el influente a la etapa de NF. Se estudiaron dos valores de concentración de hierro total en la alimentación a la etapa de NF: 0,5 y 5 ppm. A tal efecto se tomaron muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado al final del proceso de pretratamiento terciario, con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida de dicho proceso de pretratamiento descrito, $DQO_0 = 345$ ppm, $EC_0 = 5,75$ mS/cm, $[hierro]_{total} = 0,5$ ppm y $pH_0 = 7,5$; así como efluente oleícola (OMW) pretratado previo a la etapa de filtración (arena gruesa y hueso de aceituna triturado), con valores paramétricos correspondientes a los valores máximos del rango a la salida del proceso de pretratamiento terciario, $DQO_0 = 345$ ppm, $EC_0 = 5,75$ mS/cm, $[hierro]_{total} = 5$ ppm y $pH_0 = 7,5$. Los valores de temperatura y velocidad tangencial se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s, respectivamente.

Cabe recordar por último que, en el apartado 3.II.5.2.1. *Estudio de las variables de operación*, se estudió el efecto de la DQO_0 en el flujo sostenible del proceso de NF (y por tanto en la caída de flujo-fouling de la membrana).

Referencias

AENOR, 1998. Análisis de agua en vertidos industriales. Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid.

Akdemir, E. O., Ozer, A. 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249, 660-666.

APHA, AWWA, WPCF, 1992. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Madrid: Díaz de Santos, p. 1816, ISBN: 84-7978-031-2.

ASTM International D 4582 - 91, 2001. Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis.

Baker, R., 1990. Membrane and Module Preparation. En *Membrane Separation Systems*, 2, US DOE Report, DOE/ER/30133-H1.

Bartels, C., Franks, R., Rybar, S., Schierach, M., Wilf, M., 2005. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination* 184, 185-195.

Bellona, C., Drewes, J., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment. *Water Research* 38, 2795-2809.

Bullock, C.M., *et al.*, 1996. A solid chemical oxygen demand (COD) method for determining biomass in waste waters. *Water Research*, 1 (30, 5) 1280-1284.

Cabasso, I., 1987. Membranes. En *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 9, 509-579, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Cheryan, M., Alvarez, J.R., 1995. Food and beverage industry applications, in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology - Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2005. *Water treatment: Principles and Design*, second ed., Wiley, New Jersey.

Crompton, T.R., 1999. *Determination of Organic Compounds in Natural and Treated Waters*. London: Spon Press.

Cui, Z.F., Jiang, Y., Field, R.W., 2010. *Membrane Technology*, Chapter 1: Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes, ed. Elsevier.

De la Casa, E., 2006. Estudio de las interacciones proteína-membrana en los procesos de filtración tangencial. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada.

Deshmukh, S., Childress, A., 2001. Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry. *Desalination* 140, 87-95.

Eisenberg, G.M., 1943. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem.* 15, 327-328.

Espinasse, B., Bacchin, P., Aimar, P., 2002. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146, 91-96.

Fariñas Iglesias, M., 1998. Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones. Ed. McGraw-Hill.

Feini, L., Guoliang, Z., Qin, M., Hongzi, Z., 2008. Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (3), 441-445.

Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100, 259-272.

Field, R.W., Pearce, G. K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38-44.

Filmtec Membranes, 2008. *Water Chemistry and Pretreatment: Calcium Carbonate Scale Prevention*, Dow Chemical Company Tech Manual.

Fritz, J. S, Douglas, T., Gjerde, W., 2000. *Ion chromatography*. Ed. Wiley-VCH.

García-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E. 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Res.* 44, 3883-3892.

Goosen, M., Sablani, S., Al-Maskari, S., Al-Belushi, R., Wilf, M., 2002. Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems. *Desalination* 144, 367-372.

Gwon, E., Yu, M., Oh, H., Ylee, Y., 2003. Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater. *Water Res.* 37 2989-2997.

Hirose, M., Ito, H., Kamiyama, Y., 1996. Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membrane. *Journal of Membrane Science* 121 (2), 209-215.

Hoek, E.M.V, Elimelech, M., 2003. Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes. *Environ. Science and Technology* 37, 5581-5588.

Hong., S.K., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 132, 159-181.

Hu, J.Y., Jin, X., Ong, S.L., 2007. Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry. *Journal of Membrane Science* 302 (1-2), 188-196.

Jae-Wook Lee, Tae-Ouk Kwon, Il-Shik Moon, 2006. Performance of polyamide reverse osmosis membranes for steel wastewater reuse. *Desalination*. 189, 309-322.

Jin, X., Jawor, A., Kim, S., Hoek, E., 2009. Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes. *Desalination* 239, 346-359.

Kwak, S.Y., Ihm D.W., 1999. Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure–property–performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Membrane Science* 158 (2), 143-153.

Lee, Jae-Wook, Kwon, Tae-Ouk, Moon, Il-Shik, 2006. Performance of polyamide reverse osmosis membranes for steel wastewater reuse. *Desalination* 189, 309-322.

Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., 2006b. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313e321.

Mickols, W.E., 2008. DOW Water Solutions, Personal Communication, 2008.

Mullet, M., Fievet, P., Szymczyk, A., Foissy, A., Reggiani, J.C., Pagetti, J., 1999. A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes. *Desalination* 121, 41-48.

Mukherjee, P., Sengupta, A.K., 2003. Ion exchange selectivity as a surrogate indicator of relative permeability of ions in reverse osmosis processes. *Environmental Science & Technology* 37, 1432-1440.

Norma UNE-EN ISO 9308-1: Calidad del agua. Detección y recuento de *Escherichia coli* y de bacterias coliformes. Parte 1: Método de filtración en membrana (ISO 9308-1:2000).

Norma UNE-EN ISO 6222: Calidad del agua. Enumeración de microorganismos cultivables. Recuento de colonias por siembra en medio de cultivo en agar nutritivo (ISO 6222:1999).

Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A., 2011. The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes. *Desalination* 286, 145-154.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213, 218-229.

Peng, W., Escobar, I.C., 2003. Rejection efficiency of water quality parameters by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Environmental Science & Technology* 19, 4435-4441.

Petersen, R. y Cadotte, J., 1990. Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes. En *Handbook of Industrial Membrane Technology*, ed. M. Porter, 307-348, Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

Pizzichini, M., Russo, C., Di Meo, C., 2005. Purification of pulp and paper wastewater with membrane technology for water reuse in a closed loop, *Desalination* 178, 351-359.

Russo, C. 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *J. Membr. Sci.* 288, 239-246.

Seidel, A., Waypa, J.J., Elimelech, M., 2001. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environmental Engineering Science* 18 (2), 105-113.

Sotto Díaz, A., 2008. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid.

Stoller, M., 2008. Technical optimization of a dual ultrafiltration and nanofiltration pilot plant in batch operation by means of the critical flux theory: A case study. *Chem. Eng. Processing* 47, 1165-1170.

Stoller, M., 2011. Effective fouling inhibition by critical flux based optimization methods on a NF membrane module for olive mill wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 168, 1140-1148.

Stoller, M., Bravi, M., 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation wastewater streams: some case studies. *Desalination* 250, 578-582.

Stoller, M., Chianese, A., 2006. Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. *Desalination* 191, 62-70.

Strathmann, H., 1990. Synthetic Membranes and Their Preparation. En *Handbook of Industrial Membrane Technology*, M. Porter, ed., pp. 1-60, Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., Iorio, G. 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.* 206, 519-531.

Van der Bruggen, B., Verliefde, A., Braeken, L., Cornelissen, ER., Moons, K., Verbeck, JQ., Van Dijk, HJ., Amy, G., 2006. Assesment of semi-quantitative method of the rejection of organic compounds in aqueous solution in nanofiltration. *Journal of Chemical Technology and Biothechnology* 81, 1166-1176.

Weiss, J., 2004. *Handbook of ion chromatography*. Ed. Wiley-VCH.

Winfield, B., 1979. A study of the factors affecting the rate of fouling of reverse osmosis membranes treating secondary sewage effluents. *Water Res.* 13 565-569.

Vyas, H.K., Bennett, R.J., Marshall, A.D., 2002. Performance of cross flow MF during constant TMP and constant flux operations, *Int. Diary J.* 12, 473-479.

Zondervan, E., Roffel, B., 2007. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. *J. Membr. Sci.* 304 (1-2), 40-49.

Zhu, X., Elimelech, M., 1997. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms. *Environmental Science & Technology* 31, 3654-3662.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.I. Caracterización del influente a los procesos de membrana

4.I.1. Crecimiento de bacterias aerobias mesófilas

El ensuciamiento biológico, como se ha indicado en varias ocasiones, puede aparecer en las membranas cuando la disolución de aporte (influyente) contiene elementos nutritivos que pueden favorecer el rápido desarrollo de microorganismos en el interior de los módulos de membrana. Éste es el caso de la considerable materia orgánica (DQO) remanente en el efluente oleícola pretratado (ver **Tabla 1.III.1**, pág. 54).

Los desarrollos biológicos pueden afectar gravemente al rendimiento de la instalación. En el caso de las membranas de acetato de celulosa, los microorganismos destruyen la capa activa, digiriéndola enzimáticamente y perdiendo ésta sus características. Éste no es el caso de las membranas poliméricas (capa activa de poliamida), como las que se han empleado en el presente trabajo (ver apartado *3.II.3.1. Características nominales de las membranas*).

En el caso de las membranas poliméricas, los microorganismos no pueden degradarlas, pero sí provocar ensuciamiento de las mismas, pudiendo llegar a formar una fina película sobre las membranas que produce los mismos efectos que un atascamiento por partículas coloidales. Además, el crecimiento de bioflóculos puede ocasionar taponamiento y bloqueo de poros.

Como decíamos, la propensión de las membranas al biofouling está directamente relacionada con las características del influente. Los parámetros indicadores de calidad del agua que nos advierten de riesgo potencial de biofouling son la abundancia de microorganismos, disponibilidad de nutrientes (materia orgánica remanente del agua residual oleícola pretratada y condiciones ambientales favorables para el crecimiento microbiano).

Por todo esto, es importante siempre comprobar la posible proliferación de bacterias en el influente antes de la etapa de membranas (NF y/o OI), puesto que a lo largo del tiempo de operación la aparición de *biofouling* conllevaría las siguientes consecuencias para el rendimiento de la misma:

- Incremento gradual e importante (sobre todo tras las paradas si no se añade biocida) del paso de sales hacia el permeado (aumento de hasta el doble).
- Descenso gradual e importante (sobre todo tras las paradas si no se añade biocida) del caudal del permeado (disminución hasta el 50 %).
- Incremento gradual e importante (sobre todo tras las paradas si no se añade biocida) de la pérdida de carga (aumento hasta el doble).
- Aparición de desarrollos en tuberías, recipientes, depósitos y bombas.

Se han preparado dos medios de cultivo distintos, uno con una concentración salina baja (5 g NaCl/L) y otra alta (43 g NaCl/L), para observar el crecimiento de bacterias aerobias mesófilas en uno y otro medio. El método se ha descrito en el apartado 3.1.2.6. *Detección y recuento de bacterias aerobias mesófilas*. Si el número de unidades formadoras de colonias es incontable, se procede a repetir el procedimiento filtrando 1 mL de muestra previa dilución en 9 mL en una disolución preparada de cloruro de sodio (concentración 4,3 g/L).

Tabla 4.I.1

Recuento de bacterias aerobias mesófilas en el efluente oleícola pretratado.

	Concentración salina, 5 g/L		Concentración salina, 43 g/L	
	24	48	24	48
tiempo incubación, h				
crecimiento sin dilución				
muestra 1, ufc/10 mL	2	incontables	0	0
muestra 2, ufc/10 mL	3	incontables	0	0
dilución 1/10				
muestra 1, ufc/1 mL	0	9	0	0
muestra 2, ufc/1 mL	0	4	0	0

Se observa que (**Tabla 4.I.1**), para un medio de cultivo de baja concentración salina, como sería el caso del efluente oleícola (OMW) pretratado, existe un crecimiento considerable de bacterias aerobias mesófilas, que resulta incontable tras 48 h para un cultivo sin dilución. Por tanto se realiza una dilución 1/10, tras la cual se observa un pequeño crecimiento (entre 4 - 9 u.f.c. tras 24 h) de las mismas.

Hay que señalar que, cuando se opere en la planta de depuración en continuo, la presencia de bacterias en el influente a la etapa de membranas estará mitigada, debido a la acción biocida del oxidante (peróxido de hidrógeno) adicionado en la etapa de oxidación pseudo-Fenton. No obstante, será muy importante controlar el crecimiento de las mismas durante la operación en continuo de la etapa de membranas, tanto en la corriente de permeado como la de rechazo.

4.I.2. Sólidos en suspensión

Se llevó a cabo el análisis de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos según el método indicado en el apartado 3.I.2.7. *Determinación de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos.*

En la **Tabla 4.I.2** se observa que las muestras del agua del lavado de las aceitunas y del aceite a la salida del proceso de oxidación química pseudo-Fenton y posterior filtración contienen todavía una concentración total de sólidos en suspensión relativamente elevada, entre 14 - 16 mg/L.

Tabla 4.I.2

Sólidos en suspensión totales (Tss), fijos y volátiles en el efluente oleícola pretratado.

	Muestra 1		Muestra 2	
	Muestra <i>a</i>	Muestra <i>b</i>	Muestra <i>a</i>	Muestra <i>b</i>
s.s. totales, mg/L	14	14	16	14
s.s. fijos, mg/L	8	8	10	8
s.s. volátiles, mg/L	6	6	6	6

Del total de sólidos en suspensión, entre 8 - 10 mg/L son sólidos en suspensión fijos, atribuibles al contenido de materia inorgánica existente en estas aguas, y 6 mg/L son sólidos en suspensión volátiles, atribuibles a materia orgánica.

Parte de los sólidos en suspensión fijos puede deberse a la presencia de hidróxido de hierro coagulado-floculado en la etapa de neutralización del pretratamiento terciario, así como cenizas de la descomposición de la materia orgánica en la etapa de oxidación.

Este contenido total de sólidos en suspensión puede ser elevado para un influente que posteriormente va a ser llevado a una etapa final de OI, puesto que estos, especialmente los de origen inorgánico, son abrasivos y perjudiciales para estas membranas pudiendo romperlas o rasurarlas. Además los sólidos en suspensión pueden también ocluir la membrana, al depositarse sobre ella gracias en parte a los espaciadores, dando lugar a la formación de depósitos (torta de filtración, en inglés *cake-filtration*).

Esto conducirá a tomar en un futuro medidas para la eliminación de los sólidos en suspensión del influente antes de su entrada a la etapa de OI. A tal efecto se comprobará la eficacia de una etapa de NF, acoplada como etapa previa de la OI o como alternativa a ésta.

Sin embargo, también para las membranas de NF la concentración presente de Tss puede ocasionar depósitos, así como taponamiento y bloqueo de poros.

Las posibles medidas a adoptar se pueden resumir en las siguientes:

- Dimensionamiento más adecuado de la etapa previa de triple filtración en serie con filtros de arena gruesa y hueso de aceituna triturada, aumentando la longitud de los lechos para asegurar una mayor superficie de filtración y adsorción, evitando caminos preferenciales (ver **Fig. 1.III.1**, pág. 48); también se puede hacer un estudio de la granulometría más adecuada de los materiales filtrantes.
- Optimización de la etapa de decantación, dimensionando un decantador troncocónico para tal efecto, en sustitución del decantador lamelar utilizado en la planta de pretratamiento terciario del presente trabajo (ver **Fig. 1.III.1**, pág. 48).
- Comprobar la eficacia, como ya se ha comentado, de una etapa previa o alternativa de NF.

4.I.3. Alcalinidad total, carbonatos y bicarbonatos

La alcalinidad es un parámetro importante en cualquier tratamiento de aguas naturales y residuales, y depende primordialmente de su contenido en carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, por lo que suele tomarse como una indicación de la concentración de estos componentes. Los valores determinados pueden incluir también la contribución de boratos, fosfatos, sulfatos, silicatos y otras bases, cuando se hallen presentes.

La determinación de la alcalinidad total del efluente oleícola (OMW) pretratado se realizó según el método de titulación explicado en el apartado 3.I.2.8. *Determinación de la alcalinidad total y concentración de carbonatos y bicarbonatos*. Los resultados se reportan en la **Tabla 4.I.3**.

Tabla 4.I.3

Alcalinidad total, carbonatos y bicarbonatos en el efluente oleícola pretratado.

	Muestra 1	Muestra 2
Carbonatos, mg $\text{CO}_3^{2-}/\text{L}$	0	0
Bicarbonatos, mg HCO_3^-/L	129,3	132,9
Alcalinidad total, mg CaCO_3/L	106	109
Alcalinidad total, eq CaCO_3/L	0,0021	0,0022

Las determinaciones de alcalinidad se utilizan en la interpretación y el control de los procesos de tratamiento de aguas limpias y residuales. En nuestro caso, es de vital importancia su estimación para posteriormente evaluar, mediante el cálculo de *índice de saturación*, la posibilidad de precipitación de sales en la superficie de la membrana (ensuciamiento o fouling de la membrana tipo incrustaciones o *scaling*).

En virtud de la alcalinidad analizada en las aguas de nuestro estudio, puede originarse precipitación de carbonato de calcio sobre la superficie de las membranas de OI. Por tanto es importante controlar que no superen su producto de solubilidad, ya que si precipita sobre la capa activa de la membrana provocará:

- Incremento importante (entre 10 - 25 %) del paso de sales hacia la corriente de permeado.
- Reducción moderada/importante del caudal de permeado, según el grado de precipitación.
- Aumento moderado/importante de la pérdida de carga según el grado de precipitación.

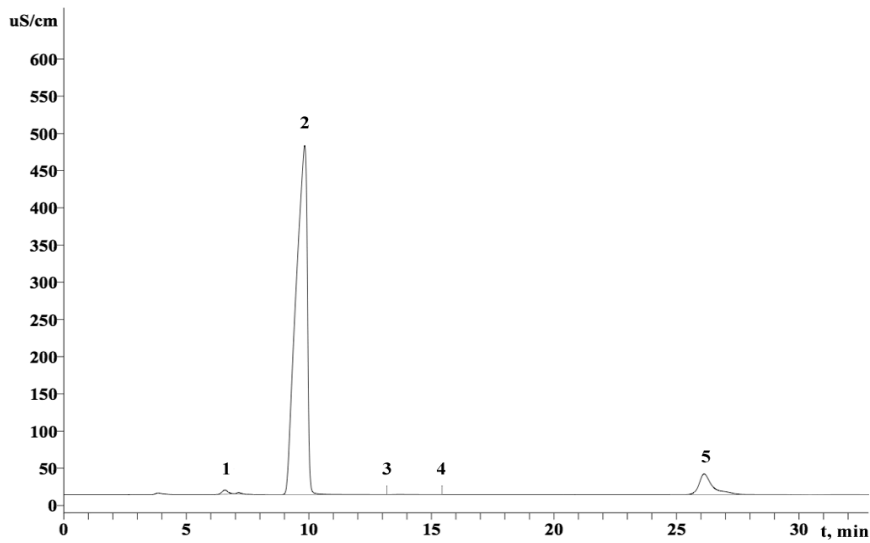
4.I.4. Concentración iónica

Se examinó la concentración iónica (**Fig.4.I.1**) en el efluente oleícola pretratado, para lo cual se analizó la concentración aniónica y catiónica por el método de cromatografía iónica (IC), tal como se ha detallado en el apartado *3.I.2.9. Determinación de la concentración aniónica y catiónica*.

Como se decía al inicio del apartado *3.II.1. Caracterización del influente*, el pretratamiento terciario consigue la eliminación con éxito del problema relacionado con los compuestos orgánicos recalcitrantes a la oxidación (principalmente compuestos fenólicos), alcanzando además una muy alta reducción de la materia orgánica (DQO) y sólidos en suspensión (Tss) (ver **Tabla 1.III.1**, apartado *1.III.3.2. Descripción del proceso físico-químico en continuo*).

Sin embargo, este pretratamiento no es capaz de reducir la alta concentración de materia disuelta, principalmente iones monovalentes y divalentes, que no pueden ser eliminados por procesos físico-químicos convencionales. Los altos valores de EC observados en el efluente oleícola pretratado (ver **Tabla 1.III.1**, apartado *1.III.3.2. Descripción del proceso físico-químico en continuo*) son debidos principalmente a la considerable EC del efluente oleícola fresco de partida (OMW) en virtud de la alta presencia de hierro, cloruro y sodio en forma de sales potásicas (60-70%) y sulfatos, fosfatos y cloruros de hierro y calcio, junto con el incremento adicional en el efluente final pretratado de la concentración de iones sodio y cloruros, así como hierro, derivado del pretratamiento terciario.

A)



B)

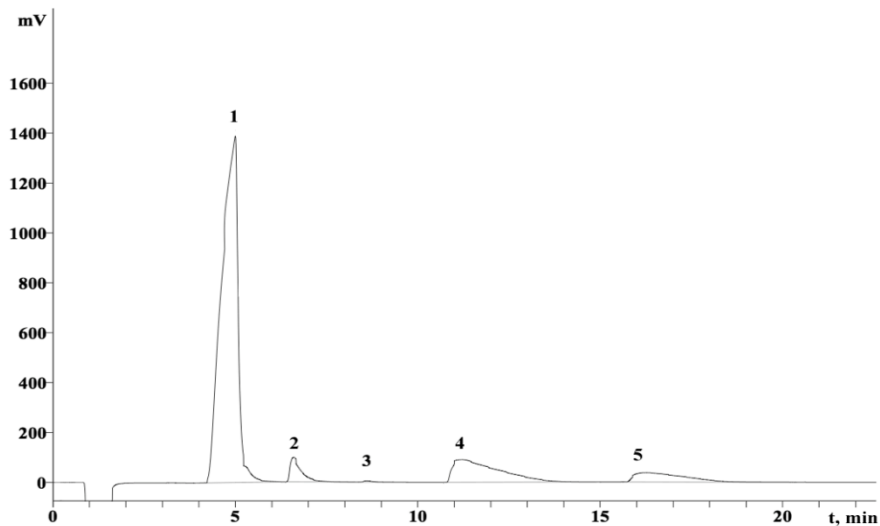


Fig.4.I.1. Cromatogramas de la concentración aniónica (panel A) y catiónica (panel B) en el efluente oleícola (OMW) pretratado. Panel A: 1, fluoruro (F^-); 2, cloruro (Cl^-); 3, bromuro (Br^-); 4, nitrato (NO_3^-); 5, sulfato (SO_4^{2-}). Panel B: 1, sodio (Na^+); 2, potasio (K^+); 3, litio (Li^+); 4, calcio (Ca^{2+}); 5, magnesio (Mg^{2+}).

De los cromatogramas de ambas muestras de influente destacan, como era de esperar, los picos de iones cloruro y sodio. La alta concentración tanto de iones sodio (606,9 - 728,7 mg/L) como de iones cloruro (875,8 - 1045,1 mg/L) tiene su origen en el propio contenido de sodio y cloruros del agua residual de partida, como se ha indicado, junto con el incremento de concentración de los mismos derivada de la introducción, en la etapa de oxidación, de sales férricas (triclóruo de hierro, catalizador de la reacción de oxidación química pseudo-Fenton), así como de la disolución de NaOH en la etapa de neutralización (apartado 1.III.3).

La eliminación de la alta concentración de estos dos iones monovalentes es el objetivo principal de la etapa de membranas (NF y/o OI) al final del proceso de depuración de las aguas de lavado de aceite y aceitunas por oxidación química pseudo-Fenton y posterior filtración, puesto que para una reutilización de estas aguas en el propio proceso del lavado de las aceitunas y/o centrifugación del aceite, la legislación determina que la concentración de iones sodio y cloruro no debe ser superior a 200 mg/L y 250 mg/L, respectivamente (**Tabla 1.II.10**, pág. 37).

En cuanto a la concentración de las demás especies monovalentes y divalentes, cabe señalar que el contenido en calcio (84,1 - 103,8 mg/L) y magnesio (21,4 - 32,6 mg/L) está dentro del rango normal, como cabría esperar, puesto que su aporte se debe exclusivamente al originario de estas aguas del proceso de lavado de las aceitunas y del aceite, ya que en el proceso de pretratamiento terciario (apartado 1.III.3.) no se introduce una mayor concentración de ninguna de estas especies. Además, también es relevante la presencia de sulfatos y fluoruros, que pueden dar lugar a precipitados de sulfato cálcico y fluoruro cálcico, que como se ha comentado en varias ocasiones dañarían la membrana de ósmosis inversa.

4.I.5. Índice de saturación

4.I.5.1. Índice de saturación para el influente a la etapa de membranas

Se ha procedido al cálculo del índice de saturación (IS) (ASTM, 2001) (ver apartado 3.I.2.10. *Cálculo del índice de saturación*) para el influente (efluente oleícola pretratado). Los resultados se detallan en la **Tabla 4.I.4**.

El índice de saturación de carbonato cálcico (CaCO_3) (IS) (ASTM, 2001) se utiliza habitualmente, como se indicó en el apartado 3.I.2.10. *Cálculo del índice de saturación*, para evaluar la tendencia del agua a formar o disolver precipitados. Esta evaluación es muy útil para elaborar programas de control de corrosión y en la prevención de precipitados de CaCO_3 en la superficie de las membranas de ósmosis inversa (APHA, AWWA, WPCF, 1992; ASTM, 2001; Dow Chemical, 2008). Un IS positivo significa que el agua está sobresaturada de CaCO_3 y uno negativo indica que está infrasaturada; un IS cero representa un agua en equilibrio con esta sal.

Los resultados del cálculo del índice de saturación para el influente (**Tabla 4.I.4**) indican un índice de saturación negativo, dentro del rango $\pm 0,5$ (IS = - 0,0078 y - 0,0579, respectivamente, para ambas muestras). Por lo tanto, esto indica que el influente no está ni sobresaturado ni infrasaturado, es decir, se encuentra prácticamente en el equilibrio, lo que implica que no tenderá a producirse precipitado de carbonato cálcico sobre la superficie de la membrana de OI a causa del influente.

Tabla 4.I.4
Índice de saturación (IS) en el influente.

	Muestra 1	Muestra 2
Fuerza iónica (I)	0,037	0,035
Constante dieléctrica (E)	80,04	80,04
Actividad (A)	0,506	0,506
T, K	293,15	293,15
$p f_m$	0,070	0,069
$p K_2$	10,38	10,38
$p K_{s,c}$	8,45	8,45
$p K_w$	14,16	14,16
Alcalinidad _{total} , eq/L	0,002118	0,002178
$[Ca^{2+}]$, mol/kg _{dte}	0,0037	0,0026
$[HCO_3^-]$, mol/kg _{dte}	0,002117	0,002176
$p[Ca^{2+}]$	2,43	2,58
$p[HCO_3^-]$	2,67	2,66
$pH_{influyente}$	7,38	7,46
$pH_{solubilidad}$	7,387	7,524
$IS_{influyente}$	-0,0078	-0,0579

4.1.5.2. Índice de saturación para el retenido

Sin embargo, podrá aparecer precipitado de carbonato cálcico sobre la superficie de la membrana de OI por acción del retenido, puesto que para el factor de recuperación (Y) que fijemos, la corriente de retenido estará mucho más concentrada en sales que la del influente, con el consiguiente riesgo de aparición de incrustaciones (“*scaling*”).

Para un factor de recuperación (Y) mínimo deseado del 90 %, la concentración de las especies iónicas en el retenido será, como se indica en el apartado 3.1.2.10. *Cálculo del índice de saturación*, la siguiente:

$$[x_i]_r = \frac{[x_i]_f}{1 - Y}$$

donde:

$[x_i]_r$ = concentración de la especie iónica *i* en el retenido.

$[x_i]_f$ = concentración de la especie iónica *i* en la alimentación.

Y = factor de recuperación de permeado, en valor unitario.

El resultado del cálculo del índice de saturación para el retenido (r), para un factor de recuperación del permeado del 90%, se reporta en la **Tabla 4.I.5**.

Tabla 4.I.5

Índice de saturación (IS) en el retenido.

	Muestra 1	Muestra 2
Fuerza iónica (I_r)	0,037	0,035
Constante dieléctrica (E)	80,04	80,04
Actividad (A)	0,506	0,506
T, K	293,15	293,15
pf_m retenido	0,0967	0,0968
pK_2	10,38	10,38
$pK_{s,c}$	8,45	8,45
pK_w	14,16	14,16
$pH_{\text{influyente}}$	7,38	7,46
$R_{\text{MO Alc/CO}_2^* \text{ influyente}}$	12,5	15,1
Alc. total influyente, mg CaCO_3/L	106	109
$[\text{CO}_2^*]_{\text{influyente}} = [\text{CO}_2]_r$, mg/L	8,48	7,22
$R_{\text{MO Alc/CO}_2^* r}$	62,5	75,5
Alc. retenido, mg CaCO_3/L	530	545
$[\text{Ca}^{2+}]_r$, mol/kg dte	0,0186	0,0130
$[\text{HCO}_3^-]_r$, mol/kg dte	0,0106	0,0109
$p[\text{HCO}_3^-]_r$	1,98	1,96
$p[\text{Ca}^{2+}]_r$	1,73	1,88
pH_r	8,04	8,11
$pH_{\text{solubilidad, r}}$	6,11	6,26
IS_r	1,92	1,84

Como se ha indicado, el índice de saturación de carbonato cálcico (CaCO_3) se utiliza habitualmente para evaluar la tendencia del agua a formar o disolver precipitados, y así elaborar programas de control de corrosión y en la prevención de precipitados de CaCO_3 en la superficie de las membranas de ósmosis inversa.

Se observa que, para un factor de recuperación del permeado del 90 %, el índice de saturación del retenido, para ambas muestras, será de 1,92 - 1,84 respectivamente. Estos valores indican la posibilidad real de formación precipitado de carbonato de calcio sobre las membranas de OI debido a la recirculación de la corriente de retenido.

Por tanto, para el factor de recuperación deseado (90 %), se ajusta el pH del influente para evitar la formación de incrustaciones en la membrana de OI (**Tabla 4.I.6**).

Tabla 4.I.6

Índice de saturación (IS) en el retenido (Y = 90%), ajustando el pH del influente.

Influente	pH _{influyente}	pH _r	pH _{s, r}	IS _r
1	7,38	8,04	6,12	1,92
	7	7,65	6,12	1,53
	6,5	7,16	6,12	1,04
	6	6,7	6,12	0,58
2	7,46	8,11	6,26	1,85
	7	7,65	6,26	1,39
	6,5	7,16	6,26	0,90
	6	6,7	6,26	0,44

Se observa que para un factor de recuperación del permeado del 90 %, se debería ajustar el pH del influente hasta un valor comprendido entre 6,5 - 7.

Finalmente, se tanteó con distintos valores del factor de recuperación del permeado (**Tabla 4.I.7**), para llegar a una solución de compromiso entre la productividad (mayor factor de recuperación del permeado posible) y la operatividad (evitar la precipitación de CaCO₃).

Se puede apreciar que, para evitar la precipitación de carbonato cálcico, habrá que operar para valores del factor de recuperación del permeado entre 70 - 80 %, ajustando el pH a valores en torno a 6,5 - 7.

Se llega a la conclusión de que la solución de compromiso más conservativa será ajustar el pH a 7 para un factor de recuperación del 80%, o bien a pH 6,5 para una recuperación del 90 %. Se calculan 0,02 mL de H₂SO₄/L_{efluente} a añadir para ajustar el pH (ver apartado 3.I.2.10.4. *Ajuste del pH del agua de alimentación*).

Es necesario indicar que el valor de pH del agua de alimentación al que se ajusta (pH en torno a 7) es el valor que debería tener el agua residual del lavado de las aceitunas y del aceite a la salida del proceso de oxidación química pseudo-Fenton y posterior filtración. Los valores de pH del agua analizada en el presente trabajo son algo superiores, debido a posibles desajustes durante la puesta en marcha del mismo, corregidos con posterioridad una vez optimizado el proceso.

Tabla 4.I.7

Índice de saturación (IS) en el retenido ajustando pH del influente y tanteando con distintos valores del factor de recuperación, muestras 1 y 2.

Influente	Y, %	pH _{influyente}	pH _r	pH _{s, r}	IS _r
1	90	6,5	7,16	6,12	1,04
		6	6,70	6,12	0,58
	80	6,5	7,00	6,46	0,54
		6	6,56	6,46	0,10
	70	6,5	6,86	6,69	0,17
		6	6,40	6,69	-0,29
2	90	6,5	7,16	6,26	0,90
		6	6,70	6,26	0,44
	80	6,5	7,00	6,60	0,40
		6	6,56	6,60	-0,04
	70	6,5	6,86	6,82	0,04
		6	6,40	6,82	-0,42

4.I.6. Presión osmótica y concentración salina equivalente

Se procedió al cálculo de la presión osmótica del influente, así como su concentración equivalente en mg/L de NaCl, según el método de cálculo empírico detallado en el apartado 3.I.2.11. *Cálculo de la presión osmótica y concentración iónica equivalente* (Fariñas Iglesias, 1998). Estos datos sirvieron para hacer los ajustes de puesta a punto del equipo de membranas.

Tabla 4.I.8

Presión osmótica (Π) y concentración salina equivalente (NaCl).

	Muestra 1	Muestra 2
pH _{influyente}	7,38	7,46
Fuerza iónica (I)	0,037	0,035
I'	0,0275	0,0261
T, K	293,15	293,15
STD, mg/L	1876,04	1808,55
Σm_i	0,0551	0,0522
$\Sigma m_i z_i^2$	0,0735	0,0667
ρ influyente, kg/m ³	0,9987	0,9986
S	1,547	1,481
A	1,288	1,274
B	0,0211	0,0211
C	0,00706	0,00706
D	80,252	80,252
\emptyset	0,933	0,937
Π , bar	1,45	1,39
C _{NaCl} equivalente, mg/L	1707,9	1631,5

STD = sólidos totales disueltos; S, A, B, C, D = parámetros experimentales;
 \emptyset = coeficiente osmótico; Π = presión osmótica.

4.I.7. Gradación de la materia orgánica remanente

Se ha realizado una gradación de la materia orgánica remanente en el efluente oleícola (OMW) pretratado (proceso de pretratamiento terciario, descrito en el apartado 1.III.3.).

La gradación de la materia orgánica nos dará información acerca del tamaño de la misma presente en este influente previo a la etapa final de tratamiento por membranas, después de pasar por el proceso de oxidación química, floculación-sedimentación y filtración, así como la cantidad de materia orgánica, en mg/L y en %, de cada tamaño de corte molecular (MWCO).

En la **Tabla 4.I.9** se reportan los resultados de los análisis de DQO realizados a cada uno de los filtrados obtenidos de la centrifugación con membranas de MWCO decreciente (0,45 μm - 3 kDa). La expresión de los resultados relativos a la cantidad de materia orgánica de cada tamaño (0,45 μm - 3 kDa), en mg/L de DQO, se puede observar en la **Tabla 4.I.10**. Complementariamente, en la **Tabla 4.I.11** se detalla el contenido de materia orgánica de cada tamaño en porcentaje respecto del total del influente.

Si se observa la **Tabla 4.I.11**, se puede apreciar que entre un 83,5 - 81,7 % de la materia orgánica presente en el influente presenta un tamaño molecular menor de 100 kDa, una vez prefiltradas (0,45 μm). Esto indica que en las aguas residuales del lavado de las aceitunas y del aceite (OMW) a la salida del proceso pseudo-Fenton y posterior filtración la presencia de materia orgánica de tamaño comprendido entre 0,45 μm y 100 kDa es despreciable. Sí se advierte en la misma tabla (**Tabla 4.I.11**) la presencia todavía, después del proceso de pretratamiento terciario, de una alta concentración de materia orgánica atribuible a sólidos en suspensión ($\emptyset > 0,45 \mu\text{m}$), en línea con los datos de los análisis de sólidos en suspensión totales (Tss), volátiles y fijos (pág. 240).

Asimismo, y de gran importancia, se observa la presencia en el efluente pretratado de una concentración considerable de partículas coloidales de pequeño tamaño (partículas de tamaño de corte molecular comprendido entre 3 - 30 kDa). La alta concentración de materia orgánica de tipo coloidal presente, especialmente aquélla de tamaño de corte molecular menor de 3 kDa, puede causar oclusión de los poros de las membranas de NF y de la matriz de las membranas de NF y OI, así como del soporte de polisulfona de ambas membranas. Igualmente, es susceptible de derivar en formación de depósitos (formación de torta), así como fenómenos de concentración por polarización (Hoek y Elimelech, 2003).

La alta concentración de materia orgánica remanente puede ser el origen de la generación de biopelículas, que pueden ocluir por completo la membrana, reduciendo considerable y gradualmente la capacidad de rechazo de la misma, aumentando el paso de sales y la pérdida de carga de ésta, junto con un descenso notable del flujo del permeado. Esto nos hace pensar que, como se describe en bibliografía (Borsani y Ferrando, 1996; Paraskeva *et al.*, 2007; Stoller, 2009), una etapa previa de MF o UF anterior a la OI es recomendable para que el influente que llega a ésta tenga una carga orgánica mucho menor, y eliminar también la casi totalidad de Tss. Una UF con membranas de 3 kDa reduciría la DQO del influente, según se observa en la gradación, desde 115,9 mg/L - 104,4 hasta 39,5 - 31,5 mg/L, aunque con membranas de este tamaño de poro estaríamos entrando en el rango de la NF.

Por tanto habrá que llegar a una solución de compromiso en lo que respecta al tamaño de poro de la membrana más recomendable, considerando los caudales de permeado ofrecidos frente a la capacidad de retención de la materia orgánica, sólidos en suspensión y partículas coloidales de origen orgánico. Una UF o NF, en general y a priori, ofrecerá caudales altos y constantes de entrada a la etapa de OI.

Tabla 4.I.9

Análisis de DQO del filtrado (0,45 μm - 3 kDa).

	DQO, mg/L	
	Muestra 1	Muestra 2
Influyente	115,9	104,5
Filtro 0,45 μm	96,8	85,4
100 kDa	96,8	85,3
50 kDa	73,9	66,3
30 kDa	47,2	39,5
10 kDa	39,5	31,9
3 kDa	39,5	31,8

Tabla 4.I.10

Composición (ppm) en mat. orgánica por tamaños (0,45 μm - 3 kDa).

	Materia orgánica (DQO), mg/L	
	Muestra 1	Muestra 2
$\text{Ø} > 0,45 \mu\text{m}$	19,1	19,1
50 kDa < MWCO < 100 kDa	22,9	19,1
30 kDa < MWCO < 50 kDa	26,8	26,6
10 kDa < MWCO < 30 kDa	7,6	7,6
MWCO < 3 kDa	39,5	31,9

Tabla 4.I.11

Composición (%) en materia orgánica por tamaños (0,45 μm - 3 kDa).

	Materia orgánica (DQO), %	
	Muestra 1	Muestra 2
$\text{Ø} > 0,45 \mu\text{m}$	16,5	18,3
50 kDa < MWCO < 100 kDa	19,6	18,2
30 kDa < MWCO < 50 kDa	23,1	25,5
10 kDa < MWCO < 30 kDa	6,6	7,4
MWCO < 3 kDa	34,1	30,5

4.I.8. Análisis de la distribución de tamaño de partículas del influente

Se realizó un análisis de la distribución y tamaño de las partículas de las muestras del efluente oleícola (OMW) pretratado, con un analizador micrónico de partículas marca Liquid Sampler LS-200, así como un analizador de partículas nanométricas por dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering, DLS*) modelo Plus90, Brookhaven. El método ha sido descrito en el apartado 3.I.2.12. *Análisis de partículas*.

4.I.8.1. Distribución micrométrica

El rango de aplicación del sensor del Liquid Sampler LS-200 es de 2 a 125 μm , con una resolución de 1 μm y de 0,2 a 2 μm , con una resolución de 0,1 μm .

En las **Tablas 4.I.12** y **4.I.13** se reporta el número y porcentaje de partículas total y por rangos (0,2 a 2 μm y 2 a 125 μm).

Tabla 4.I.12

Número de partículas (N_p) total y por rango de tamaños, muestra 1.

N_p (en 1 mL)	22934		
N_p total	22934		
N_p rango 0,2 - 2 μm	11319	% respecto total rango	49,35
N_p rango 2 - 125 μm	11616	% respecto total rango	50,65

Tabla 4.I.13

Número de partículas (N_p) total y por rango de tamaños, muestra 2.

N_p (en 1 mL)			
N_p total	23349		
N_p rango 0,2 - 2 μm	17519	% respecto total rango	75,03
N_p rango 2 - 125 μm	5830	% respecto total rango	24,97

Asimismo, en las **Tablas 4.I.14 y 4.I.15** se reportan el tamaño de partícula máximo, así como los tamaños máximos de cada rango y su recuento (0,2 a 2 μm y 2 a 125 μm). Del mismo modo, en la **Tabla 4.I.16 y Tabla 4.I.17** se muestra la distribución de partículas en los rangos 0,2 - 2 μm y 2 - 125 μm para la primera y segunda muestra, respectivamente. Dicha distribución también se puede consultar en la **Fig.4.I.2**, respectivamente.

Finalmente, en la **Tabla 4.I.18** se ofrecen los datos comparativos de la distribución de partículas de ambas muestras de efluente oleícola pretratado.

Tabla 4.I.14

Tamaño máximo de partícula y tamaños de partícula con mayor N_p , muestra 1.

Tamaño partícula máximo, μm	60					
Valor N_p máx. rango 0,2 - 2 μm	1366	1,2 μm	% respecto total subrango	12,07	% respecto total rango	5,96
Valor N_p máx. rango 2 - 125 μm	4987	2 μm	% respecto total subrango	42,93	% respecto total rango	21,74
Valor N_p submáx. rango 0,2 - 2 μm	1285	1,1 μm	% respecto total subrango	11,35	% respecto total rango	5,60
Valor N_p submáx. rango 2 - 125 μm	1625	3 μm	% respecto total subrango	13,99	% respecto total rango	7,08

Tabla 4.I.15

Tamaño máximo de partícula y tamaños de partícula con mayor N_p , muestra 2.

Tamaño partícula máximo, μm	68					
Valor N_p máx. rango 0,2 - 2 μm	2129	0,3 μm	% respecto total subrango	12,15	% respecto total rango	9,12
Valor N_p máx. rango 2 - 125 μm	2971	2 μm	% respecto total subrango	50,96	% respecto total rango	12,72
Valor N_p submáx. rango 0,2 - 2 μm	2098	0,7 μm	% respecto total subrango	11,98	% respecto total rango	8,99
Valor N_p submáx. rango 2 - 125 μm	1206	3 μm	% respecto total subrango	20,69	% respecto total rango	5,17

Tabla 4.I.16

Distribución de partículas 0,2 - 2 μm y 2 - 125 μm , muestra 1.

Tamaño, μm	N_p	Tamaño, μm	N_p	Tamaño, μm	N_p
0,2	202,2	13	104,6	42	7,2
0,3	745,6	14	95,8	43	4,2
0,4	112,6	15	74,2	44	0
0,5	44,4	16	92	45	0,2
0,6	65,6	17	58,6	46	0,2
0,7	601	18	0	47	0,4
0,8	253,6	19	282,6	48	0
0,9	509	20	32,6	49	0
1	981,4	21	25,8	50	0
1,1	1284,8	22	21,6	51	0
1,2	1365,8	23	15,6	52	0
1,3	1109,2	24	14	53	0
1,4	975,8	25	11,2	54	0,2
1,5	816,6	26	7	55	0,2
1,6	660,4	27	10	56	0
1,7	509,6	28	5,8	57	0
1,8	480,4	29	4,2	58	0
1,9	360,4	30	78,4	59	0
2	4986,8	31	55,8	60	0,2
3	1624,8	32	0	61	0
4	943,4	33	232,6	62	0
5	637,8	34	27,6	63	0
6	501,8	35	23	64	0
7	430,6	36	18,6	65	0
8	378,4	37	14,6	66	0
9	329	38	9,8	67	0
10	171,4	39	8,8	68	0
11	143	40	6,2	69	0
12	118,8	41	6,2	70	0

Tabla 4.I.17

Distribución de partículas 0,2 - 2 μm y 2 - 125 μm , muestra 2.

Tamaño, μm	N_p	Tamaño, μm	N_p	Tamaño, μm	N_p
0,2	749,6	13	35,4	42	1,8
0,3	2129,0	14	32,8	43	1,6
0,4	223,6	15	28,4	44	2,0
0,5	1118,4	16	8,3	45	1,6
0,6	1896,0	17	27,0	46	2,0
0,7	2098,0	18	0,0	47	1,0
0,8	1798,2	19	136,0	48	0,6
0,9	1590,4	20	16,2	49	0,8
1	1623,4	21	15,4	50	0,4
1,1	1281,8	22	12,8	51	0,6
1,2	986,8	23	10,0	52	1,0
1,3	640,0	24	10,6	53	0,4
1,4	479,4	25	9,0	54	0,2
1,5	347,8	26	6,0	55	0,0
1,6	177,2	27	8,0	56	0,6
1,7	131,0	28	6,8	57	0,2
1,8	108,2	29	7,8	58	0,3
1,9	80,2	30	7,8	59	0,2
2	2970,6	31	6,2	60	0,4
3	1205,6	32	5,2	61	0,8
4	468,6	33	4,2	62	0,2
5	225,0	34	4,0	63	0,4
6	115,6	35	2,8	64	0,2
7	92,8	36	4,2	65	0,2
8	89,0	37	2,0	66	0,0
9	88,0	38	2,2	67	0,6
10	48,6	39	2,2	68	0,8
11	48,4	40	1,6	69	0,0
12	43,4	41	1,0	70	0,0

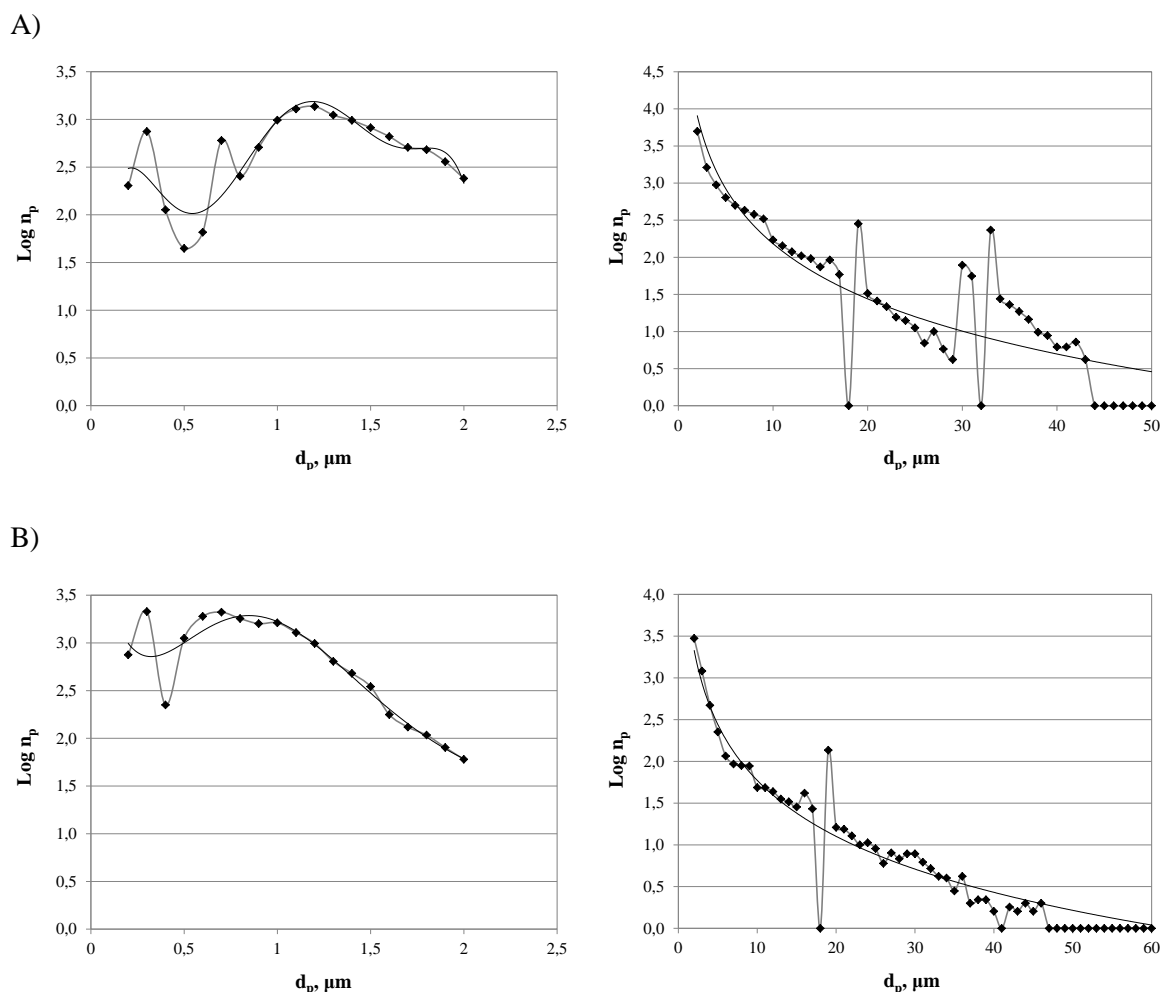


Fig.4.1.2. Distribución de partículas: rango 0,2 - 2 μm (panel izquierdo); rango 2 - 125 μm (panel derecho); muestra 1 (paneles A) y muestra 2 (paneles B).

En la **Fig.4.1.2** se observa con claridad que en ambas muestras de agua del lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso pseudo-Fenton y posterior filtración la distribución de partículas se ajusta a una tendencia semilogarítmica de tipo decimal, apreciándose que existe todavía una cierta concentración de partículas de tamaño superior a 40 μm (paneles B), que corresponde a sólidos en suspensión no eliminados en las etapas previas de floculación-sedimentación y filtración en serie con arena y hueso de aceituna. Este aspecto se indicaba ya en los análisis de sólidos en suspensión (pág. 240) y gradación de materia orgánica (pág. 249).

Si observamos los *paneles A* de ambas figuras (**Fig.4.1.2**), en las que se representa la distribución de partículas en ambas muestras entre 0,2 - 2 μm , se observa una distribución del tamaño de las mismas tipo campana de Gauss, destacando una importante concentración de partículas de tamaño comprendido entre 0,25 - 1 μm y 1 - 1,5 μm , atribuibles a partículas de tipo coloidal de naturaleza orgánica, así como pequeños coloides de hierro, originados por la adición del catalizador de cloruro férrico en la etapa de oxidación avanzada pseudo-Fenton.

Tabla 4.I.18

Distribución comparativa de partículas 0,2 - 2 μm y 2 - 125 μm .

Muestra 1		Muestra 2	
N_p total (en 1ml)	22934	N_p total (en 1ml)	23349
N_p rango 0,2-2 (en 1ml)	11319	N_p rango 0,2-2 (en 1ml)	17519
N_p rango 2-125 (en 1ml)	11616	N_p rango 2-125 (en 1ml)	5830
% parts. rango 0,2-2 respecto total	49,35	% parts. rango 0,2-2 respecto total	75,03
% parts. rango 2-125 respecto total	50,65	% parts. rango 2-125 respecto total	24,97
Tamaño mayor (μm)	60	Tamaño mayor (μm)	68
Valor N_p máx. rango 0,2-2	1366	Valor N_p máx. rango 0,2-2	2129
Valor N_p máx. rango 2-125	4987	Valor N_p máx. rango 2-125	2971
Tamaño valor N_p máx. rango 0,2-2	1,2	Tamaño valor N_p máx. rango 0,2-2	0,3
Tamaño valor N_p máx. rango 2-125	2	Tamaño valor N_p máx. rango 2-125	2
% partículas 1,2 μm respecto total	5,96	% partículas 0,3 μm respecto total	9,12
% partículas 2 μm respecto total	21,74	% partículas 2 μm respecto total	12,72
Valor N_p submáx. rango 0,2-2	1285	Valor N_p submáx. rango 0,2-2	2098
Valor N_p submáx. rango 2-125	1625	Valor N_p submáx. rango 2-125	1206
Tamaño valor N_p submáx. rango 0,2-2	1,1	Tamaño valor N_p submáx. rango 0,2-2	0,7
Tamaño valor N_p máx. rango 2-125	3	Tamaño valor N_p submáx. rango 2-125	3
% partículas 1,1 μm respecto total	5,60	% partículas 0,7 μm respecto total	8,99
% partículas 3 μm respecto total	7,08	% partículas 3 μm respecto total	5,17

En particular, se constataron picos entre 12,7 - 21,7 % de partículas de tamaño medio de 2 μm , así como un 6 % de partículas de tamaño 1,2 μm y un 9,1 % de partículas de tamaño medio de 0,3 μm . Esto refrenda lo indicado en los análisis de sólidos en suspensión (pág. 240) y en la gradación de materia orgánica (pág. 249), donde ya se observaba la presencia en estas aguas de lavado de aceitunas y aceite a la salida del proceso de oxidación química pseudo-Fenton y posterior filtración, una concentración considerable de partículas coloidales de pequeño tamaño (partículas de tamaño de corte molecular comprendido entre 3 - 30 kDa).

Como ya se ha comentado, la alta concentración de materia orgánica de tipo coloidal presente, especialmente aquella de tamaño de corte molecular menor de 3 kDa, es la más susceptible de causar oclusión de los poros de las membranas de NF, así como del soporte de polisulfona de las membranas de NF y OI. Igualmente, puede derivar en formación de depósitos (formación de torta), así como fenómenos de concentración por polarización (Stoller, 2011).

4.1.8.2. Distribución nanométrica

Complementariamente, se analizó la distribución de partículas nanométricas presente en el influente a la etapa de membranas (ver **Fig.4.I.3**), con un analizador de partículas nanométricas por dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering, DLS*) modelo Plus90, Brookhaven.

Stoller y Bravi (2010) señalan la importancia relativa a la distribución del tamaño de partículas, especialmente en el fouling de las membranas de UF y NF. Stoller (2009 y 2011) indica que el ratio entre el tamaño medio de las partículas (d_p) y el de los poros de la membrana (D_p) igual a $0,1 < d_p/D_p < 10$, es estadísticamente significativo de tal modo que las partículas de tamaño de dicho rango serán las mayoritariamente susceptibles de generar fouling en las membranas en el corto plazo.

En ese sentido, la temperatura puede jugar un papel muy importante en la distribución del tamaño de partículas (Jin *et al.*, 2009), y en consecuencia en el fouling de las membranas. A mayor temperatura, el menor tamaño medio de las partículas (d_p) potencia la difusividad de las mismas a través de la membrana y en particular a través de los defectos de poros o espacios intersticiales de ésta (D_p) y por tanto influirá en la posibilidad ($0,1 < d_p/D_p < 10$) de que éstas puedan generar bloqueo parcial de los poros o defectos de superficie.

Por esta misma razón, se midió la distribución de partículas nanométricas en el efluente oleícola (OMW) pretratado (apartado 1.III.3.) a distintas temperaturas (10 - 30 ° C). Si se observa la **Fig.4.I.3**, se aprecia la presencia de hasta un 40 % de partículas de tamaño comprendido entre 0,1 - 1 nm en el influente al proceso de membranas. Se constata una disminución del tamaño de partícula medio con la temperatura. Este tamaño (d_p) se aproxima 0,85 nm para una temperatura de 10 ° C, 0,7 nm para 15 ° C y 0,6 nm para 22 ° C, mientras que se observa un mayor salto para 30 ° C, temperatura a la cual el tamaño medio de partícula se aproxima a 0,25 nm.

El efluente oleícola está relacionado con la presencia de compuestos húmicos, ya que es oscuro, contiene compuestos fenólicos y comparte algunas de las propiedades de estas sustancias. Jin *et al.*, (2009) estudiaron la distribución de tamaño de partículas del ácido húmico por dispersión de luz dinámica (*dynamic light scattering, DLS*) a distintas temperaturas, confirmando mayores diámetros de partícula a menores temperaturas, predominantemente en forma de agregados sub-micrónicos y una pequeña fracción de agregados supra-micrónicos. Similar tendencia fue observada por Hong y Elimelech (1997) para materia orgánica natural (NOM).

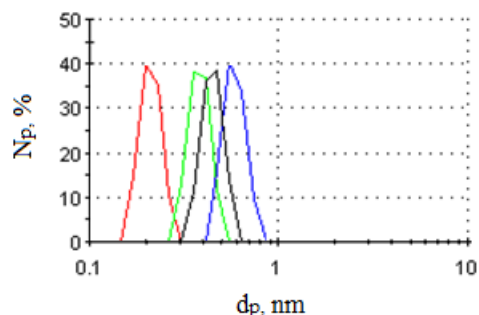


Fig.4.I.3. Distribución de tamaño de partículas en el efluente oleícola pretratado: 0,1 - 10 nm, medida a distintas temperaturas: 10 °C (—); 15 °C (—); 22 °C (—); 30 °C (—).

4.I.9. Resumen de la composición físico-química del efluente oleícola pretratado

En la siguiente **Tabla 4.I.19** se reporta la composición físico-química media del influente al proceso final por membranas.

Tabla 4.I.19

Composición del agua residual oleícola pretratada.

Parámetros	Valor paramétrico
pH	7,8 - 8,2
EC, mS/cm	3,2 - 3,6
Sólidos suspensión totales, mg/L	14 - 16
Cenizas, mg/L	8 - 8,5
DQO, mg/L	120,5 - 226,6
Fenoles totales, mg/L	0,4 - 1,0
Pesticidas totales, mg/L	-
[Fe] _{Total} , mg/L	0,04 - 1
[F], mg/L	0,2 - 1,9
[Cl], mg/L	875,8 - 1045,1
[Br ⁻], mg/L	1,8 - 2,8
[NO ₃ ⁻], mg/L	7,4 - 8,6
[SO ₄ ²⁻], mg/L	127,3 - 139,3
[PO ₄ ³⁻], mg/L	0,5 - 3,2
[Na ⁺], mg/L	534,0 - 728,7
[K ⁺], mg/L	41,5 - 86,7
[Ca ²⁺], mg/L	84,1 - 103,8
[Mg ²⁺], mg/L	21,4 - 32,6
[HCO ₃ ⁺], mg/L	129,3 - 132,9

Como se ha indicado, se puede observar que el pretratamiento terciario consigue la eliminación con éxito del problema relacionado con los compuestos orgánicos recalcitrantes a la oxidación (principalmente compuestos fenólicos), alcanzando además una muy alta reducción de la materia orgánica (DQO) y sólidos en suspensión (Tss) (ver **Tabla 1.III.1**, pág. 54).

Sin embargo, este pretratamiento no es capaz de reducir la alta concentración de materia disuelta, principalmente iones monovalentes y divalentes, que no pueden ser eliminados por procesos físico-químicos convencionales, así como la carga orgánica remanente.

El objetivo final es evaluar la factibilidad de una etapa final de membranas (NF y/o OI) con el fin de reducir las altas concentraciones de materia inorgánica disuelta (reflejadas en los elevados valores de EC, así como de concentración de sodio, cloruros y hierro, principalmente), así como de materia orgánica (DQO) remanente en el efluente pretratado.

Referencias

APHA, AWWA, WPCF, 1992. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Madrid: Díaz de Santos, p. 1816, ISBN: 84-7978-031-2.

ASTM International D 4582 - 91, 2001. Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis.

Borsani, R., Ferrando, B. 1996. Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polimérica membrane batteries. *Desalination* 108, 281-286.

Dow Chemical Company Tech Manual, 2008. FILMTEC Membranes Water Chemistry and Pretreatment: Calcium Carbonate Scale Prevention.

Hong., S.K., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 132, 159-181.

Jin, X., Jawor, A., Kim, S., Hoek, E., 2009. Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes. *Desalination* 239, 346-359.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213, 218-229.

Stoller, M. 2009. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination* 240, 209-217.

Stoller, M., Bravi, M., 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation wastewater streams: some case studies. *Desalination* 250, 578-582.

4.II. Caracterización de las membranas de OI y NF

4.II.1. Topología de la capa activa por microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) y microanálisis

En el presente trabajo, se analizó la topología de las membranas - de OI (SC y AK) y NF (DK) - mediante microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM), según lo descrito en el apartado 3.II.3.3.2. Las microfotografías de SEM presentadas en las **Fig.4.II.1**, **Fig.4.II.2** y **Fig.4.II.3**, confirman visualmente las diferencias en la rugosidad de las membranas utilizadas. La rugosidad media observada para las membranas siguió la siguiente secuencia, en orden creciente:

$$AK (OI) > DK (NF) > SC (OI)$$

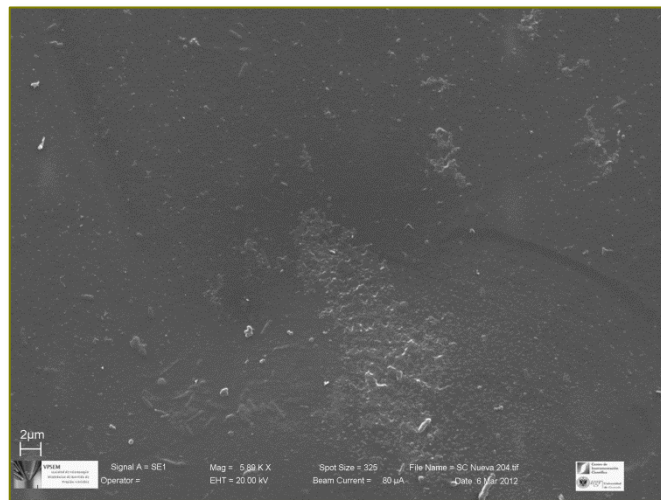
Se aprecia una superficie menos rugosa para la membrana de OI modelo SC, aunque con algunas irregularidades y defectos de superficie, mientras que la membrana de OI modelo AK es extremadamente rugosa e irregular; finalmente, la membrana de NF (DK) presenta también una considerable rugosidad, si bien menor y con picos menos elevados que la membrana AK (OI) y de irregularidad más uniforme.

Algunos autores (Kwak e Ihm, 1999) han realizado estudios de la morfología de las membranas por técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), subrayando una relación entre la rugosidad y el área efectiva de la superficie de las membranas de OI tipo TFC. En esta línea, Hirose (1996) demostró la existencia de una relación proporcional entre ambas magnitudes, e indicó que las membranas de OI que presentan mayor rugosidad en su capa activa exhibían valores de flujo mayores. Según este autor, una mayor irregularidad topográfica de la capa activa se podía traducir en una mayor superficie efectiva en la membrana.

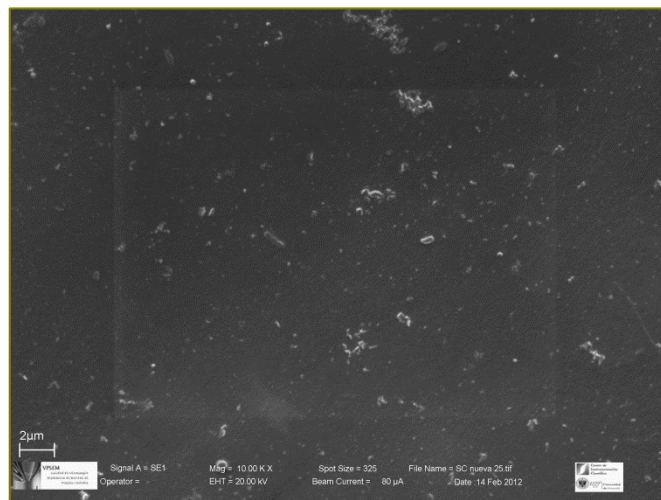
Otros autores, sin embargo, advirtieron del efecto opuesto al estudiar el flujo de permeado en disoluciones coloidales, observando que las partículas se acumulaban preferentemente en los valles de la superficie rugosa, provocando un “bloqueo del valle”, y en consecuencia una brusca caída del flujo de permeado de la membrana (Hong y Elimelech, 1997).

También se realizaron microanálisis de las superficies de las membranas de OI y NF vírgenes (**Fig.4.II.4**), que nos confirman la composición química de poliamida de la capa activa de éstas. Además, la presencia de picos de carbono, azufre y oxígeno son indicadores de los grupos carboxilo y sulfónicos superficiales.

A)



B)



C)

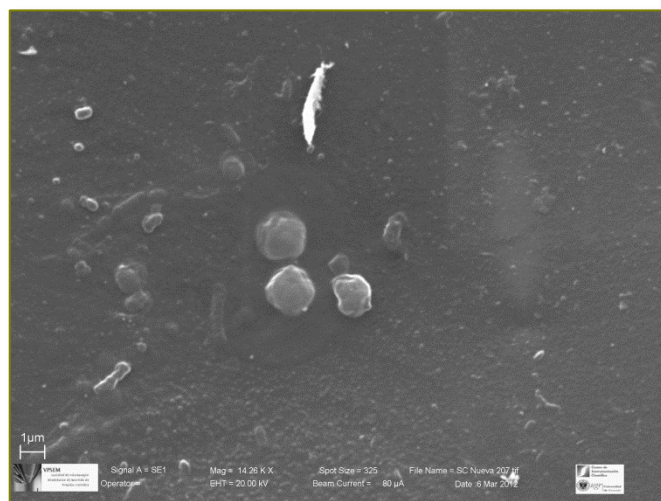
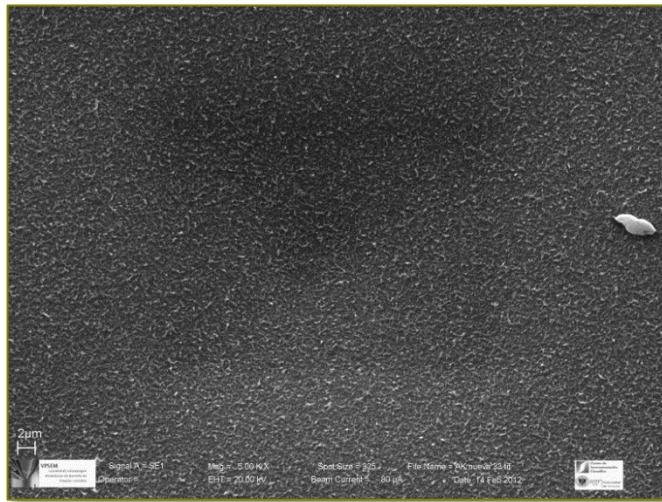
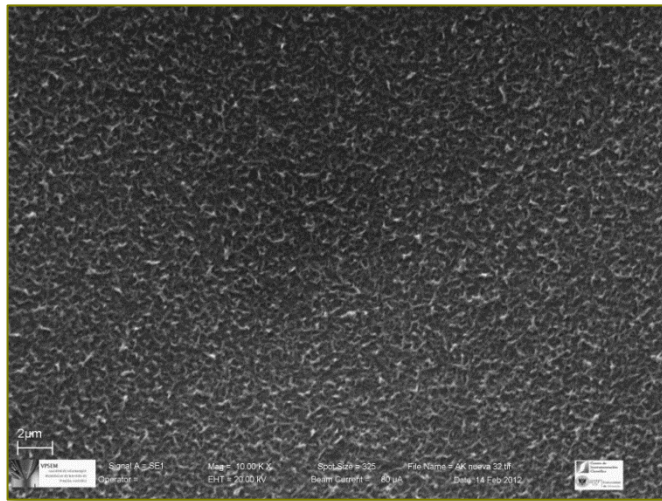


Fig.4.II.1. SEM membrana SC (OI) virgen: panel A (5x), B (10x), C (15x).

A)



B)



C)

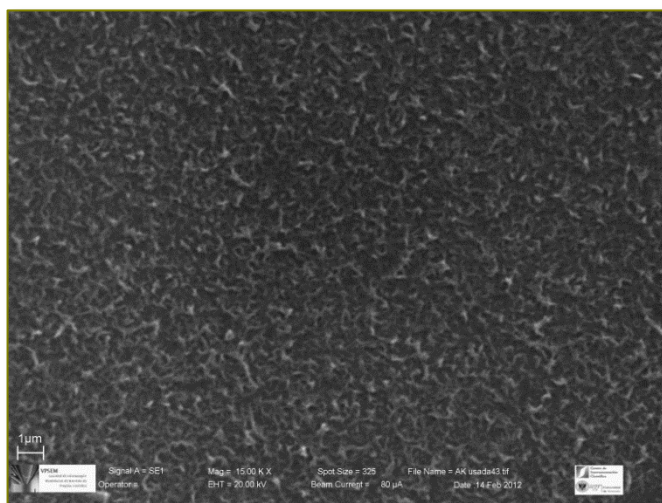
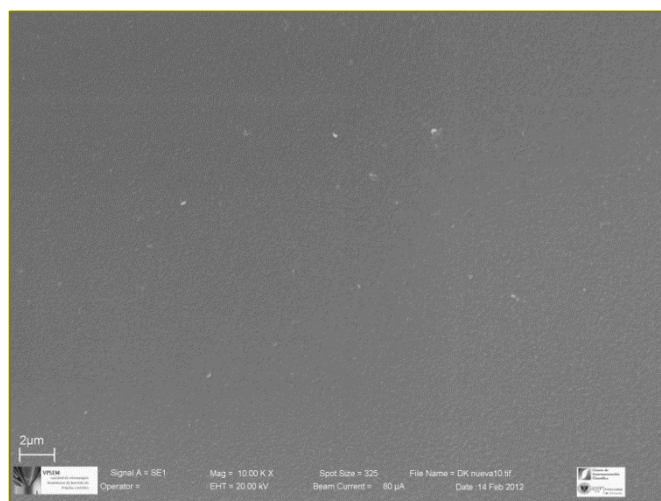


Fig.4.II.2. SEM membrana AK (OI) virgen: panel A (5x), B (10x), C (15x).

A)



B)



C)

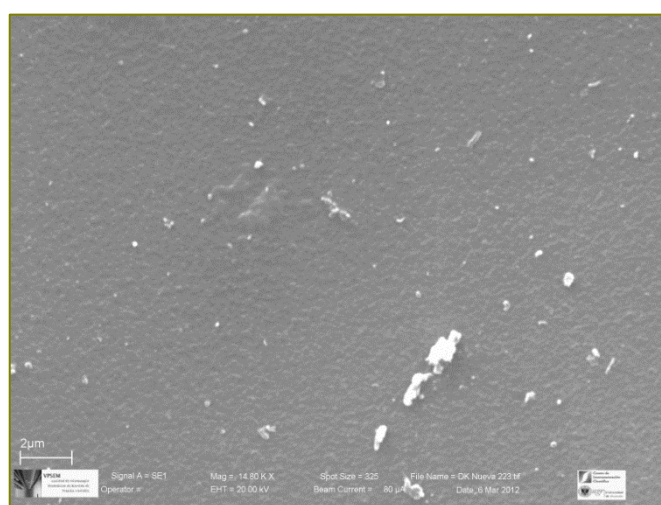
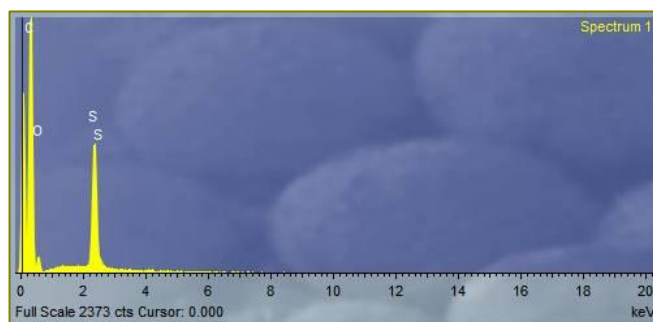
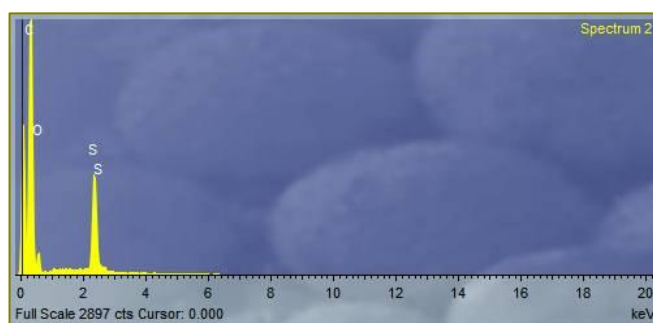


Fig.4.II.3. SEM membrana DK (NF) virgen: panel A (5x), B (10x), C (15x).

A)



B)



C)

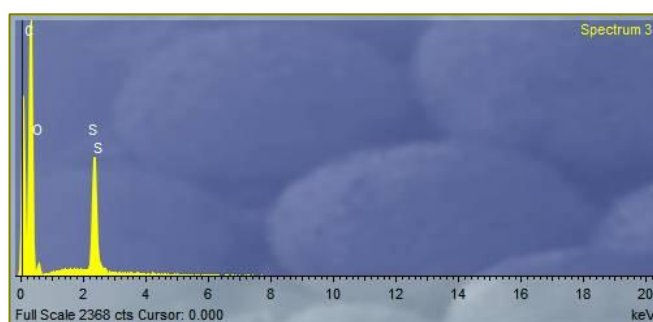


Fig.4.II.4. Microanálisis de la capa activa de las membranas: panel A (SC, OI), B (AK, OI), C (DK, NF).

4.II.2. Punto de carga cero de la membrana de NF

Se ha hallado el punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF (DK), según lo descrito en el apartado 3.II.3.3.3. *Punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF*. El método empleado ha sido el de Mullet *et al.* (1999). Como se ha reportado en la **Tabla 3.II.1** del apartado 3.II.3.1. *Características nominales de las membranas*, la membrana de NF seleccionada para el presente estudio es de tipo TFC (compuesta de capa delgada, en inglés *thin film composite*) de capa activa de poliamida sobre soporte polisulfona, con un tamaño medio de poro nominal de la capa activa de 0,5 nm.

En la **Fig.4.II.5** se muestran los resultados de los ensayos de recirculación de con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) a distintos pH₀: 3,8, 5,5, 6,5 y 8,9. Las condiciones experimentales fueron temperatura 22 ° C, 2,7 bar (presión operativa mínima) y velocidad tangencial 2,55 m/s.

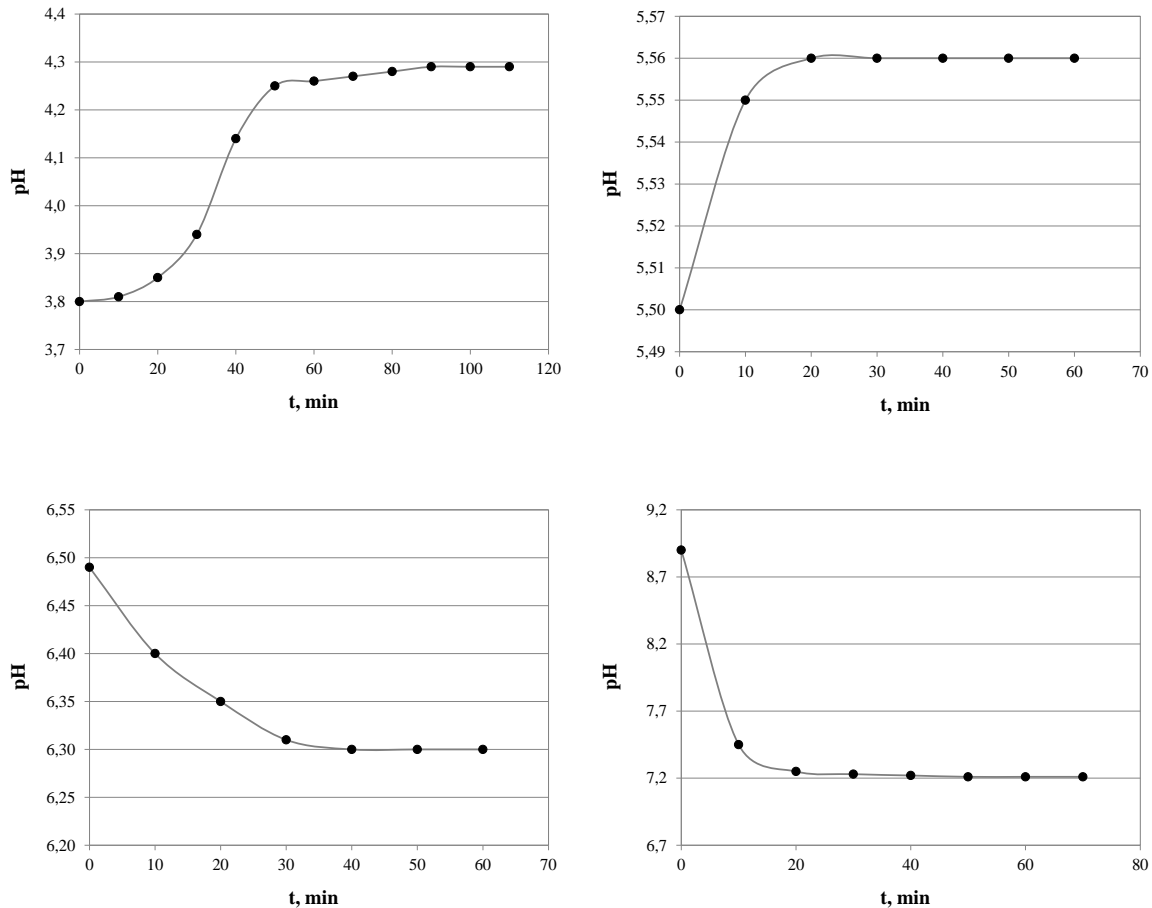


Fig.4.II.5. Variación de pH con el tiempo, cálculo del PZC. Membrana DK (NF).

De los resultados obtenidos de estos ensayos de recirculación a distintos valores de pH₀, se construyó la gráfica de variación del pH (Δ pH) frente al pH inicial (pH₀) para cada disolución. La variación del pH corresponde a los datos una vez alcanzado el estado estacionario para cada experimento. Los resultados de Δ pH frente a pH₀ se reportan en la **Fig.4.II.6**.

Los resultados de la representación del Δ pH vs. pH registrados nos señalan un punto de carga cero (PZC) de la membrana de NF (DK) en torno a 6 (PZC = 5,8). Esto nos indica que, para valores de pH del influente menores que 5,8 (pH < 5,8) la membrana de NF (DK) utilizada en el presente estudio estará cargada positivamente, mientras que para valores de pH del influente superiores de 5,8 (pH > 5,8) la membrana se encontrará cargada negativamente.

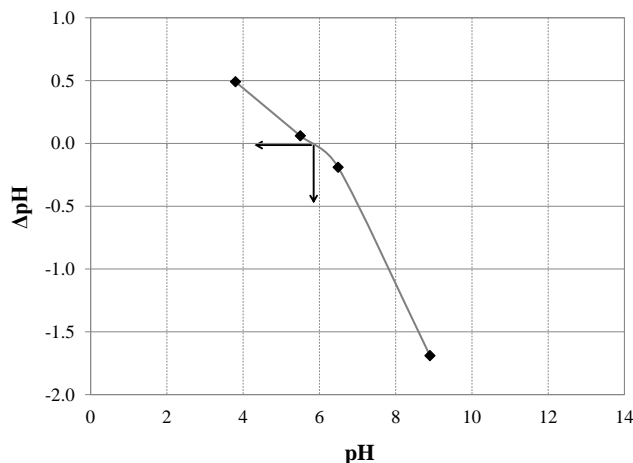


Fig.4.II.6. Punto de carga cero (PZC, point zero charge), membrana de NF (DK). T = 22 °C, P = 2,7 bar, velocidad tangencial (v_t) = 2,55 m/s.

Esto podrá tener importantes implicaciones en el rendimiento de la membrana de NF, puesto que como se ha indicado, determinará la intensidad de las interacciones electrostáticas, que se añadirán a los efectos estéricos (De la Casa, 2006). Dichas interacciones de atracción-rechazo influyen en la aproximación de los solutos a la interfase, y en consecuencia también en el rechazo y los fenómenos de ensuciamiento (“fouling”) de la membrana.

4.II.3. Permeabilidad de las membranas

Se procedió a la medición de la permeabilidad hidráulica (K_w , L/hm²bar) de las membranas a estudio - de OI (SC y AK) y NF (DK) - mediante la medición del flujo de agua pura (J_w , L/hm²) - agua MilliQ® (18 MΩ·cm) - así como la permeabilidad de cada membrana (K , L/hm²bar) para el efluente oleícola pretratado (OMW). Se siguió para ello el procedimiento descrito en el apartado 3.II.3.3.1. *Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo.*

Previamente, se calculó el valor de la presión osmótica del influente (π_f) (agua residual oleícola pretratada, ver apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*) según lo descrito en el apartado 3.I.6. *Presión osmótica y concentración salina equivalente.*

Se calculó asimismo la presión osmótica del influente para valores de temperatura de alimentación de 15, 22 y 30 °C, mediante la ecuación de Van't Hoff $\pi_f = \sum c_{i,f} RT$, donde $c_{i,f}$ es la concentración molar del ión i en la alimentación (mol/L), R es la constante de los gases (0,0821 atm·L/K·mol) y T es la temperatura absoluta (K). Los valores estimados de presión osmótica del influente se reportan en la **Tabla 4.II.1.**

Tabla 4.II.1

Valores de presión osmótica del influente (π_f).

T, °C	π_f , bar
15	1,45
22	1,49
30	1,52

4.II.2.1. Permeabilidad de las membranas de ósmosis inversa

En la **Fig.4.II.7** se observa el ajuste lineal ($R^2 > 0,99$) del flujo de permeado - fuerza neta impulsora para la obtención de la constante de permeabilidad hidráulica (K_w) de ambas membranas de OI, modelos SC (panel izquierdo) y AK (panel derecho) respectivamente, así como la constante de permeabilidad (K) medida con el efluente oleícola (OMW) pretratado.

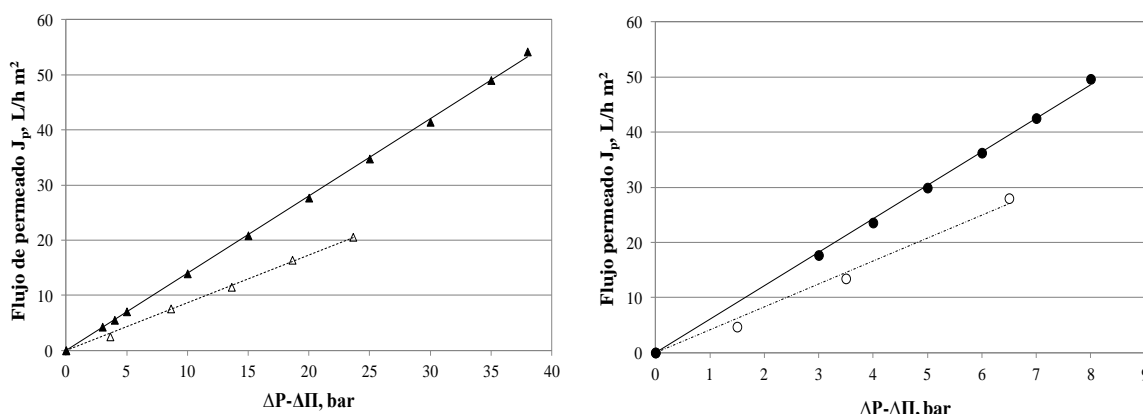


Fig.4.II.7. Relación flujo de permeado - fuerza neta impulsora para agua pura (K_w) (▲) y agua residual oleícola pretratada (K) (Δ), membrana SC (panel izq.) ($R^2 > 0,99$); agua pura (K_w) (●) y agua residual oleícola pretratada (K) (○), membrana AK (panel derecho) ($R^2 > 0,99$). Condiciones de operación 22 °C, 2,55 m/s.

La relación con la temperatura (15 - 35 °C) del flujo de permeado puro, J_w (L/hm^2) (agua MilliQ®), así como del efluente oleícola pretratado, J_p (L/hm^2), se puede consultar en la **Fig.4.II.8** para la membrana SC (OI) (panel A) y para la membrana AK (OI) (panel B), respectivamente.

Asimismo, los valores de permeabilidad hidráulica (K_w) de las membranas de OI, estudiadas para varias temperaturas (15 - 35 °C), se reportan en la **Tabla 4.II.2**. Como se puede observar, la membrana AK (OI) presenta una permeabilidad hidráulica (K_w) más de cuatro veces superior a la membrana SC (OI), y hasta casi cinco veces superior en el caso de la

permeabilidad con el efluente oleícola pretratado (K). Esto puede deberse, en parte, a la mayor rugosidad de esta membrana (AK), como se podía observar en el apartado 4.II.1.

Como decíamos, algunos autores (Kwak e Ihm, 1999) observaron una relación entre la rugosidad y el área efectiva de la superficie de las membranas de OI, a través del estudio de la morfología de la membrana por técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). En esta línea, Hirose (1996) indicó que las membranas de OI de mayor rugosidad exhibían valores de flujo mayores, y demostró la existencia de una relación proporcional entre ambas magnitudes.

La presión de operación es una variable clave en todos los procesos de membrana, en términos de costes fijos y costes de operación. Por tanto, las membranas de mayor permeabilidad (mayor producción con menores presiones) suponen un impulso técnico-económico para estos procesos, puesto que implican menor consumo de energía para producir la misma cantidad de efluente, o bien menores áreas de membrana (reducción de los costes fijos).

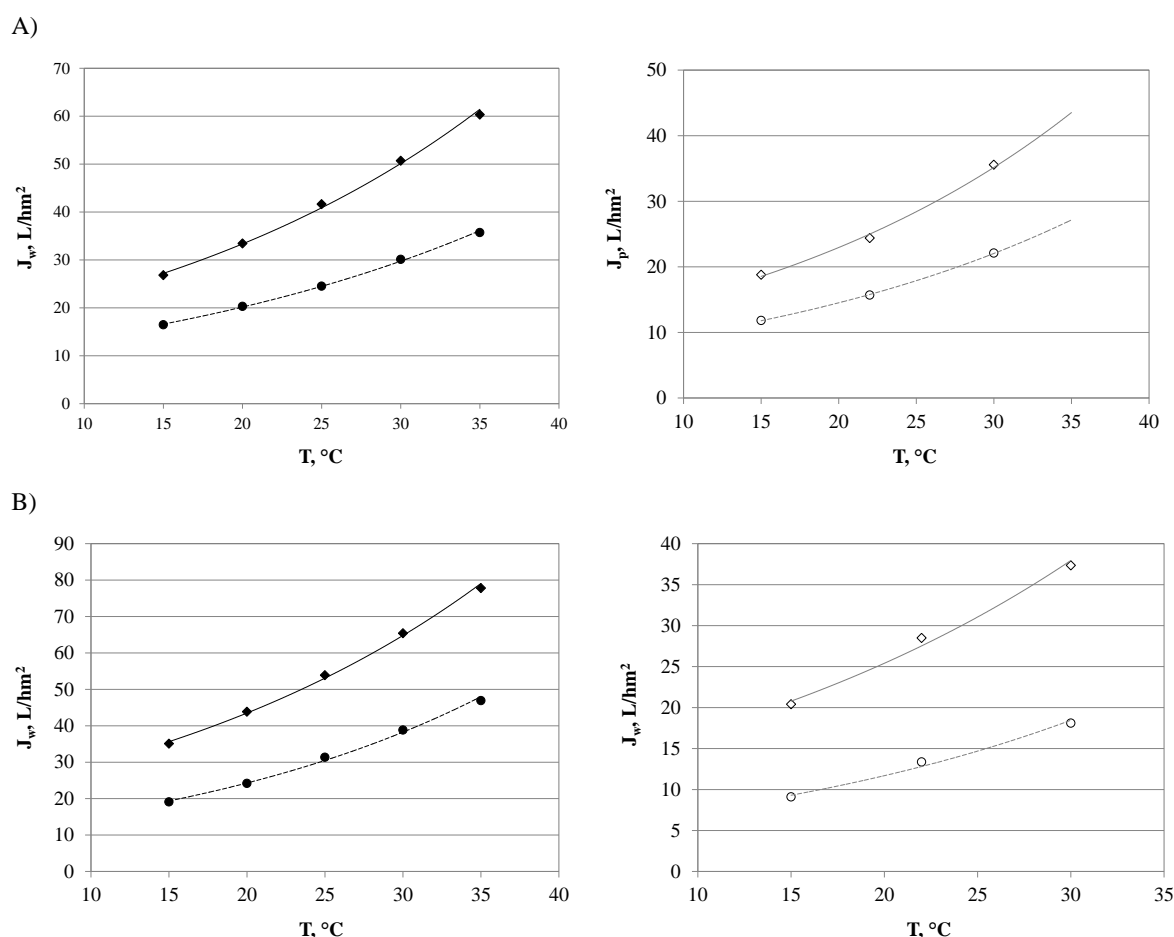


Fig.4.II.8. Relación con la temperatura (15 - 35 °C) del flujo de permeado puro J_w (L/hm²): 15 bar (●), 25 bar (◆); flujo de permeado con efluente oleícola pretratado, J_p (L/hm²): 15 bar (○); 25 bar (◇). Membrana SC (OI) (panel A). ($R^2 > 0,99$). Flujo de permeado puro J_w (L/hm²): 5 bar (●); 8 bar (◆); flujo de permeado con efluente oleícola pretratado, J_p (L/hm²): 5 bar (○); 8 bar (◇). Membrana AK (OI) (panel B). ($R^2 > 0,99$). Condiciones de operación: velocidad tangencial: 2,55 m/s

Se puede constatar (ver **Tabla 4.II.2**) que la permeabilidad hidráulica pura (K_w) es 1,6 veces superior a la permeabilidad con el efluente oleícola pretratado (K) para la membrana de SC (OI) y 1,5 veces superior en el caso de la membrana AK (OI). Los valores de K para ambas membranas (**Fig.4.II.7**) fueron 0,86 y 4,16 L/m²h, respectivamente.

Por otro lado, se observa una relación de tipo exponencial entre la permeabilidad de ambas membranas de OI y la temperatura, tanto para la permeabilidad pura (K_w) como con el efluente oleícola pretratado (ver **Tabla 4.II.2** y **Fig.4.II.8** para la membrana SC - panel A - y para la membrana AK - panel B - respectivamente). El efecto de la velocidad tangencial en la permeabilidad de las membranas se estudiará más adelante, en el apartado 4.III. *Ensayos de NF y OI en semicontinuo.*

Tabla 4.II.2

Valores de K_w de las membranas de OI (SC y AK).

T, °C	K_w , L/hm ² bar	
	SC	AK
15	1,08	4,23
22	1,41	6,07
30	2,02	8,06

Condiciones de operación: 2,55 m/s; 3-35 bar (membrana SC), 3-8 bar (AK).

4.II.2.2. Permeabilidad de la membrana de nanofiltración

En la **Fig. 4.II.9** (panel izquierdo) se reporta el ajuste lineal ($R^2 > 0,99$) del flujo de permeado - fuerza neta impulsora para la obtención de la permeabilidad hidráulica (K_w) de la membrana de NF (DK), para varias temperaturas (15 - 35 ° C). Análogamente, en la **Fig. 4.II.9** (panel derecho) se puede observar la permeabilidad (K) medida con el efluente oleícola (OMW) pretratado. Los valores se resumen en la **Tabla 4.II.3**, donde se puede constatar que la permeabilidad hidráulica pura (K_w) es 1,2 veces superior a la permeabilidad con el efluente para esta membrana de NF (DK).

La relación del flujo de permeado puro (J_w , L/hm²) (agua MilliQ®) así como del efluente oleícola (OMW) pretratado (J_p , L/hm²) con la temperatura (15 - 35 ° C) para la membrana de NF (DK) se reporta en la **Fig. 4.II.10** (panel izquierdo y derecho, respectivamente). Asimismo, la relación entre la permeabilidad hidráulica pura (K_w) y la permeabilidad (K) con el efluente oleícola (OMW) pretratado y la temperatura (15 - 35 ° C) se reporta en la **Fig. 4.II.11** (panel izquierdo y derecho, respectivamente).

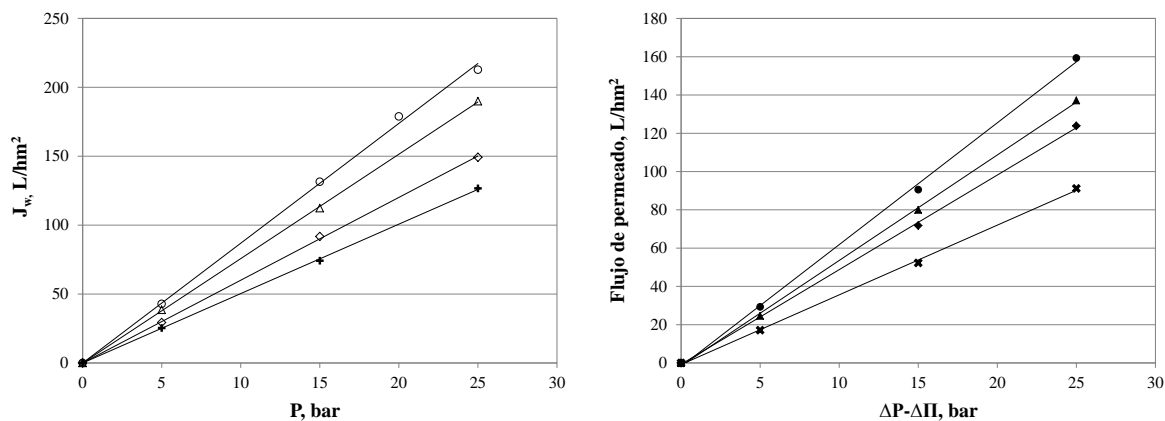


Fig.4.II.9. Flujo de permeado puro (J_w) membrana NF (DK) con agua MilliQ[®] (panel izquierdo) en función de la presión: + = 15 °C, ♦ = 22 °C, Δ = 30 °C, o = 35 °C; cálculo de la permeabilidad (K) de la membrana de NF (DK) con OMW-2 pretratada ($DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm) en función de la presión: x = 15 °C, ♦ = 22 °C, ▲ = 30 °C, ● = 35 °C. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

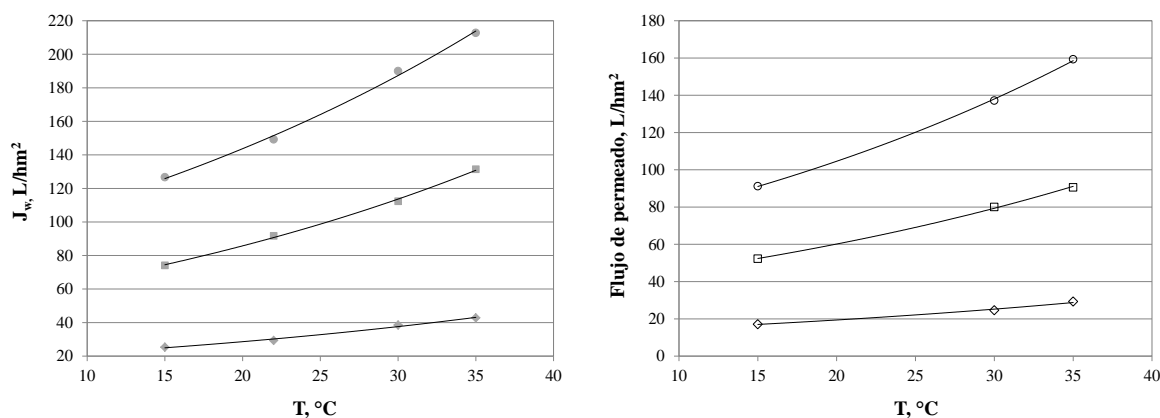


Fig.4.II.10. Flujo de permeado puro (J_w) membrana NF (DK) con agua MilliQ[®] en función de la temperatura: ♦ = 5 bar, ■ = 15 bar, ● = 25 bar; cálculo de la permeabilidad (K) de la membrana de NF (DK) con OMW-2 pretratada ($DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm) en función de la temperatura: ♦ = 5 bar, □ = 15 bar, o = 25 bar. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

Tabla 4.II.3

Valores de K_w y K de la membrana de NF (DK).

T, °C	K_w , L/hm ² bar	K, L/hm ² bar
15	5,03	3,64
22	6,00	4,94
30	7,57	5,51
35	8,69	6,36

Condiciones de operación: 2,55 m/s; 3-25 bar.

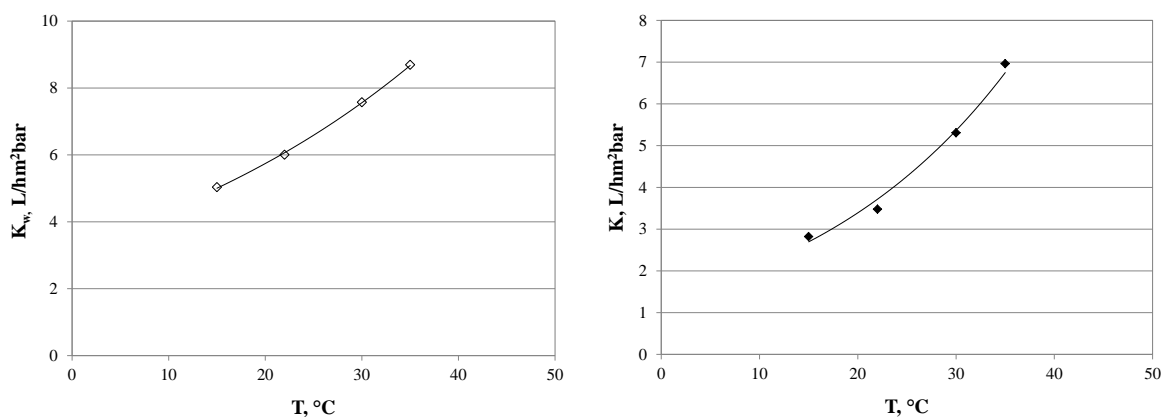


Fig. 4.II.11. Constante de permeabilidad hidráulica pura (K_w) y con OMW-2 pretratada ($DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm) (K) de la membrana de NF (DK) en función de la temperatura; $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

Si observamos dichas figuras, se puede apreciar una dependencia de tipo exponencial entre la permeabilidad de la membrana de NF (DK) y la temperatura, tanto para el agua pura ($K_w = 3,3123 \cdot e^{0,0275 \cdot T}$; $R^2 = 0,999$) como con el efluente oleícola (OMW-2) pretratado ($K = 1,3541 \cdot e^{0,0459 \cdot T}$; $R^2 = 0,985$).

4.II.3. Rendimiento de separación de las membranas

4.II.3.1. Rendimiento de separación de las membranas de OI

El rendimiento de la separación de las membranas de OI se analizará en el apartado 4.III.3.2. *Eficiencia de separación de las membranas de OI (SC y AK): efecto de las variables de operación.*

4.II.3.2. Rendimiento de separación de la membrana de NF

El rendimiento de la membrana de NF respecto a la separación de componentes (R_i , %) se analizó siguiendo las pautas que se detallan en el apartado 3.II.3.3.1. *Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo.*

Se examinó la eficiencia de la separación de la membrana de NF para dos parámetros básicos: rechazo de materia orgánica (mediante medida de la DQO: R_{DQO}) y de materia inorgánica (mediante la medida del rechazo de electroconductividad: R_{EC}), en función de dos variables principales: temperatura y presión operativa.

4.II.3.2.1. Rechazo de materia orgánica (DQO)

En la **Fig. 4.II.12** podemos observar la relación entre el rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) y la presión operativa (5 - 25 bar), para distintas temperaturas (15 - 35 °C) a distintas DQO_0 .

Si observamos dichas figuras, e.g. a una temperatura media de 22 ° C y DQO_0 del influente entre 167 - 345 ppm, el R_{DQO} puede llegar a alcanzar valores de rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) entre 67,3 - 88,4 % y 76,7 - 92,4 %, para 15 - 25 bar, respectivamente.

Podemos ver que la relación del valor de R_{DQO} con la presión de operación tiende a hacerse asintótica a medida que el valor de la presión se incrementa. A mayor presión de operación, aumenta el flujo de permeado, mientras que la difusión de solutos orgánicos a través de la membrana permanece virtualmente inalterada, diluyéndose por tanto así su concentración en la corriente de permeado.

Esto nos lleva a observar menores valores del R_{DQO} . Similares resultados han sido obtenidos por otros autores sobre el estudio de la influencia de la presión en el rechazo con membranas de NF de componentes orgánicos del agua residual oleícola del sistema de tres fases (Akdemir *et al.*, 2009; Stoller, 2008).

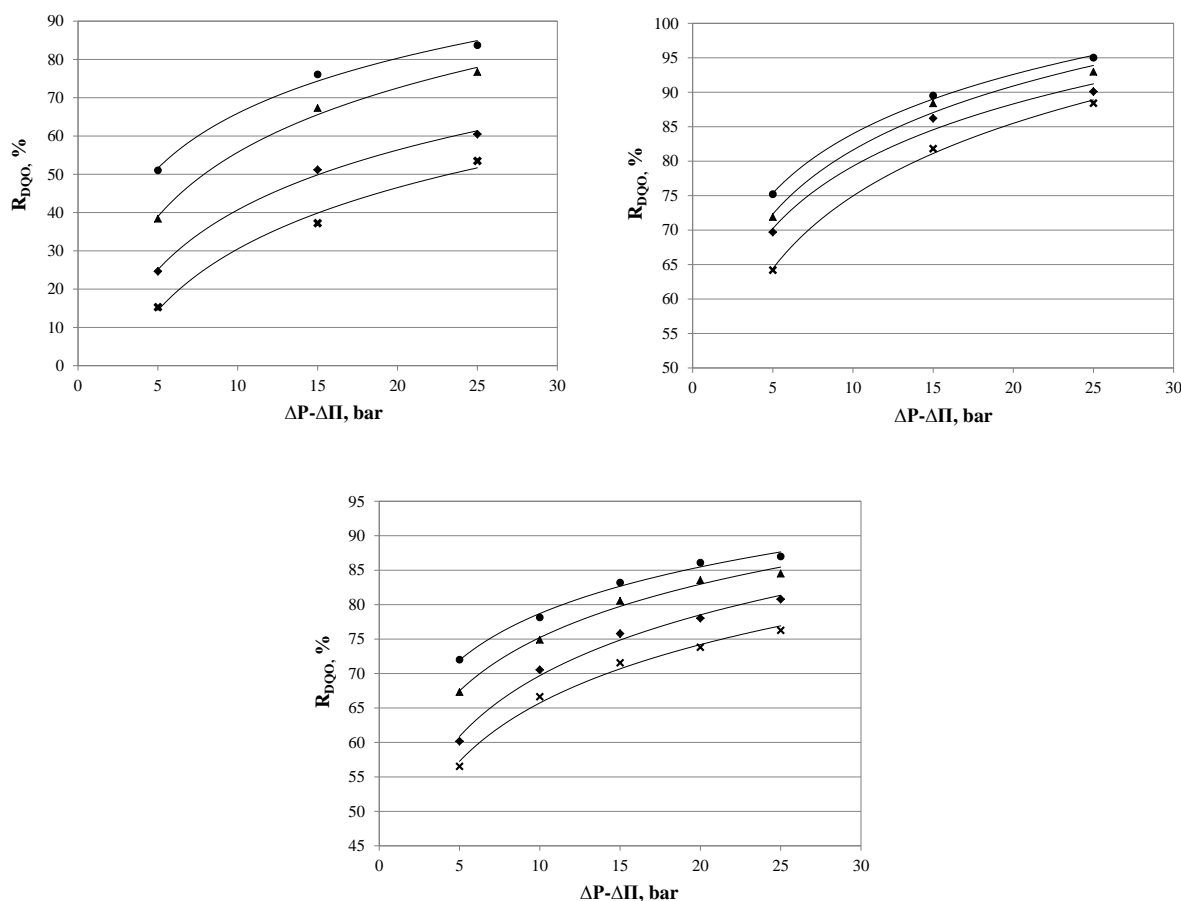


Fig. 4.II.12. Rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) en función de la presión: ● = 15 °C, ▲ = 22 °C, ◆ = 30 °C, x = 35 °C. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$. $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm (panel superior izquierda); $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm (panel superior derecha); $DQO_0 = 1045$ mg/L, $EC_0 = 9,5$ mS/cm (OMW-2 decantador) (panel inferior).

Si observamos la **Fig. 4.II.13**, para distintas concentraciones de DQO_0 , podemos apreciar que el R_{DQO} aumenta, para todos los valores de presión operativa, conforme se incrementa el valor de la DQO_0 del influente a valores más bajos de DQO_0 (167,2 - 345 ppm), para luego disminuir a mayores valores de DQO_0 . Analizando dichas figuras, e.g. a una presión y temperatura medias de 15 bar y 22 ° C, se constata que el R_{DQO} alcanza valores entre 67,3 - 88,4 % para DQO_0 entre 167 - 345 ppm, disminuyendo a 80,5 % para DQO_0 de 1045 ppm.

Esto halla explicación porque, a valores bajos de concentración de materia orgánica, la acumulación de ésta sobre la capa activa de la membrana, en virtud de la turbulencia impedida debido a la rugosidad de la superficie, puede dar lugar a depósitos y bloqueos parciales que pueden establecerse como una barrera adicional al paso de solutos. Sin embargo, un aumento de la concentración inicial de materia orgánica (DQO_0) ulterior provocará un incremento del gradiente de concentración a través de la membrana, que dará lugar a una mayor difusión de solutos orgánicos hacia la corriente del permeado (Gwon *et al.*, 2003; Winfield, 1979).

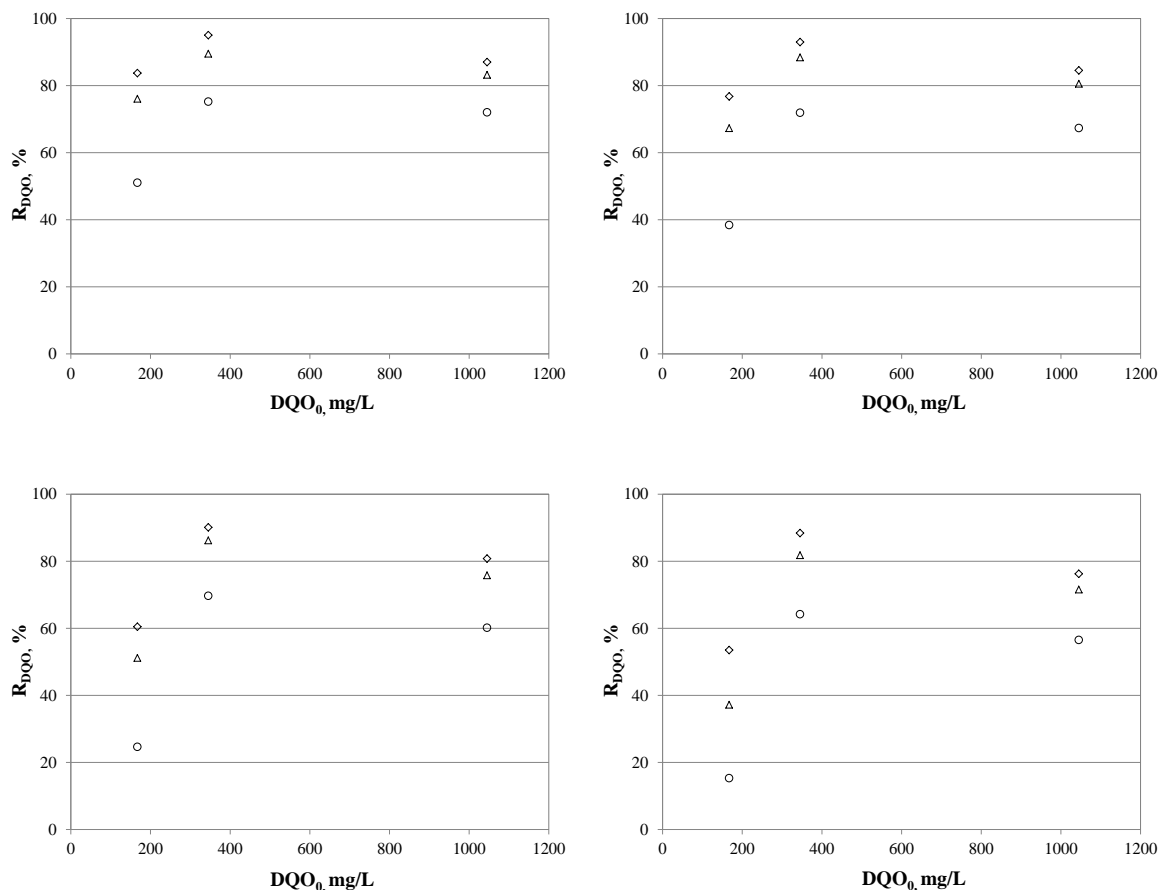


Fig. 4.II.13. Rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) en función de la DQO inicial (DQO_0): \circ = 5 bar, Δ = 15 bar, \diamond = 25 bar. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$, $T = 15$ ° C (panel superior izquierdo), 22 ° C (panel superior derecho), 30 ° C (panel inferior izquierdo) y 35 ° C (panel inferior derecho).

La dependencia del rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) con la temperatura (15 - 35 ° C) se reporta en la **Fig. 4.II.14**, a varios valores de presión operativa (5 - 25 bar) para distintas concentraciones iniciales de materia orgánica (DQO_0). Se aprecia una disminución del rechazo de materia orgánica con el aumento de la temperatura, debido a cambios estructurales en la membrana al incrementarse la temperatura, junto con un menor diámetro efectivo de las partículas orgánicas, lo que potencia su difusividad (Jin *et al.*, 2009).

Así, si observamos dicha figura, e.g. a una presión de operación media de 15 bar y DQO_0 del influente entre 167 - 345 ppm, el R_{DQO} disminuye del 76,1 % al 57,2 % y del 89,5 % al 86,2 %, respectivamente, para un incremento de temperatura de operación en el rango entre 15 - 30 ° C.

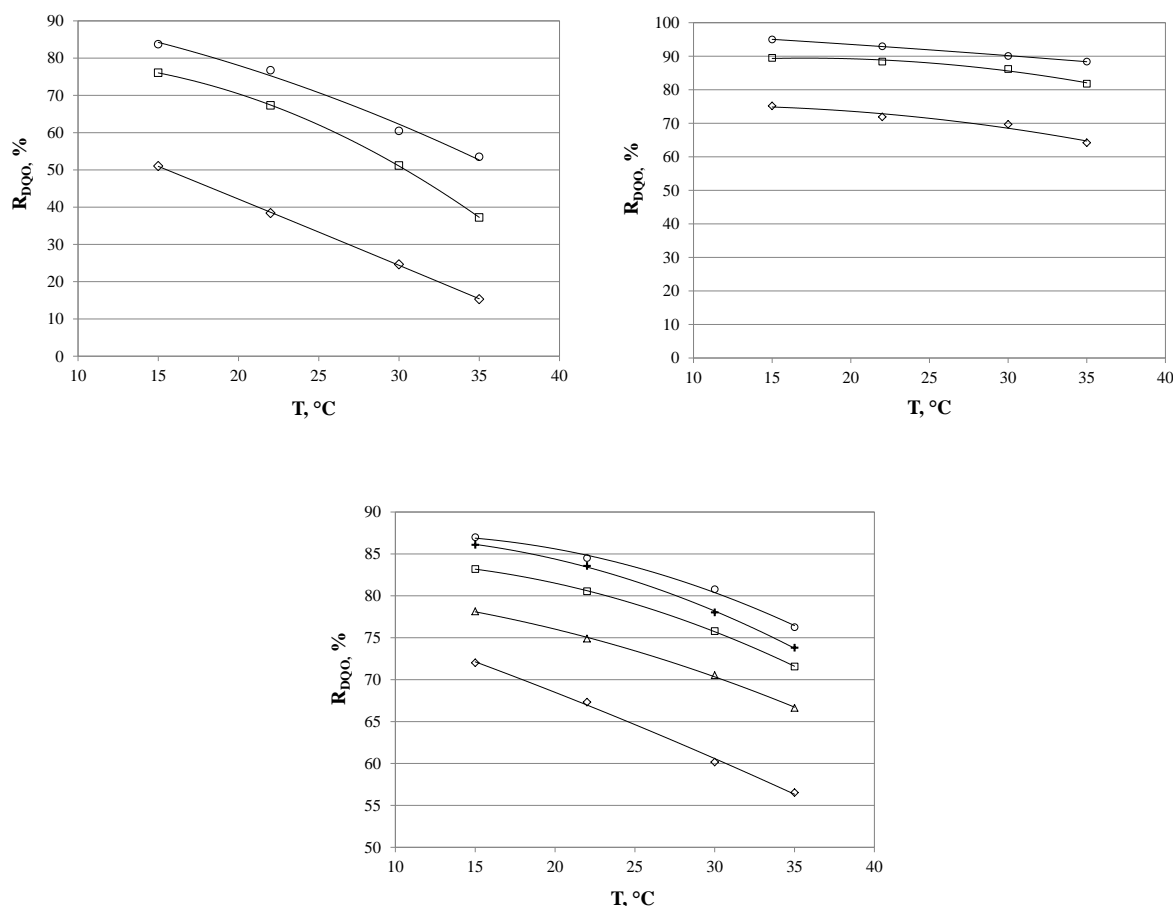


Fig. 4.II.14. Rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) en función de la temperatura: \diamond = 5 bar, \square = 15 bar, \circ = 25 bar. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$. $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm (panel superior izquierda); $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm (panel superior derecha); $DQO_0 = 1045$ mg/L, $EC_0 = 9,5$ mS/cm (OMW-2 decantador) (panel inferior).

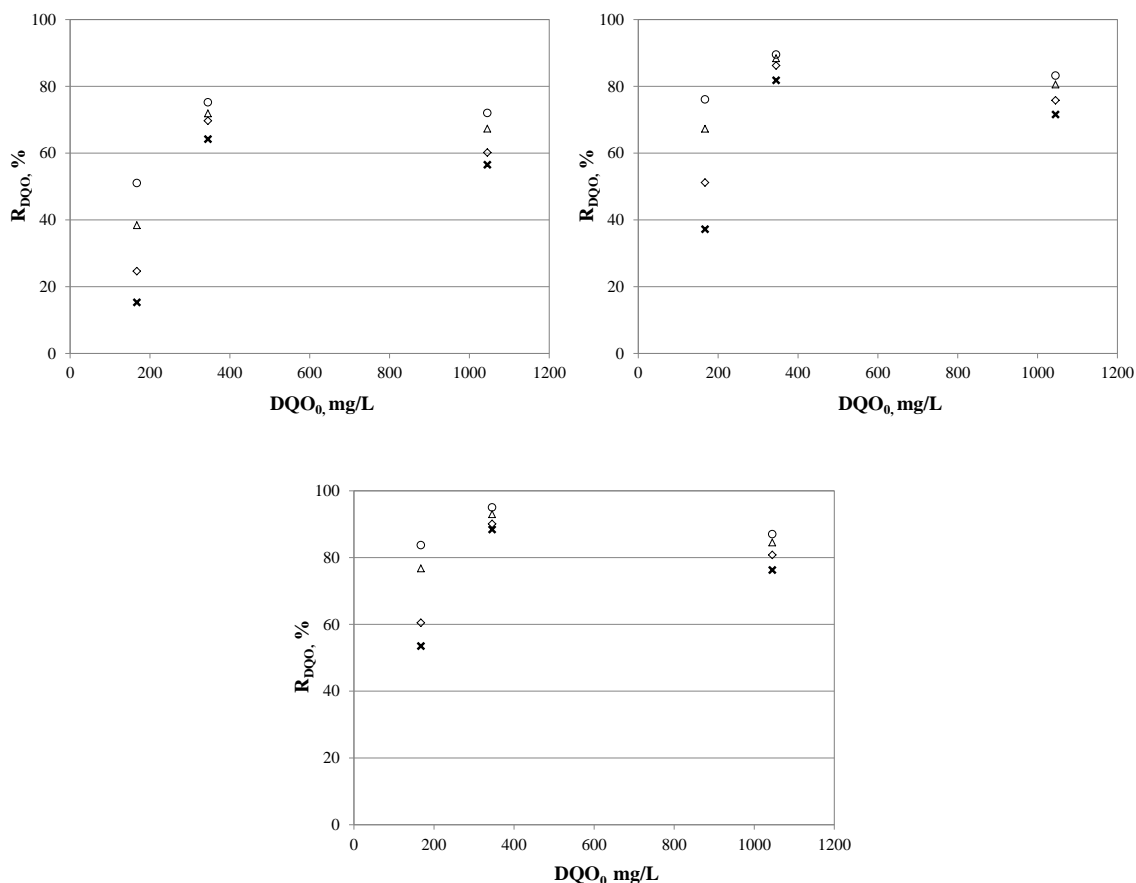


Fig. 4.II.15. Rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) de la membrana de NF (DK) en función de la DQO inicial (DQO_0): $\circ = 15$ °C, $\Delta = 22$ °C, $\diamond = 30$ °C, $\times = 35$ °C. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$, $P = 5$ bar (panel superior izquierda), 15 bar (panel superior derecha) y 25 bar (panel inferior).

De nuevo, si examinamos la **Figs. 4.II.15**, podemos denotar además que el R_{DQO} aumenta, para todos los valores de temperatura, al incrementarse el valor de la DQO_0 del influente a valores bajos de DQO_0 en el influente (167,2 - 345 ppm), disminuyendo posteriormente a mayores valores de DQO_0 , como ya se ha indicado.

4.II.3.2.2. Rechazo de materia inorgánica (EC)

La EC de las disoluciones electrolíticas depende, como ya se ha señalado, de la concentración de las especies iónicas presentes y también de su naturaleza, es decir de la carga, tamaño y movilidad de éstas.

En la **Fig. 4.II.16** se observa la dependencia del rechazo de materia inorgánica (R_{EC}) de la membrana de NF (DK) respecto de la presión operativa (5 - 25 bar), para distintas concentraciones iniciales de electroconductividad en el influente (EC_0).

Se observa que a medida que aumenta la presión de operación el valor del R_{EC} tiende a hacerse asintótico. Si observamos dichas figuras, e.g. a una temperatura media de 22 ° C y EC_0 del influente entre 2,73 - 5,75 mS/cm, el R_{EC} puede llegar a alcanzar valores entre 32,5 - 55,5 y 40,6 - 62,3 %, para 15 - 25 bar, respectivamente.

A mayor presión operativa, se incrementa el flujo de permeado, mientras que la difusión de solutos inorgánicos a través de la membrana permanece virtualmente inalterada, como se ha indicado, derivando en una dilución por tanto en la corriente de permeado y registrándose menores valores observados de R_{EC} (Feini *et al.*, 2008; Jae-Wook Lee *et al.*, 2006). Similares resultados han sido obtenidos por otros autores en relación al efecto de la presión en el rechazo con membranas de NF de componentes inorgánicos del agua residual oleícola del sistema de tres fases (OMW) (Akdemir *et al.*, 2009; Stoller, 2008).

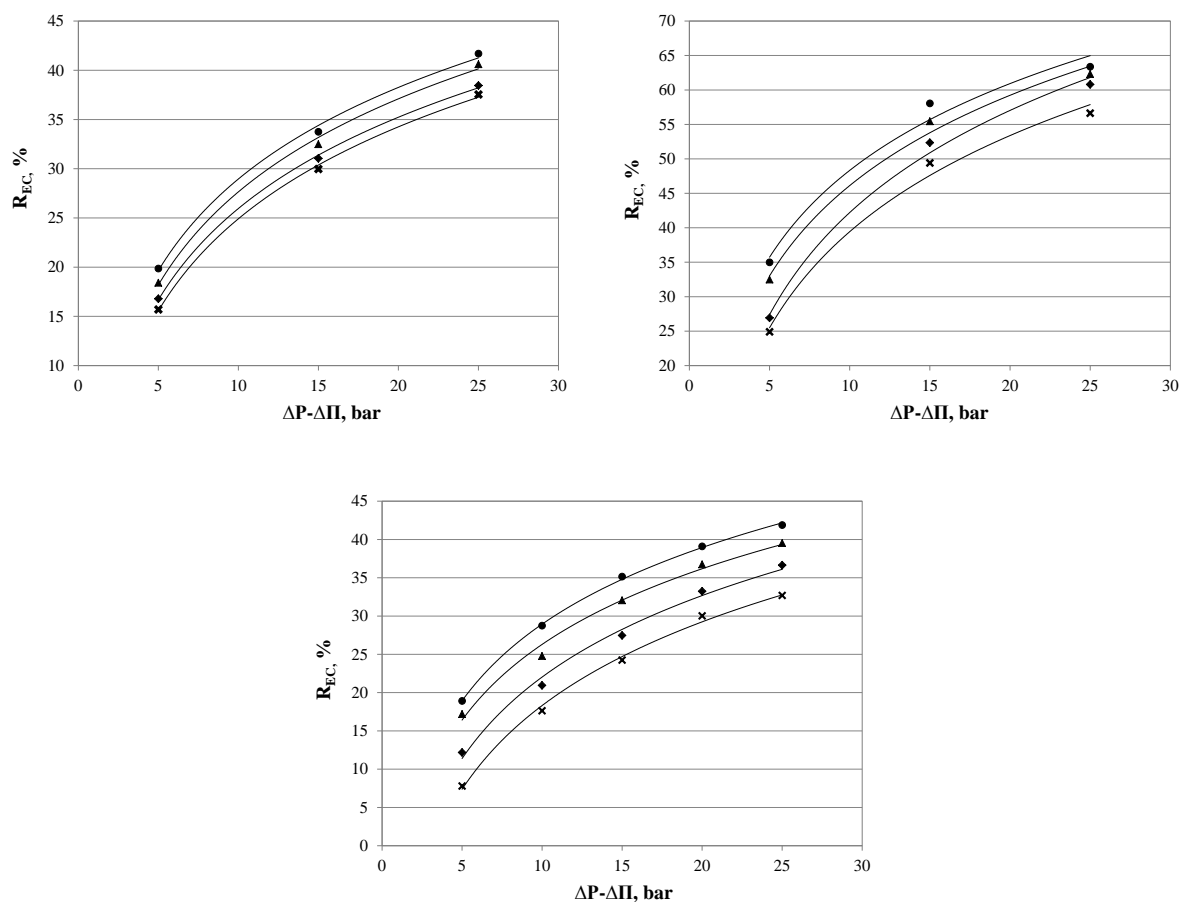


Fig. 4.II.16. Rechazo de electroconductividad (R_{EC}) de la membrana de NF (DK) en función de la presión: ● = 15 °C, ▲ = 22 °C, ◆ = 30 °C, x = 35 °C. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$. $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm (panel superior izquierda); $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm (panel superior derecha); $DQO_0 = 1045$ mg/L, $EC_0 = 9,5$ mS/cm (OMW-2 decantador) (panel inferior).

Si observamos la **Fig. 4.II.17**, se denota que el R_{EC} aumenta, para todos los valores de presión operativa, conforme se incrementa el valor de la EC_0 del influente a valores más bajos de EC_0 (2,73 - 5,75 mS/cm), para luego disminuir a mayores valores de EC_0 .

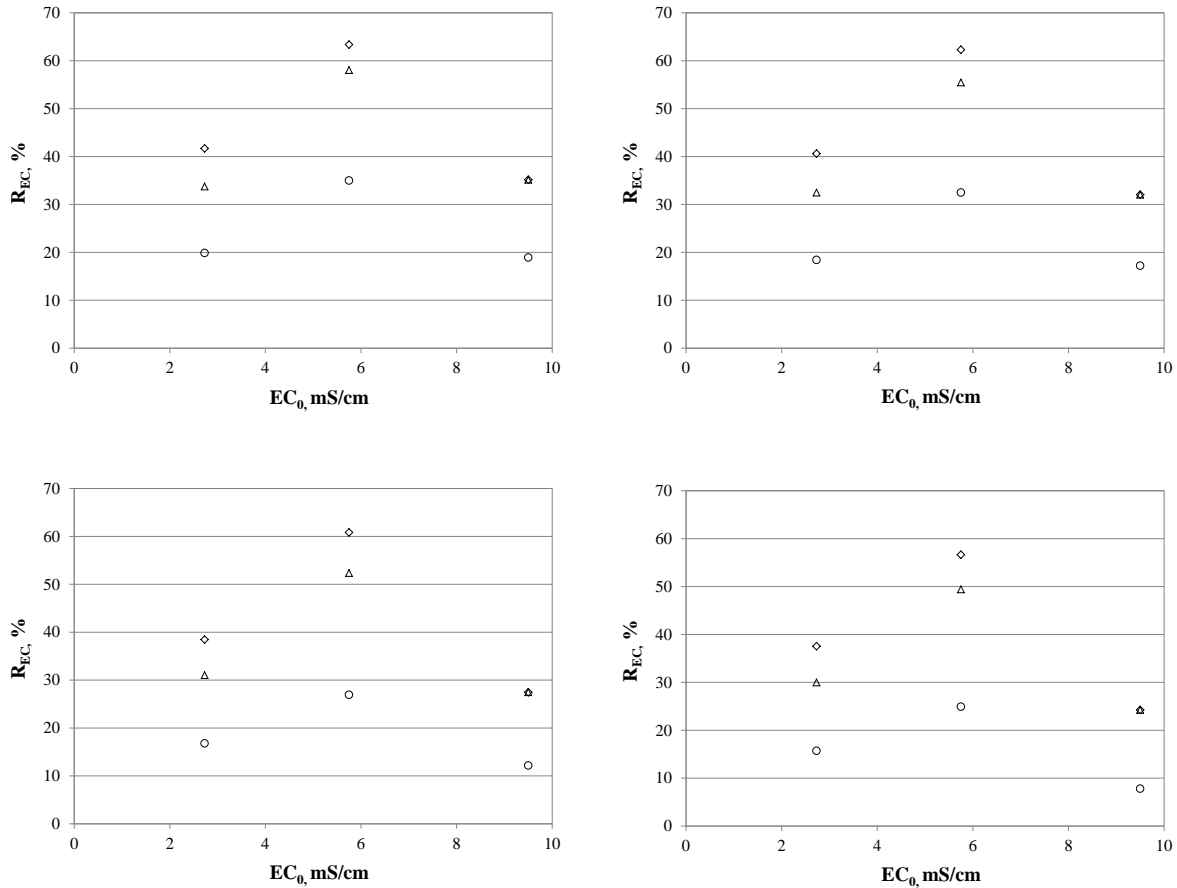


Fig. 4.II.17. Rechazo de electroconductividad (R_{EC}) de la membrana de NF (DK) en función de la electroconductividad inicial (EC_0): o = 5 bar, Δ = 15 bar, \diamond = 25 bar. OMW-2. Condiciones de operación: v_t = 2,55 m/s, pH_0 = 7,5, T = 15 ° C (panel superior izquierdo), 22 ° C (panel superior derecho), 30 ° C (panel inferior izquierdo) y 35 ° C (panel inferior derecho).

Algunos autores han observado una ligera mejora del rechazo iónico de las membranas de poliamida al aumentar la concentración salina en la región de baja concentración de sales disueltas (Bartels *et al.*, 2005). Estos autores anotaron un aumento del rechazo iónico cuando la concentración salina aumentaba en el rango 500 - 1000 mg/L.

Analizando dichas figuras, e.g. a una presión y temperatura medias de 15 bar y 22 ° C, se constata que el R_{EC} alcanza valores entre 32,5 - 55,5 % para EC_0 entre 2,73 - 5,75 mS/cm, respectivamente, para luego disminuir hasta un 32 % para EC_0 igual a 9,5 mS/cm.

Sin embargo, el efecto de la concentración por polarización en la interfase de capa activa de la membrana será creciente con la concentración de solutos inorgánicos, y por ende el gradiente de concentración a través de la membrana, lo que favorece la transferencia de estos hacia la zona del permeado. El denominado efecto Donnan, que establece la repulsión entre los solutos y las membranas fuertemente cargadas negativamente, se ve por tanto apantallado a elevadas concentraciones iónicas.

La dependencia del R_{EC} de la membrana de NF (DK) con la temperatura (15 - 35 °C) se puede examinar en la **Fig. 4.II.18** para distintas concentraciones iniciales de materia inorgánica (EC_0). Se observa una disminución del R_{EC} con el aumento de la temperatura, puesto que la difusividad iónica aumenta con la temperatura en mayor medida que el incremento de la permeabilidad del agua (Jin *et al.*, 2009).

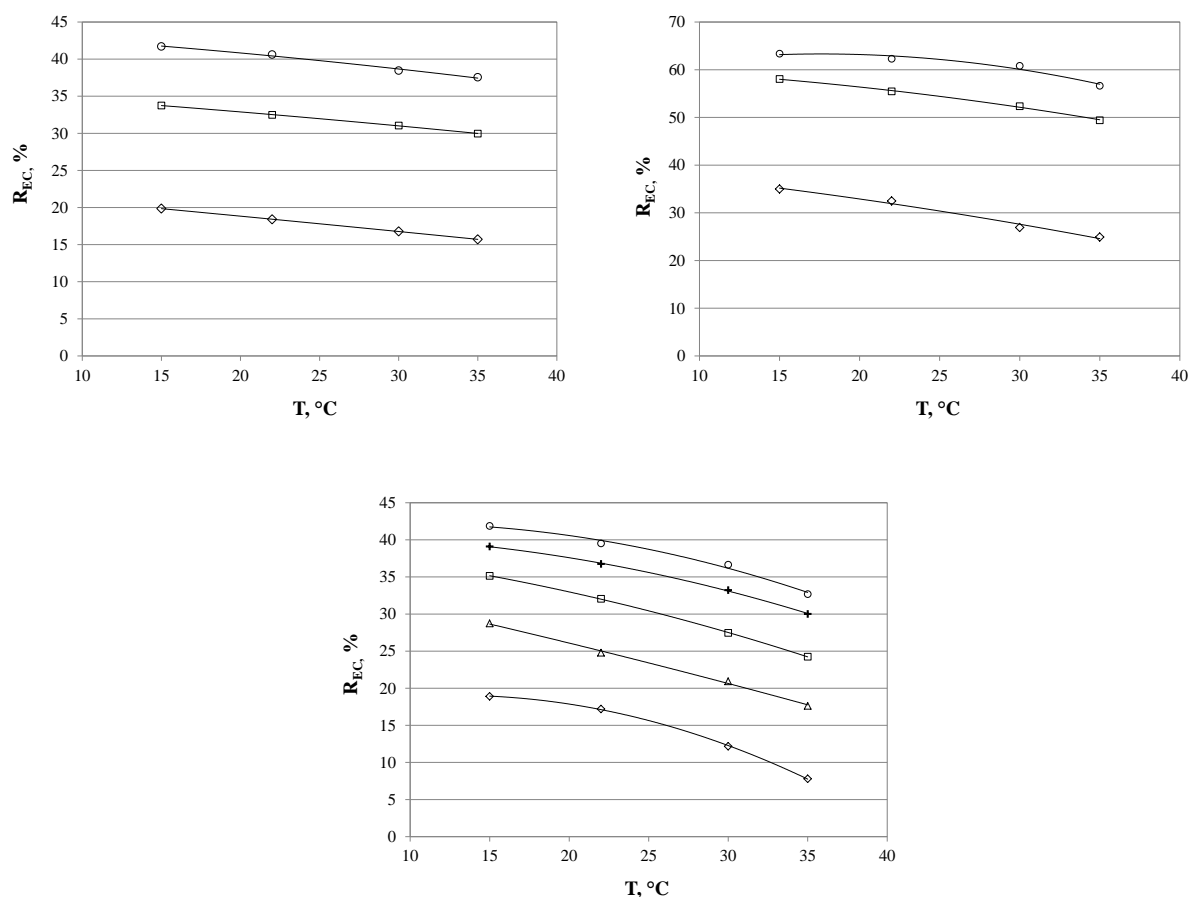


Fig. 4.II.18. Rechazo de electroconductividad (R_{EC}) de la membrana de NF (DK) en función de la temperatura: $\diamond = 5$ bar, $\square = 15$ bar, $\circ = 25$ bar. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$. $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm (panel superior izquierda); $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm (panel superior derecha); $DQO_0 = 1045$ mg/L, $EC_0 = 9,5$ mS/cm (panel inferior).

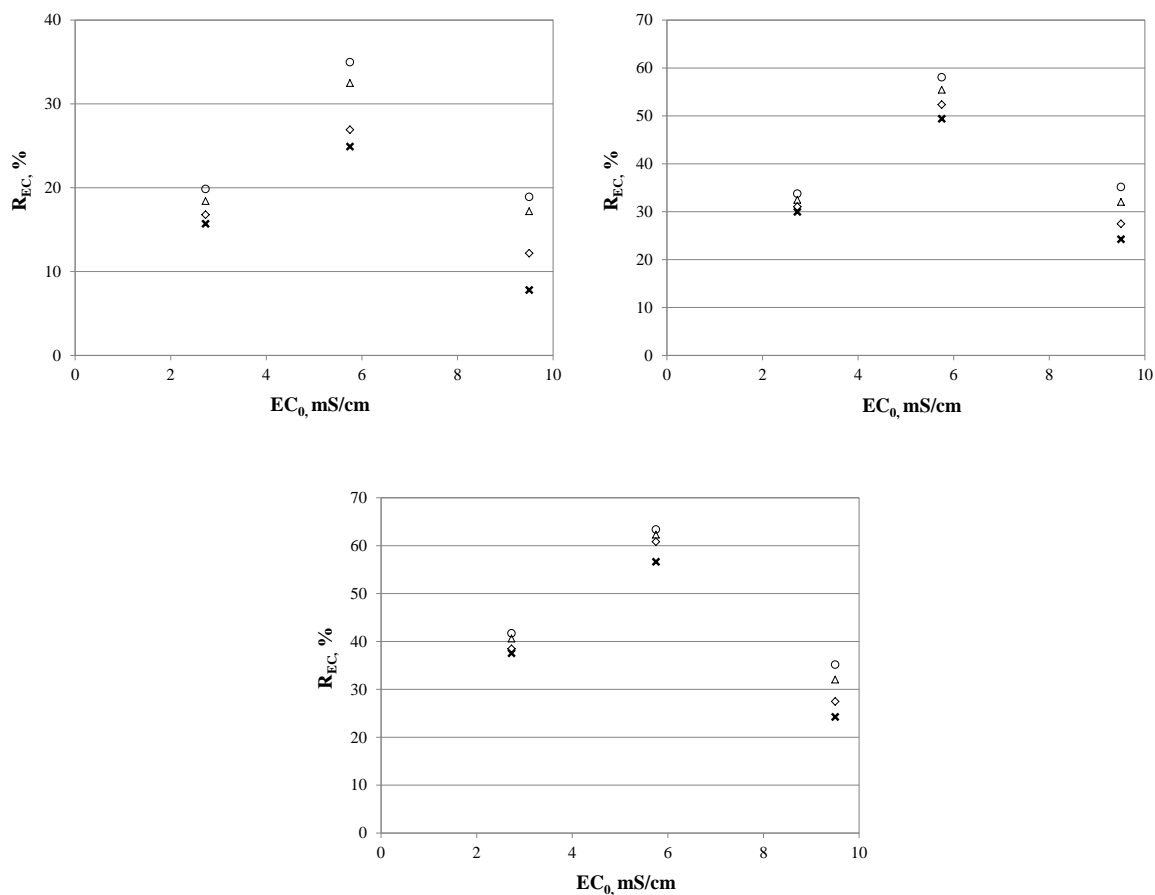


Fig. 4.II.19. Rechazo de electroconductividad (R_{EC}) de la membrana de NF (DK) en función de la EC inicial (EC_0): $\circ = 15^\circ\text{C}$, $\Delta = 22^\circ\text{C}$, $\diamond = 30^\circ\text{C}$, $\times = 35^\circ\text{C}$. OMW-2. Condiciones de operación: $v_t = 2,55\text{ m/s}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $P = 5\text{ bar}$ (panel superior izquierda), 15 bar (panel superior derecha) y 25 bar (panel inferior).

Si echamos un vistazo a dichas figuras, por ejemplo a una presión de operación media de 15 bar y EC_0 del influente entre $2,73 - 5,75\text{ mS/cm}$, el R_{EC} disminuye del $33,8\%$ al $29,9\%$ y del $58,1\%$ al $49,4\%$, respectivamente, para un incremento de la temperatura de operación entre $15 - 35^\circ\text{C}$.

De nuevo, si examinamos la **Fig. 4.II.19**, podemos ver además que el R_{EC} aumenta, como ya se ha señalado, al incrementarse el valor de la EC_0 del influente a valores bajos de EC_0 ($167,2 - 345\text{ ppm}$) para todos los valores de temperatura, disminuyendo posteriormente a mayores valores de EC_0 .

4.III. Ensayos de NF y OI en semicontinuo

4.III.1. Membranas de OI

Se llevaron a cabo ensayos en semicontinuo de OI con el agua residual oleícola pretratada, para ciclos de diafiltración (D_c) completos, sistemáticos y bien controlados, según el método detallado en el apartado 3.II.4.1. *Procedimiento de los ensayos en semicontinuo*. Se pretendió investigar la influencia de las condiciones de operación - presión operativa, velocidad tangencial, temperatura y ratio de recirculación de permeado - en el rendimiento de las membranas de OI.

Se realizó un seguimiento a tal efecto del caudal de permeado y el rendimiento de separación de cada membrana de OI durante el tiempo de operación en las condiciones experimentales correspondientes. La evaluación del índice de ensuciamiento (“índice de fouling”) y polarización por concentración de la membrana se discutirá en los apartados 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie*, 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*.

4.III.3.1. Perfiles de flujo de permeado: efecto de las variables de operación

4.III.3.1.1. Membrana TFC de OI modelo SC de altas presiones

En la **Tabla 4.III.1** se resumen las condiciones de operación - presión operativa (15, 25 y 35 bar), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - ensayadas en los distintos experimentos de OI en semicontinuo con la membrana de altas presiones TFC (*thin film composite*: membrana compuesta de capa delgada, de poliamida sobre polisulfona) (modelo SC).

En la **Fig. 4.III.1** (panel superior izquierdo) se pueden observar los perfiles de flujo de permeado para los ensayos de OI con la membrana SC a distintas condiciones de presión (15, 25 y 35 bar). De igual modo, en la **Fig. 4.III.1** (panel superior derecho) se muestran los perfiles temporales de flujo de permeado en relación a la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$) y en la **Fig. 4.III.1** (panel inferior) se detallan los perfiles de flujo de permeado para los ensayos de OI con la membrana SC en función de las distintas condiciones de temperatura (15, 22 y 30 °C). Finalmente, se estudia el efecto de la recirculación de una fracción (10, 20 y 30 %) del caudal del permeado (**Fig. 4.III.2**).

Se observa un incremento del flujo de permeado inicial con el aumento de las variables presión, velocidad tangencial y temperatura: 32,1, 21,8, 15,7, 18,8, 24,6 y 35,9 (L/m²h) para los

experimentos D₁ - D₆ respectivamente. De ahí en adelante, se percibió una caída del flujo de permeado significativa durante los instantes iniciales de operación (estado inicial - transitorio) en todos los experimentos, debido a la concentración por polarización (Hoek y Elimelech, 2003). En síntesis, cuando se había alcanzado 1/4 del ciclo de diafiltración (D_c) - aproximadamente alrededor de la primera hora de operación - el flujo de permeado cayó un 18,9 % para el experimento D₁, 16,3% para D₂, 18,2 % para D₃, 7,2 % para D₄, 10,6 % para D₅ y 6,3 % para D₆. En la **Fig. 4.III.3** se reporta un resumen de los perfiles de flujo de permeado en función de las principales variables de operación.

Al aumentar la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s), se percibió un menor decremento (16,3 vs. 10,6 %) del flujo inicial de permeado (**Fig. 4.III.1**, panel superior derecha), mientras que el ensayo en semicontinuo a la mayor de las presiones de operación (35 bar) se saldó con la mayor caída (18,9 %) en los instantes iniciales del flujo de permeado (**Fig. 4.III.1**, panel superior izquierda). Por otro lado, la pérdida de flujo de permeado inicial se amortiguó a mayor temperatura (**Fig. 4.III.1**, panel inferior), si bien se notó una caída máxima (10,6 %) a la temperatura intermedia (22 °C).

Posteriormente, la caída de flujo de permeado continuó, a medida que la concentración de los contaminantes en seno de la alimentación - y por tanto en la capa límite - aumentó progresivamente durante el tiempo restante de los experimentos de OI en semicontinuo.

Tabla 4.III.1

Condiciones experimentales de los ensayos en semicontinuo con la membrana SC (OI).

Test diafiltración	P _{TM} , bar	T, °C	v _t , m/s	N _{Re}	Recirc. permeado, %
D ₁	35	22	2,55	1,3·10 ⁴	s.r.p.
D ₂	25	22	2,55	1,3·10 ⁴	s.r.p.
D ₃	15	22	2,55	1,3·10 ⁴	s.r.p.
D ₄	25	15	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₅	25	22	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₆	25	30	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₇	25	30	5,09	2,6·10 ⁴	20
D ₈	25	15	5,09	2,6·10 ⁴	10
D ₉	25	15	5,09	2,6·10 ⁴	20
D ₁₀	25	15	5,09	2,6·10 ⁴	30

v_t: velocidad tangencial; N_{Re}: número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

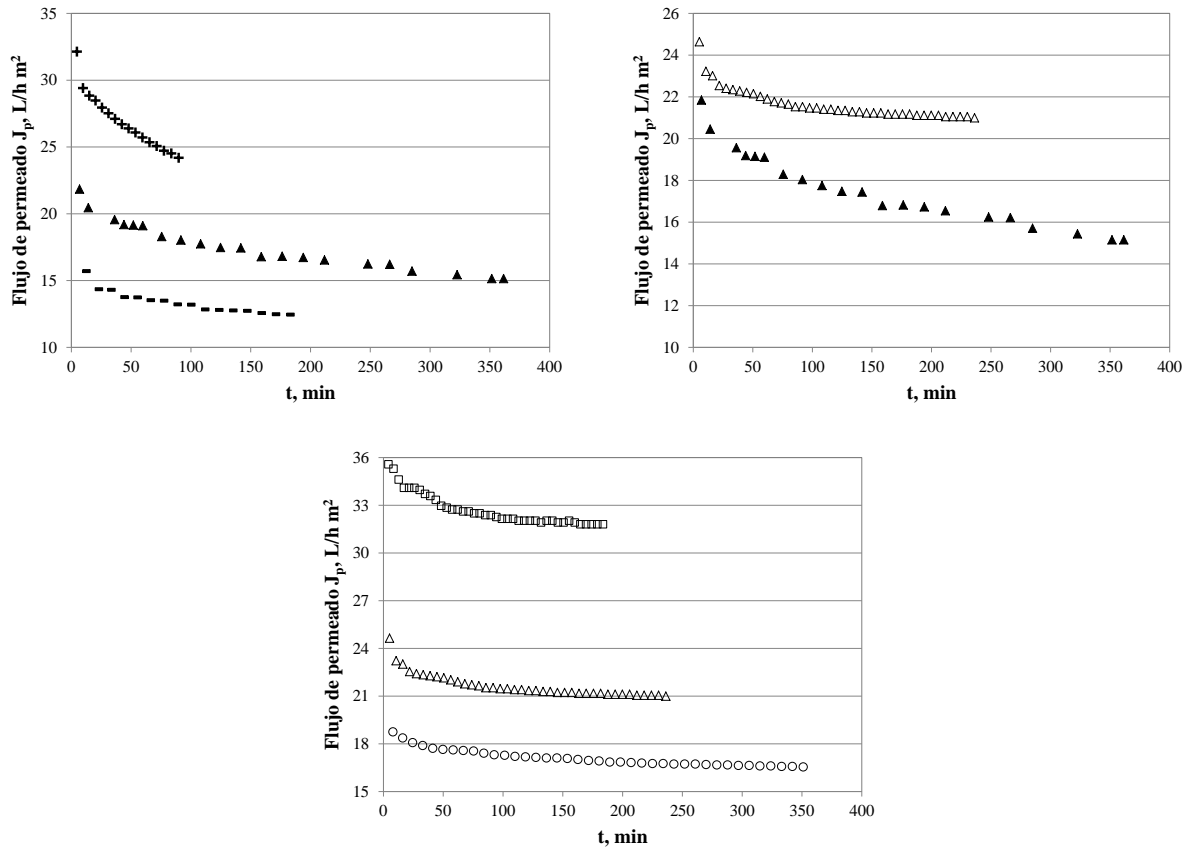


Fig. 4.III.1. Influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado: presión de operación, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D₁); ▲ = 25 bar (D₂); - = 15 bar (D₃); velocidad tangencial, 22 °C, 25 bar: ▲ = 2,55 m/s (D₂); Δ = 5,09 m/s (D₅); y temperatura, 5,09 m/s, 25 bar: o = 15 °C (D₄); Δ = 22 °C (D₅); □ = 30 °C (D₆). Membrana SC (OI).

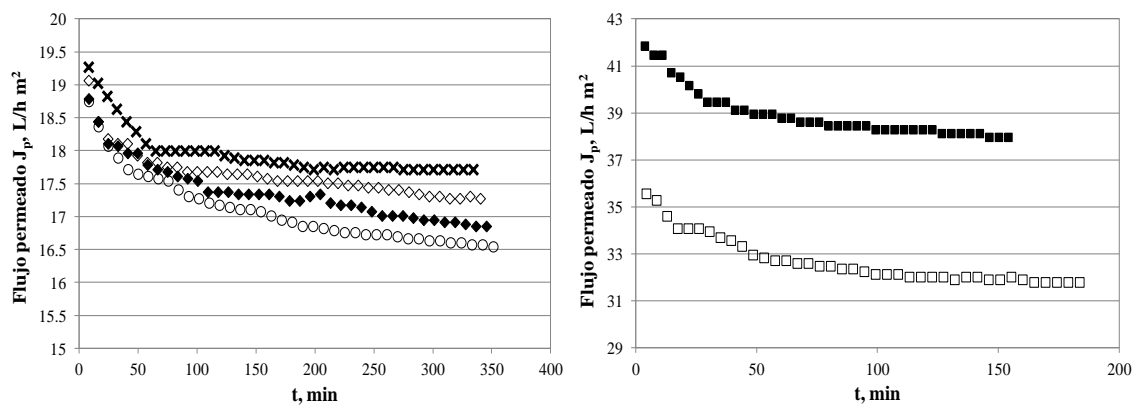


Fig. 4.III.2. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado: 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = sin recirculación de permeado (D₄); ◆ = 10% recirc. permeado (D₈); ◇ = 20% recirc. permeado (D₉); X = 30% recirc. permeado (D₁₀) (panel izquierdo); 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: □ = sin recirculación de permeado (D₆); ■ = 20% recirc. permeado (D₇) (panel derecho). Membrana SC (OI).

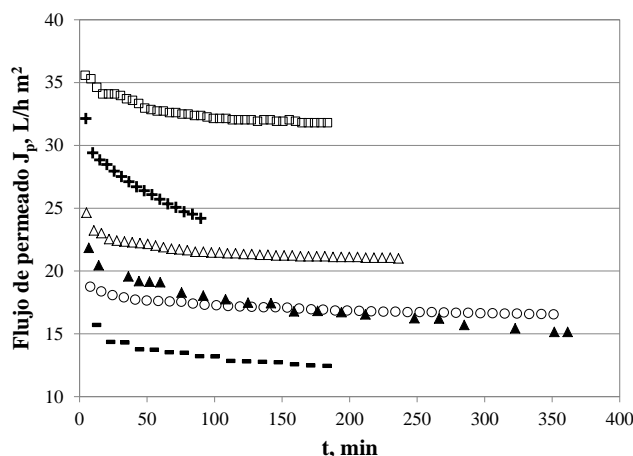


Fig. 4.III.3. Influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado, + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Membrana SC (OI).

No obstante, dicha disminución progresiva del flujo de permeado avanzó en menor grado durante los experimentos a mayor velocidad tangencial (D₄, D₅ y D₆), tendiendo a alcanzar a la larga un plateau en el estado estacionario. Una mayor velocidad tangencial mejora la turbulencia sobre la membrana, favoreciendo el barrido de las partículas de la capa activa de la membrana hacia el seno de la alimentación. Como resultado, se atenúa la concentración por polarización (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006), lo que no sólo deriva en este caso en un aumento del flujo inicial de permeado (11,7 %), sino que también asegura una reducción (14,4 %) de la caída de permeado a largo plazo (**Fig. 4.III.1**, panel superior derecho).

Por el contrario, se registró un descenso rápido y constante del flujo de permeado a la mayor presión de operación (35 bar). Este ensayo se detuvo a $\sim 3/8 D_c$ puesto que se había alcanzado un 24,8 % de pérdida de flujo de permeado, siguiendo las instrucciones dadas por los fabricantes de parar los ensayos de OI antes de que se supere el 20 % de pérdida de producción, para llevar a cabo el protocolo de limpieza de la membrana. En este punto, la caída de flujo alcanzó el 20 % para el experimento D₂ (25 bar) y el 20,7 % para el experimento D₃ (15 bar), respectivamente (**Fig. 4.III.1**, panel superior izquierdo).

La elección de la presión de operación es de capital importancia y representa un problema de ingeniería económica, en lo que respecta a los costes de inversión de capital y operación. Un incremento de la presión de trabajo implica mayor consumo energético para la misma cantidad de influente. Contrapuesto a esto, trabajar a mayor presión produce mayor caudal de permeado, y por tanto menor superficie de membrana y períodos de operación más cortos. No obstante, una presión de operación relativamente baja (15 bar) resulta en una fuerza hidrodinámica menor, que da lugar a un incremento de la concentración de partículas en la

región de la capa activa de la membrana, y por tanto favorece el fouling de la membrana como resultado de la fuerza de arrastre o permeación débil. Por otro lado, a presiones ciertamente elevadas (35 bar), la capa de fouling tiende a comprimirse, derivando en una mayor resistencia hidráulica. Además, la recuperación incompleta de la permeabilidad de la membrana tras el protocolo de limpieza (ver **Tabla 4.IV.5**, apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*) apunta también al desarrollo de fouling de tipo irreversible en la membrana bajo estas condiciones de presión (Field *et al.*, 2011).

Por otra parte, se detectó una atenuación de la pérdida de flujo de permeado inicial y a largo plazo a mayor temperatura, debido a la menor viscosidad del disolvente, junto con cambios en las propiedades físicas de la membrana y mayor solubilidad de la materia orgánica. Un incremento de la temperatura de 22 °C a 30 °C produjo un incremento del 22,9 % del flujo de permeado, junto una atenuación del 4,4 % de la pérdida inicial de flujo y del 4,1 % de la pérdida de flujo de permeado a largo plazo. Similarmente, se promovió un incremento del 47,3% y 47,9% del flujo de permeado inicial y en estado estacionario, respectivamente, al incrementar la temperatura de operación de 15 a 30 °C (**Fig. 4.III.1**, panel inferior).

Jin *et al.* (2009) confirmaron menores diámetros hidrodinámicos con el aumento de la temperatura en sus estudios sobre análisis de distribución de tamaño de partículas de ácido húmico por dispersión de luz dinámica (DLS). Como resultado, las difusividades de ambos solvente y solutos a través de la membrana aumentan, y la resistencia específica decrece en virtud de la mayor porosidad. Sin embargo, llamativamente se observó una menor pérdida de flujo de permeado a la menor temperatura (15 °C). A esta baja temperatura, las partículas orgánicas coloidales exhiben un mayor tamaño (d_p), tal que son mejor rechazadas en consecuencia por la membrana, dando lugar por tanto a un plateau de flujo de permeado interesante (Goosen *et al.*, 2002; Jin *et al.*, 2009). En la **Fig. 4.III.4** se muestra la relación entre el flujo de permeado inicial y flujo de permeado estacionario con la temperatura de operación.

Por último, se estudió el impacto de la recirculación de una fracción de la corriente de permeado sobre el perfil de caída de flujo de permeado de la membrana SC (OI). Se seleccionaron dos temperaturas de operación, la primera de ellas de $15 \pm 0,1$ °C para llevar a cabo la primera serie de experimentos (**Fig. 4.III.2**, panel izquierdo), y otra a 30 °C (**Fig. 4.III.2**, panel derecho). Cabe destacar que la temperatura más baja se eligió para simular las condiciones ambientales medias próximas a las experimentadas regularmente durante la campaña de producción del aceite de oliva, cuando el efluente oleícola (OMW) se genera y debe ser gestionado.

De nuevo, tuvo lugar una caída pronunciada del flujo de permeado durante los primeros minutos de operación (aproximadamente durante la primera hora de operación, $\sim 1/4 D_c$) para

todos los ensayos a distintas ratios de recirculación de permeado. En este punto, el flujo cayó un 7,2 % para el experimento D₄, 6,3% para D₈, 6,9% para D₉ y 6,6% para D₁₀. Se registró un ligero menor decremento del flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación al recircular un 10 % de la corriente final de permeado, en comparación con los experimentos donde no hubo recirculación. Éste efecto en los instantes iniciales de operación fue ligeramente menor, comparativamente, a mayor ratio de recirculación de permeado.

Sin embargo, se observaron valores globales de caída del flujo de permeado del orden de 11,8 %, 10,3%, 9,4% y 8 % al final de cada ciclo de diafiltración para los experimentos D₇, D₈ - D₁₀. El incremento de la concentración de contaminantes en el seno del influente (tanque de alimentación) durante el tiempo de operación, y consecuentemente cerca de la superficie de la membrana, conducente al progresivo descenso del flujo de permeado, se manifestó en menor extensión cuando se aplicó una mayor ratio de recirculación de la corriente de permeado. Esto redujo el avance del fouling, cesando en cierto modo y alcanzándose el equilibrio (**Fig. 4.III.2**).

Si observamos la **Fig. 4.III.2** (panel superior izquierdo), no se apreció un descenso significativo del flujo de permeado más allá de la primera hora de operación para los experimentos bajo un 20 % de recirculación de permeado o superior, pareciendo haber alcanzado un estado estacionario a largo plazo. Por tanto, la selección de una ratio de recirculación de permeado en torno al 20 % parece razonable con miras a trabajar bajo condiciones de operación conservativas y seguras en cuanto a la inhibición del desarrollo de fenómenos de ensuciamiento en la membrana SC (OI). Esto se puede deber en parte al descenso de la viscosidad del influente. Como es bien sabido, la viscosidad es inversamente proporcional al flujo de permeado y está controlada primariamente por el tipo de solvente, composición del influente y temperatura. En la región de trabajo controlada por la presión, un decremento de la concentración de la alimentación por efecto de la recirculación de una fracción de la corriente de permeado puede implicar un incremento del flujo de permeado producido por la membrana (Cui *et al.*, 2010).

Esto se confirma en los experimentos en semicontinuo llevados a cabo a la mayor temperatura (30 °C) (**Fig. 4.III.2**, panel superior izquierdo), si bien la disminución de la pérdida de flujo inicial (del 8,3 % al 7,3 %) y en estado estacionario (del 11,8 al 10,6 %) es menor respecto del observado en los ensayos a la menor temperatura (15 °C). Esto se debe al efecto de mejora del flujo ya señalado para el aumento (de 15 a 30 °C) de la temperatura.

En resumen, se confirmó un incremento del flujo de permeado en estado estacionario (J_{ss}), entre 6,3 - 12,7 % por cada 10 % adicional de ratio de recirculación de la corriente de permeado. Esta mejora es ulterior al efecto de dilución derivado en el influente en virtud a la recirculación de la corriente de permeado, hecho que emerge de la llamativa reducción del

fouling de la membrana durante el tiempo de operación debido a la menor tasa de incremento de la concentración de partículas.

Los datos obtenidos de los ensayos experimentales por tanto destacan la recirculación del permeado como un parámetro de operación que puede resultar clave para el control del fouling de las membranas de OI durante la purificación final del efluente oleícola (OMW) pretratado. Esto puede tener implicaciones especialmente importantes en cuanto al ahorro energético asociado a costes de operación, permitiendo trabajar durante periodos más largos sin sufrir fouling sobre la membrana, lo que conllevará menor número de paradas para llevar a cabo ciclos de limpieza. Por tanto, también implicará un ahorro de reactivos de limpieza. El menor fouling de la membrana, especialmente aquél de tipo irreversible, junto con la menor frecuencia de limpiezas alargará la vida útil de las membranas.

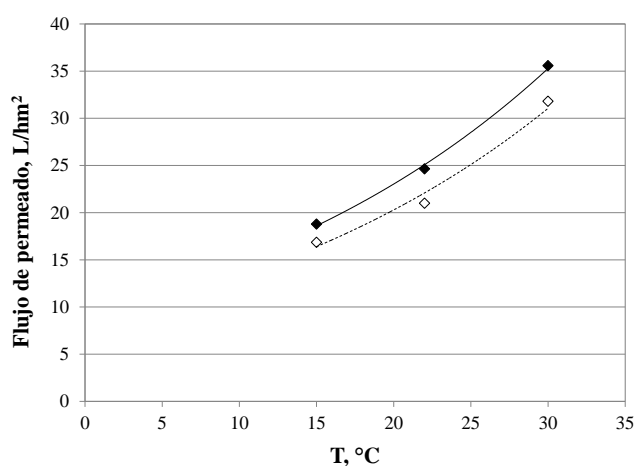


Fig. 4.III.4. Relación entre el flujo de permeado inicial (◆) y final (◇) y la temperatura de operación, ensayos de OI con la membrana SC con efluente oleícola (OMW) pretratado; condiciones de operación fijas: 25 bar y 5,09 m/s.

4.III.3.1.2. Membrana asimétrica de OI modelo AK de bajas presiones

En la **Tabla 4.III.2** se resumen las condiciones de operación - presión operativa (8 - 5 bar), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - ensayadas en los distintos experimentos de OI en semicontinuo con la membrana de bajas presiones (AK), de tipo asimétrica de poliamida.

En la **Fig. 4.III.5** (panel superior izquierdo) se muestran los perfiles de flujo de permeado para los ensayos de OI con la membrana AK a distintas condiciones de presión (8 - 5 bar). Igualmente, en la **Fig. 4.III.5** (panel superior derecho) se pueden observar los perfiles temporales de flujo de permeado en función de la velocidad tangencial aplicada sobre esta membrana (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$) y en la **Fig. 4.III.5**

(panel inferior) se reportan los perfiles de flujo de permeado para los ensayos de OI con la membrana AK en función de las distintas condiciones de temperatura (15, 22 y 30 ° C). Finalmente, se estudió el efecto de la recirculación de una fracción (10, 20 y 30 %) del caudal del permeado (**Fig. 4.III.6**).

Tabla 4.III.2

Condiciones experimentales de los ensayos en semicontinuo con la membrana AK (OI).

Test diafiltración	P _{TM} , bar	T, °C	v _t , m/s	N _{Re}	Recirc. permeado, %
D ₁	8	22	2,55	1,3·10 ⁴	s.r.p.
D ₂	5	22	2,55	1,3·10 ⁴	s.r.p.
D ₃	8	15	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₄	8	22	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₅	8	30	5,09	2,6·10 ⁴	s.r.p.
D ₆	8	30	5,09	2,6·10 ⁴	20
D ₇	8	15	5,09	2,6·10 ⁴	10
D ₈	8	15	5,09	2,6·10 ⁴	20
D ₉	8	15	5,09	2,6·10 ⁴	30

v_t: velocidad tangencial; N_{Re}: número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

Se registra también con esta membrana un aumento del flujo de permeado inicial con el incremento de las variables presión, velocidad tangencial y temperatura: 28,6, 13,4, 20,4, 31,0 y 37,4 (L/m²h) para los experimentos D₁ - D₅ respectivamente. Progresivamente, se advirtió de nuevo una disminución del flujo de permeado, más significativa si cabe, en los primeros minutos de operación (estado inicial - transitorio, aproximadamente hasta 1 hora de operación) en todos los experimentos, por el desarrollo inicial de la concentración por polarización (Hoek y Elimelech, 2003). Cuando había transcurrido 1/4 del ciclo de diafiltración (D_c), el flujo de permeado experimentó una caída del 20,3 % para el experimento D₁, 30,9% para D₂, 16,6 % para D₃, 19,6 % para D₄ y 17,4 % para D₅. En la **Fig. 4.III.7** se muestran los perfiles de flujo de permeado para los distintos experimentos de OI en semicontinuo con la membrana AK en función de las principales variables de operación.

Un incremento de la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s), se tradujo en un ligero menor descenso (20,3 vs. 19,6 %) del flujo inicial de permeado (**Fig. 4.III.5**, panel superior derecho). Por otro lado, un aumento de la presión de operación (5 - 8 bar) se saldó con una menor caída inicial (30,9 vs. 20,3 %) del flujo de permeado (**Fig. 4.III. 5**,

panel superior izquierdo), mientras que la pérdida de flujo de permeado inicial se amortiguó al incrementar la temperatura (19,6 vs. 17,4 %) de 22 a 30 °C (**Fig. 4.III. 5**, panel inferior), si bien se notó una caída mínima a la temperatura menor (15 °C).

En el transcurso de los experimentos de OI en semicontinuo, la caída de flujo de permeado prosiguió a medida que se incrementó la concentración de los contaminantes en el seno de la alimentación y por tanto más marcadamente en la interfase membrana - disolución.

En ese respecto, cabe señalar que el ensayo a la menor presión de operación (5 bar) se detuvo trascurrido $\sim 3/8 D_c$ ya que se observó un 30,9 % de caída de flujo de permeado, habiendo superado el 20 % de pérdida de producción que los fabricantes señalan como crítico. En este punto, la caída de flujo había alcanzado un 20,3 % para el experimento D_1 (8 bar), llegando finalmente hasta el 28,2 % (**Fig. 4.III. 5**, panel superior izquierdo). Además, la recuperación incompleta de la permeabilidad de la membrana tras el protocolo de limpieza (ver **Tabla 4.IV.6**, apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*) nos indica también que, muy probablemente, se esté formando fouling irreversible en la membrana bajo estas condiciones de presión (Field *et al.*, 2011).

Sin embargo, se observó una caída progresiva del flujo de permeado en ligero menor grado durante los experimentos a mayor velocidad tangencial (D_3 , D_4 y D_5), a raíz de la mayor turbulencia sobre la membrana (**Fig. 4.III. 5**, panel superior derecho). Esto atenúa la concentración por polarización (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006), lo que no sólo deriva en este caso en un aumento del flujo inicial de permeado (7,9 %), sino que además reduce en un 8,9 % ésta caída a largo plazo.

En cuanto a la temperatura (**Fig. 4.III. 5**, panel inferior), se notó una atenuación de la caída de flujo inicial y a largo plazo a mayor temperatura de operación en el rango 22 - 30 °C, debido a la menor viscosidad del disolvente, junto con cambios en las propiedades físicas de la membrana y mayor solubilidad de la materia orgánica. Un incremento de la temperatura de 22 °C a 30 °C produjo un incremento del 17,1% del flujo de permeado inicial, además de una reducción del 2 % de la pérdida inicial de flujo y del 0,8 % de la pérdida de flujo de permeado a largo plazo.

Como decíamos, Jin *et al.* (2009) notaron menores diámetros hidrodinámicos a mayor temperatura en sus estudios sobre análisis distribución de tamaño de partículas de ácido húmico por dispersión de luz dinámica (DLS), tal que las difusividades de ambos solvente y solutos a través de la membrana aumentan, y por tanto la resistencia específica decrece en virtud de la mayor porosidad. Sin embargo, a la menor temperatura (15 °C) se registró una atenuación del 1,1 % de la caída inicial de flujo de permeado así como del 2,9 % final. A esta baja temperatura, las partículas orgánicas coloidales exhiben un mayor tamaño (d_p), siendo mejor rechazadas por la membrana, acumulándose en menor grado (Goosen *et al.*, 2002; Jin *et al.*, 2009).

Finalmente, se estudió el efecto de la recirculación del permeado sobre el perfil de caída de flujo de permeado de la membrana AK (OI). Se seleccionaron dos temperaturas de operación, una de $15 \pm 0,1$ °C para llevar a cabo la primera serie de experimentos (**Fig. 4.III.6**, panel izquierdo), y otra a 30 °C (**Fig. 4.III.6**, panel derecho).

De nuevo, tuvo lugar una caída pronunciada del flujo de permeado durante los primeros minutos de operación (aproximadamente durante la primera hora de operación, $\sim 1/4 D_c$) para todos los ensayos a distintos ratios de recirculación de permeado. En este punto, el flujo cayó un 16,6 % para el experimento D₃, 13,9 % para D₇, 13,5% para D₈ y 9,4% para D₉, mientras que al final del ciclo de operación se observaron valores globales de caída de flujo de permeado del 23,8 %, 19,8%, 17,1% y 13,3 % al final de cada ciclo de diafiltración para los experimentos donde se recirculó una ratio de la corriente de permeado de 0 a 30 %. Esto implica un incremento del orden del 16,8 %, 18,6 % y 22,2 % del flujo de permeado estacionario.

Como ya se ha indicado, este hecho se puede deber en parte a la disminución de la viscosidad del influente. Ésta es inversamente proporcional al flujo de permeado y está controlada primariamente por el tipo de solvente, composición del influente y temperatura. En la región de trabajo controlada por la presión, una menor concentración de la alimentación por efecto de la recirculación de una fracción de la corriente de permeado puede implicar un incremento del flujo de permeado de la membrana (Cui *et al.*, 2010). Cuando se aplicó una mayor ratio de recirculación de la corriente de permeado, se manifestó en menor extensión el incremento de la concentración de contaminantes en el seno del influente (tanque de alimentación) durante el tiempo de operación, y consecuentemente en la capa límite.

Este hecho puede tener una importancia capital en el rendimiento de esta membrana de OI de bajas presiones (AK). Como hemos observado, esta membrana es capaz de ofrecer mayor producción de permeado a menores valores de presión de operación (31 L/m²h a 8 bar), pero sufre una caída del flujo de permeado muy acusada. La recirculación de una fracción de la corriente de permeado tiene implicaciones importantes en la operación con esta membrana, como podemos observar. Una ratio de recirculación del 10 - 30 % de la corriente de permeado reduce la pérdida de producción desde un 23,8 % a un 13,3 %.

Además, a partir de un 20 % de recirculación de permeado, el flujo de permeado final tiende a alcanzar un plateau en el estado estacionario, hecho patente cuando se adopta un 30 % de ratio de recirculación de permeado (**Fig. 4.III.6**, panel izquierdo). Esto se confirma, aunque con menor impacto, en los experimentos en semicontinuo a mayor temperatura (30 °C) (**Fig. 4.III.6**, panel izquierdo), donde la disminución de la pérdida de flujo inicial fue del 17,5 % al 16,7 %, si bien en estado estacionario tiende del 27,5 al 26,7 %.

Esto puede tener importantes implicaciones en cuanto a costes de operación, ya que como decíamos la presión de operación es de capital importancia y representa un problema en lo

que respecta a los costes de inversión de capital y operación. Una menor presión de trabajo, ofrecida por esta membrana, implica menor gasto energético para la misma cantidad de influente.

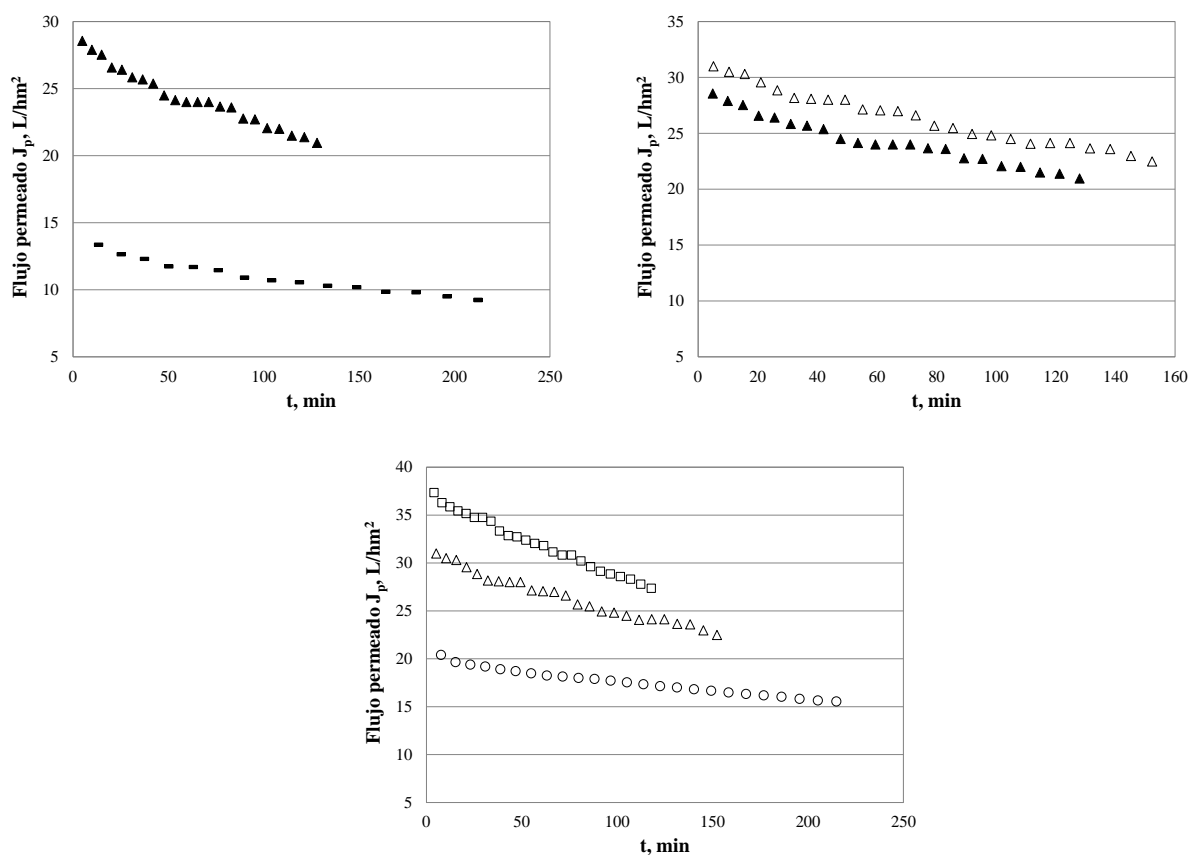


Fig. 4.III.5. Influencia de la presión de operación en los perfiles de flujo de permeado, 22 °C, 2,55 m/s: \blacktriangle = 8 bar (D_1); \blacksquare = 5 bar (D_2) (panel superior izquierdo); velocidad tangencial, 22 °C, 8 bar: \blacktriangle = 2,55 m/s (D_1); \triangle = 5,09 m/s (D_4) (panel superior derecho); temperatura, 5,09 m/s, 8 bar: \circ = 15 °C (D_3); \triangle = 22 °C (D_4); \square = 30 °C (D_5) (panel inferior). Membrana AK (OI).

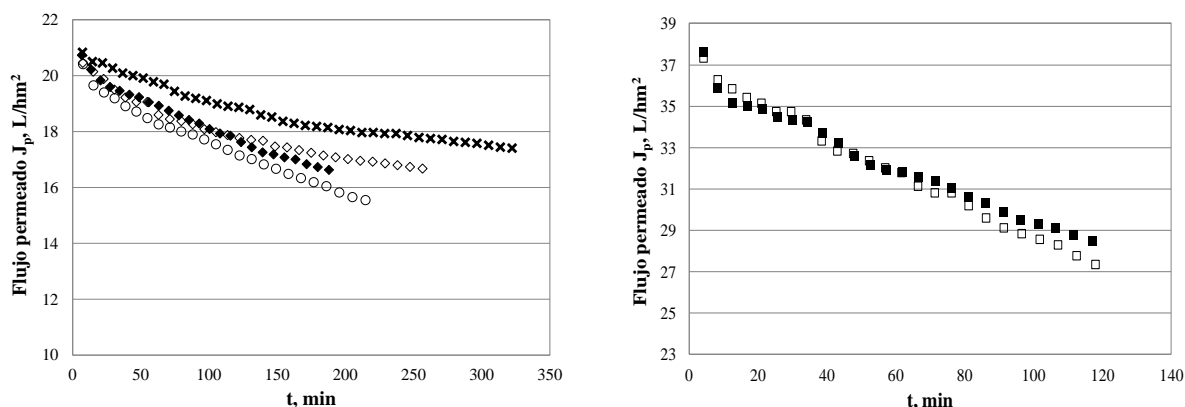


Fig. 4.III.6. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado, 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s: \circ = sin recirculación de permeado (D_3); \diamond = 10% recirc. permeado (D_7); \diamond = 20% recirc. permeado (D_8); \times = 30% recirc. permeado (D_9) (panel izquierdo); 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s: \square = sin recirculación de permeado (D_5); \blacksquare = 20% recirc. permeado (D_6) (panel derecho). Membrana AK (OI).

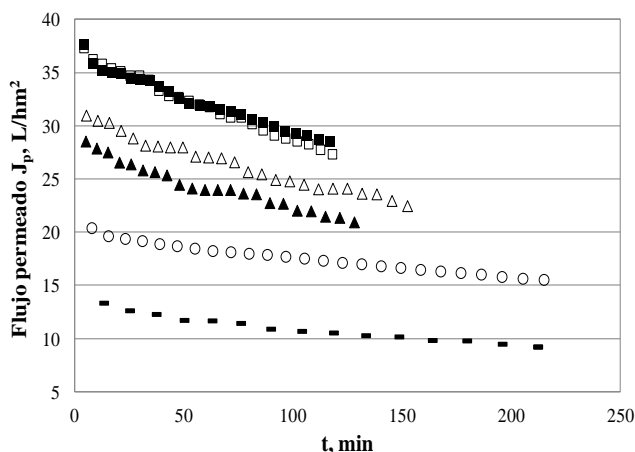


Fig. 4.III.7. Influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado, ▲ = 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s (D₁); - = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s (D₂); ○ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₃); △ = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₄); □ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₅). Membrana AK (OI).

4.III.3.2. Eficiencia de separación de las membranas de OI en semicontinuo (SC y AK): efecto de las variables de operación

El pretratamiento (descrito en el apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo*) consiguió con éxito solucionar el problema relativo a la presencia de compuestos fenólicos y alcanzó una eliminación muy alta de la materia orgánica (DQO) y sólidos en suspensión (TSS) remanentes en el efluente oleícola (OMW) pretratado. No obstante, este pretratamiento terciario no es capaz de reducir la alta concentración de compuestos iónicos monovalentes y divalentes, que no pueden ser eliminados por tratamientos físico-químicos convencionales.

En la **Tabla 4.I.19** (apartado 4.I.9. *Resumen de la composición físico-química del efluente oleícola pretratado*) se reportan los valores analizados de concentración de los distintos parámetros físico-químicos del agua de alimentación (agua residual oleícola pretratada) al sistema de OI.

Se observan aún altos valores de electro-conductividad (EC) en el influente ya pretratado, básicamente debido a la considerable EC propia del agua residual oleícola de partida y al incremento adicional de la misma inducido por el aumento de la concentración de iones monovalentes de sodio (Na⁺) y cloro (Cl⁻), así como de hierro (Fe³⁺) derivados de la adición del catalizador (FeCl₃) y del agente neutralizante (NaOH) en las etapas de oxidación y floculación del proceso de pretratamiento.

El objetivo del presente estudio fue la evaluación experimental, a escala laboratorio, de la factibilidad de un ulterior tratamiento del efluente del proceso tipo Fenton, por medio de tecnología de membranas de NF y/o OI para la purificación final del efluente oleícola.

Se pretende por tanto la eliminación de la alta EC del efluente pretratado, así como de la fracción orgánica remanente (DQO), con la intención última de alcanzar los estándares para la reutilización del efluente final purificado en el propio proceso de producción del aceite de oliva o al menos en las máquinas de lavado de las aceitunas, y cerrar de este modo el ciclo.

El rendimiento de separación de ambas membranas de OI (modelos SC y AK) se midió según se detalla en los apartados 3.II.4.2.2. *Eficiencia de separación: coeficientes de rechazo*, así como 3.II.3.3.1. *Rendimiento de las membranas: constante de permeabilidad y coeficiente de rechazo*.

Se llevaron a cabo análisis del pH, conductividad (EC), materia orgánica (DQO y fenoles) y materia inorgánica disuelta (concentración iónica y hierro) en ambas corrientes de permeado e influente (agua residual oleícola pretratada) durante los experimentos con ambas membranas - compuesta del altas presiones/alta estabilidad mecánica de poliamida/polisulfona (SC) y asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK) - bajo distintas condiciones de operación: presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y turbulencia igual a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%).

La finalidad fue estudiar, en función de las distintas condiciones de operación ensayadas, las correspondientes eficiencias de rechazo de dichos componentes a lo largo del tiempo de operación, es decir no sólo al inicio (membrana virgen) sino una vez la membrana empieza a ensuciarse o colmatarse (formación de fouling).

4.III.3.2.1. Análisis del pH influente-permeado

La evolución del pH del permeado durante los ensayos de diafiltración con la membrana compuesta (TFC, SC) se detalla en las **Fig. 4.III.7** (panel izquierda) (efecto de las condiciones de operación) y **Fig. 4.III.7** (panel derecho) (efecto de la ratio de recirculación del permeado). Si examinamos ambas figuras, podemos observar que tiene lugar una acidificación de la corriente de permeado respecto del influente (agua residual oleícola pretratada) durante todos los experimentos, en mayor o menor grado en función de las condiciones de operación (**Fig. 4.III.7**, panel izquierdo) o la ratio de recirculación del permeado (**Fig. 4.III.7**, panel derecho). Esto se debe al paso de alcalinidad (HCO_3^- y CO_3^{2-}) a través de la membrana.

Las membranas de OI son barreras semipermeables capaces de rechazar hasta iones disueltos, consiguiendo hasta el rechazo de iones monovalentes, pero no gases disueltos como el dióxido de carbono (CO_2), cuya concentración se transferirá inalterable a la corriente de permeado. Por el contrario, las especies carbonato y bicarbonato (HCO_3^- y CO_3^{2-}) son

rechazadas por parte de la membrana en distintas extensiones, de modo tal que el equilibrio entre estas especies (alcalinidad: HCO_3^- y CO_3^{2-}) y el CO_2 se ve alterado (ASTM, 2011). Como consecuencia, el dióxido de carbono (CO_2) se combinará con el agua en una serie de reacciones de equilibrio en las cuales se libera un protón (H^+), acidificándose la corriente de permeado en consecuencia.

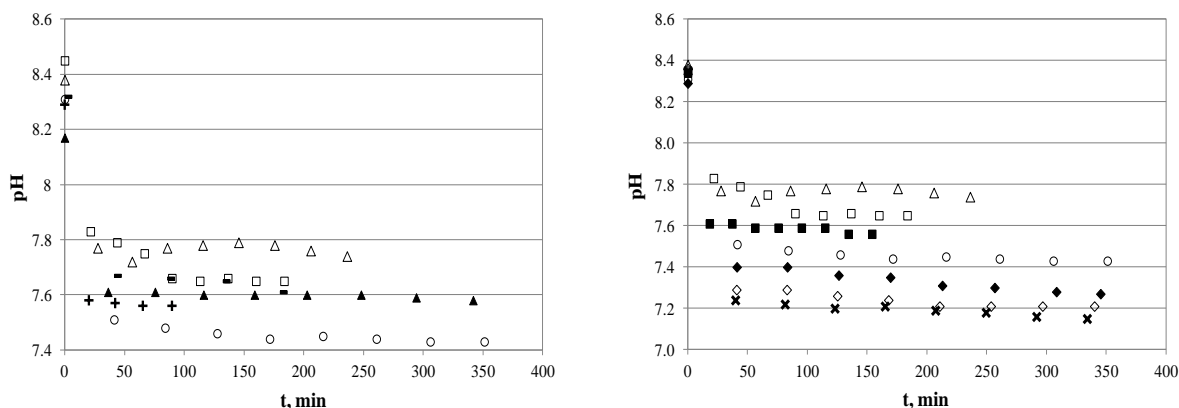


Fig. 4.III.7. Influencia de los parámetros de operación (panel izquierdo) en la evolución del pH del permeado durante el tiempo de operación, + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆); influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) (panel derecho) en la evolución del pH del permeado durante el tiempo de operación, o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 0% rec. perm. (D₄); ◆ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 10% rec. perm. (D₈); ◇ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm. (D₉); x = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 30% rec. perm. (D₁₀); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 0% rec. perm. (D₆); ■ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm. (D₇); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 0% rec. perm. (D₅). Membrana SC.

Si examinamos la **Fig. 4.III.7** (panel izquierdo), se aprecia la obtención de un permeado más acidificado (menor valor de pH) al incrementar la presión de operación (15 - 35 bar) . Esto se debe al mayor rechazo de solutos, y por tanto de iones carbonato y bicarbonato, provisto al incrementar la presión operativa. En consecuencia, el ratio de concentración $\text{CO}_2/\text{alcalinidad}$ en la corriente del permeado aumenta, acidificándose.

De modo opuesto, el aumento de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s) resulta en un peor rechazo de solutos, como se ha explicado anteriormente debido a la minimización del fouling sobre la membrana debido al mejorar el efecto cizalla-arrastre promovido por la mayor turbulencia. Con la consecuente reducción de la resistencia extra a la transferencia de solutos opuesta por los depósitos de fouling, disminuye por tanto la ratio $\text{CO}_2/\text{alcalinidad}$ en la corriente del permeado, lo que se traduce en un permeado menos ácido (mayor valor de pH).

Asimismo, la ratio $\text{CO}_2/\text{alcalinidad}$ y por tanto la acidez en la corriente del permeado se ve también decrementada en función del aumento de la temperatura de operación. Esto se explica en base al mayor paso de alcalinidad, es decir de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} debido al

aumento de la difusividad de los mismos con la temperatura, superior al del solvente (Jin *et al.*, 2009). En consecuencia la corriente de permeado presentará mayores valores de pH, es decir más básicos, si bien cabe destacar que a 22 °C se observan valores de pH en el permeado ligeramente superiores respecto de aquéllos a 30 °C, debido al mayor fouling a esta temperatura media (22 °C). Esto resulta en mayor pérdida de flujo apuntado previamente, dando lugar al incremento de concentración de solutos en la corriente de permeado, en este caso de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} , que deriva en una disminución del ratio $\text{CO}_2/\text{alcalinidad}$ y, es decir una corriente de permeado menos ácida, por tanto presentando mayores valores de pH (ver **Fig. 4.III.7**, panel izquierdo). En este respecto, Goosen *et al.* (2002) apuntaron a la existencia de un flujo de permeado mínimo a una temperatura intermedia (303 K), debido a complejos cambios físicos en la estructura de la membrana conforme se incrementa la temperatura de operación.

Tomemos ahora la **Fig. 4.III.7** (panel derecho). Al igual que en los anteriores casos, las muestras de influente (agua residual oleícola pretratada) presentan inicialmente valores de pH en torno a 8,4 (rango 8,35 - 8,45). Ya desde los primeros instantes de operación, este valor tiende inmediatamente a valores de pH por debajo de 7,84 en la corriente del permeado en todos los ensayos de OI en modo diafiltración.

Como se ha indicado, esto es debido al paso de gases (CO_2) a través de la barrera semipermeable que representa la membrana (OI), al mismo tiempo que los solutos disueltos como son los iones responsables de la alcalinidad (HCO_3^- y CO_3^{2-}) son rechazados. Por tanto, como se decía, el equilibrio entre el CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} en la corriente de permeado se verá alterada, lo cual dará lugar a una serie de reacciones de equilibrio entre dichas especies, liberándose un protón ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) que acidificará la corriente de permeado. Este hecho está en buena línea asimismo con los menores valores de pH denotados en los ensayos de OI donde el influente era ligeramente más ácido.

En lo que respecta al efecto de la recirculación de permeado sobre la evolución del pH del mismo, se observa que éste se verá influenciado en cierta medida por dicha ratio de recirculación de permeado. Así pues, la recirculación de permeado da como resultado menores valores de pH en la corriente del mismo, en contraste con los ensayos de OI en los que no se recirculó fracción alguna de permeado. La recirculación de la corriente de permeado produce como consecuencia una acidificación del influente, debido al menor valor de pH del permeado en comparación con la de la alimentación, lo cual produce una progresiva disminución del pH de la misma, derivando en última instancia en una ulterior acidificación de la corriente de permeado. Si examinamos la **Fig. 4.III.7** (panel derecho), se confirman valores de pH menores cuando se incrementa la ratio de recirculación de permeado en el rango estudiado (0 - 30 %), para ambas series ensayadas (a temperaturas de 15 y de 30 °C).

Un comportamiento análogo de la evolución del pH del permeado - ver **Fig. 4.III.8** (panel izquierdo) (efecto de las condiciones de operación) y **Fig. 4.III.8** (panel derecho) (efecto de la ratio de recirculación del permeado) - se observó durante los ensayos de diafiltración con la membrana asimétrica de OI (AK). Podemos observar, al igual que ocurría con la membrana compuesta (SC), que tiene lugar (ver ambas figuras) una acidificación de la corriente de permeado respecto del influente (agua residual oleícola pretratada) durante todos los experimentos, mayor o menor dependiendo de las condiciones de operación (**Fig. 4.III.8**, panel izquierdo) o la fracción de recirculación del permeado (**Fig. 4.III.8**, panel derecho). Esto es debido, como decíamos, a la ratio de paso $CO_2/\text{alcalinidad}$ a través de la membrana.

En el caso de esta membrana de bajas presiones/alta productividad (AK), el incremento de la presión operativa (5 - 8 bar) conduce también a la obtención de un permeado más acidificado (menor valor de pH). Esto se debe al mayor rechazo de solutos, y por tanto de iones carbonato y bicarbonato, provisto al incrementar la presión operativa, y como resultado el ratio de concentración $CO_2/\text{alcalinidad}$ en la corriente del permeado aumenta, acidificándose. Sin embargo en este caso, debido al incremento de presión, relativamente pequeño, este efecto es mínimo (ver **Fig. 4.III.8**, panel izquierdo).

Por el contrario, el aumento de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s) resulta en un peor rechazo de solutos y por tanto una disminución del rechazo de alcalinidad, como se ha señalado anteriormente para la membrana compuesta (SC), debido a que la minimización del fouling sobre la membrana con el mayor efecto cizalla-arrastre promovido por el incremento de la turbulencia implica una reducción de la resistencia extra a la transferencia de solutos opuesta por los depósitos de fouling. Esto implicará una menor ratio de concentración de $CO_2/\text{alcalinidad}$ en la corriente del permeado, lo que se traduce en un permeado menos ácido (mayor valor de pH) (ver **Fig. 4.III.8**, panel izquierdo).

En cuanto al efecto de la temperatura de operación, en función del aumento de la misma la ratio $CO_2/\text{alcalinidad}$ y en consecuencia la acidez en la corriente del permeado decrece. Como se indicaba en el caso de la membrana compuesta (SC) esto se explica en base al mayor paso de alcalinidad, es decir de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} , debido al aumento de la difusividad de los mismos con la temperatura, superior al del solvente (Jin *et al.*, 2009). Este efecto es patente al aumentar la temperatura de operación de 15 a 30°C y de 22 a 30 °C.

En consecuencia la corriente de permeado presentará mayores valores de pH, es decir más básicos, si bien este efecto es mínimo al aumentar la temperatura operativa de 15 a 22 °C. Esto se debe al efecto contrario consistente en una mayor resistencia al paso de solutos a través de la membrana al incrementarse el fouling con la temperatura, de modo que a esta temperatura intermedia (22 °C) ambos efectos contrapuestos inducen que no exista una variación

significativa del pH entre ambas temperaturas, la cual como hemos indicado sí se ve efectivamente evidenciado a mayores temperaturas de operación (15 - 30°C y 22 - 30 °C).

Finalmente, el efecto de la recirculación del permeado es análogo al caso de la membrana compuesta (SC): un aumento de la ratio de recirculación de permeado conlleva menores valores de pH en la corriente de permeado (ver **Fig. 4.III.8**, panel derecho). En contraste con los ensayos de OI en los que no se recirculó fracción alguna de permeado, la recirculación de la corriente de permeado produce como consecuencia una acidificación del influente, debido al menor valor de pH del permeado en comparación con la de la alimentación, lo que produce una disminución progresiva del pH de la misma, que conlleva una acidificación ulterior de la corriente de permeado.

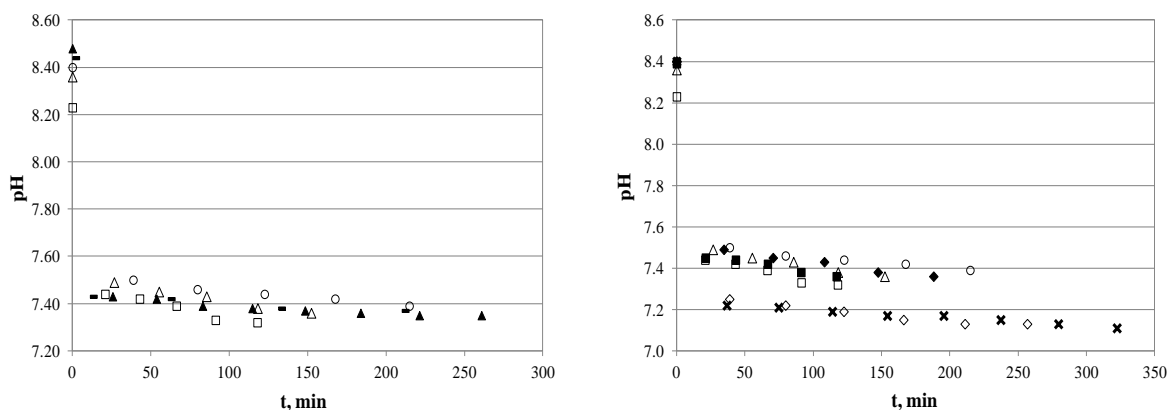


Fig. 4.III.8. Influencia de los diferentes parámetros de operación (panel izquierdo) en la evolución del pH del permeado durante el tiempo de operación, \blacktriangle = 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s (D₁); \blacksquare = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s (D₂); \circ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₃); \triangle = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₄); \square = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D₅); influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) (panel derecho) en la evolución del pH del permeado durante el tiempo de operación, \circ = 15 °C, 8 bar, 6 L/min, 0% rec. perm. (D₃); \blacklozenge = 15 °C, 8 bar, 6 L/min, 10% rec. perm. (D₇); \diamond = 15 °C, 8 bar, 6 L/min, 20% rec. perm. (D₈); \times = 15 °C, 8 bar, 6 L/min, 30% rec. perm. (D₉); \square = 30 °C, 8 bar, 6 L/min, 0% rec. perm. (D₅); \blacksquare = 30 °C, 8 bar, 6 L/min, 20% rec. perm. (D₆); \triangle = 22 °C, 8 bar, 6 L/min, 0% rec. perm. (D₄). Membrana AK.

4.III.3.2.2. Análisis del rechazo de materia orgánica

Comúnmente, el contenido de materia orgánica en el agua residual de la industria oleícola se mide en base al valor de la demanda química de oxígeno (DQO) junto con la concentración de polifenoles (TPh).

Sabemos que el agua residual oleícola, una vez pretratada como se ha descrito, contiene valores de concentración de fenoles del orden de 0,4 - 1 mg/L (ver **Tabla 4.I.19**, apartado 4.I.9. *Resumen de la composición físico-química del efluente oleícola pretratado*). En este respecto, se alcanzó el rechazo completo (100 %) de fenoles durante el curso de todos los experimentos

de OI con ambas membranas (ver **Tabla 4.III.3** y **Tabla 4.III.5**), en modo diafiltración (D_c) para todas las condiciones de operación así como ratio de recirculación de permeado y desde el inicio del tiempo de operación. Estos valores de rechazo, asimismo, se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de operación de los diversos ensayos de OI en semicontinuo (D_c), concentrándose la carga total de compuestos fenólicos (TPh) en la corriente de rechazo.

Respecto al rechazo de DQO (R_{DQO} , %) en la corriente de permeado durante los ensayos de OI respecto de los valores iniciales en el influente (DQO_0), se reportan en la **Tabla 4.III.4** (membrana SC) y **Tabla 4.III.6** (membrana AK). Como tendencia general, se nota una ligera mejora del rechazo de DQO (R_{DQO}) durante las etapas iniciales del ciclo de diafiltración (D_c) de todos los ensayos de OI (aproximadamente hasta $\sim 1/4 D_c$). Un comportamiento similar ha sido reportado por Akdemir *et al.* (2009) en ensayos de ultrafiltración (UF) con agua residual oleícola del sistema de extracción de tres fases.

Con posterioridad, el R_{DQO} decae a lo largo del tiempo de operación de los experimentos de OI, en virtud del incremento gradual de la concentración de solutos orgánicos en el tanque de alimentación a lo largo del tiempo de diafiltración (D_c), hecho que origina un incremento del gradiente de concentración de estos a través de la membrana.

Las membranas de poliamida, como el caso de la membrana SC (membrana compuesta TFC de poliamida/polisulfona) y de la membrana AK (asimétrica), son modernas membranas poliméricas de alta productividad, de morfología rugosa e irregular de su capa activa, y por tanto presentan una cierta tendencia al ensuciamiento (“fouling”). Como ya se ha indicado en varias ocasiones, el efecto cizalla de la turbulencia se encuentra parcialmente impedido en las zonas cercanas a las regiones “valle” de estas membranas de estructura tipo “valles y colinas”, lo que puede promover la deposición y adsorción de materia en suspensión y coloidal de tipo orgánico e inorgánico, así como el bloqueo parcial de los defectos de superficie de la membrana ya desde los primeros instantes de operación.

Esto ratifica el hecho de que la resistencia adicional opuesta por dichos depósitos de fouling, que impide parcialmente el paso de solutos en los primeros instantes de operación, así como por el propio hecho de la deposición y bloqueo intermedio por parte de los contaminantes (ya que por tanto esta fracción de materia orgánica no pasa a la corriente de permeado al quedarse depositada y/o atrapada en la superficie de la membrana) dé como resultado, por un lado, un mayor valor del rechazo incipiente de compuestos orgánicos (R_{DQO}), mientras que por el otro resulta en una pérdida de flujo de permeado significativa apreciada durante los inicios de todos los experimentos de OI (ver **Tabla 4.III.4**).

A continuación analizamos el efecto de los parámetros de operación - presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 8 - 5 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y turbulencia igual a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0 - 30%) - en el R_{DQO} a lo largo de los ensayos de OI en modo diafiltración (D_c).

En cuanto a la membrana SC, el incremento de la presión de operación (15 - 35 bar, ensayos D_1 - D_3) mejoró el rechazo global de DQO (R_{DQO}), puesto que el flujo de solvente (agua) se potencia al mismo tiempo que el paso de solutos se mantiene virtualmente inalterado, dando lugar a la dilución de la concentración de solutos orgánicos en la corriente de permeado.

Por el contrario, se observa que el R_{DQO} decae con el incremento de la velocidad tangencial (ensayos D_2 vs. D_5 : 2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a una turbulencia sobre la membrana igual a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$). Los depósitos de fouling orgánico, que como se ha señalado actúan como una barrera extra al transporte de agua y solutos a través de la membrana, son barridos por la mayor turbulencia-efecto cizalla promovida sobre la membrana a mayor velocidad tangencial. Por ende, se ve potenciada la transferencia de ambos solvente y solutos orgánicos a través de la membrana (Akdemir *et al.*, 2009). No obstante, las condiciones de operación que posibilitan la repulsión entre los contaminantes depositados y los contaminantes en suspensión se alcanzan en el largo plazo, de modo que bajo condiciones de mayor velocidad tangencial (5,09 m/s) se observan finalmente valores de R_{DQO} próximos a los que se midieron a menor velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 m/s) (ver **Tabla 4.III.4**).

Finalmente, en lo que respecta al estudio del impacto de la temperatura (ensayos D_4 - D_6 : 15-30 °C) se midieron mayores valores de R_{DQO} inicial en los experimentos a menor temperatura de operación (15 °C), exhibiendo sin embargo valores finales similares de R_{DQO} que en los ensayos a mayor temperatura (30 °C). Como se ha discutido en previas ocasiones, como resultado del mayor tamaño de las partículas orgánicas (d_p) a menor temperatura, la difusividad de las mismas a través de la membrana se verá impedida parcialmente, resultando en mayores valores de R_{DQO} . Hong y Elimelech (1997) observaron una tendencia similar de las moléculas de materia orgánica natural (NOM) de las aguas. Por otra parte, a ciertas temperaturas elevadas de operación (30 °C) se favorece la difusividad de ambos solvente y solutos orgánicos, en modo tal que éstos últimos se transfieren en menor medida que el agua, resultando en una dilución de la carga orgánica en el permeado (Jin *et al.*, 2009).

Respecto al efecto de la recirculación del permeado, se midieron menores caídas del rechazo de DQO (R_{DQO}) a lo largo del tiempo de los experimentos (modo diafiltración, D_c) con el incremento de la ratio de recirculación de permeado (**Tabla 4.III.4**). Esta respuesta se debe a

que el aumento del gradiente de concentración de materia orgánica a través de la membrana (ΔC_{DQO}) conforme avanzan los ensayos de OI en modo semicontinuo (D_c) ocurre en menor grado, puesto que al recircular parte del permeado se reduce la tasa de incremento de la concentración de solutos en la alimentación. Asimismo, el incremento de la ratio de recirculación del permeado asegura mejores valores globales de los coeficientes de rechazo de DQO (R_{DQO}) (ver **Tabla 4.III.4**). De hecho, con una recirculación de la corriente de permeado alrededor de un 20 % o superior (ver **Tabla 4.III.4**, a una temperatura fija de 15 °C) el R_{DQO} incluso mejoró a lo largo del tiempo de ensayo, alcanzando el rechazo total de materia orgánica sostenible a lo largo del resto del experimento.

Este último hecho no se constató a la mayor temperatura (30 °C), puesto que cuando ésta se incrementó de 15 a 22 °C y de 15 a 30 °C, se alcanzaron coeficientes de rechazo de la DQO (R_{DQO}) menores, como ya se ha indicado. La permeabilidad de la membrana experimenta un aumento debido en parte a la mayor solubilidad de la materia orgánica a altas temperaturas.

Otros autores han reportado también aumentos de la difusividad de los solutos y solvente con la temperatura (Goosen *et al.*, 2002; Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009; Ochando-Pulido *et al.*, 2011). Sí se apreciaron también a esta temperatura mayores valores de R_{DQO} (97,3 - 96,6 %) cuando se recircula una fracción (20 %) del permeado respecto a los ensayos sin recirculación (95,9 %).

Tabla 4.III.3

Rechazo de fenoles (%) referida a la concentración inicial (TP_{h_0}) en los ensayos de OI. Membr. SC.

D_c	1/8 D_c	1/4 D_c	3/8 D_c	1/2 D_c	5/8 D_c	3/4 D_c	7/8 D_c	D_c
D_1	100	100	100	100	-	-	-	-
D_2	100	100	100	100	100	100	100	100
D_3	100	100	100	100	-	-	-	-
D_4	100	100	100	100	100	100	100	100
D_5	100	100	100	100	100	100	100	100
D_6	100	100	100	100	100	100	100	100
D_7	100	100	100	100	100	100	100	100
D_8	100	100	100	100	100	100	100	100
D_9	100	100	100	100	100	100	100	100
D_{10}	100	100	100	100	100	100	100	100

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L, de volumen de permeado).

* $D_1 = 22$ °C, 35 bar, 2,55 m/s; $D_2 = 22$ °C, 25 bar, 2,55 m/s; $D_3 = 22$ °C, 15 bar, 2,55 m/s; $D_4 = 15$ °C, 25 bar, 5,09 m/s; $D_5 = 22$ °C, 25 bar, 5,09 m/s; $D_6 = 30$ °C, 25 bar, 5,09 m/s; $D_7 = 30$ °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; $D_8 = 15$ °C, 25 bar, 5,09 m/s, 10 % recirc. permeado; $D_9 = 15$ °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; $D_{10} = 15$ °C, 25 bar, 5,09 m/s, 30 % recirc. permeado.

Tabla 4.III.4

Rechazo de DQO (%) referida a la DQO inicial (DQO₀) durante los ensayos de OI (D_c). Membr. SC.

D _c	1/8 D _c	1/4 D _c	3/8 D _c	1/2 D _c	5/8 D _c	3/4 D _c	7/8 D _c	D _c
D ₁	99,8	100	100	100	-	-	-	-
D ₂	99,4	100	100	100	98,7	98,0	97,3	96,5
D ₃	97,3	98,0	97,3	97,3	-	-	-	-
D ₄	98,6	99,4	100	99,4	98,6	97,1	96,4	96,4
D ₅	97,3	98,8	95,9	95,9	95,2	95,9	95,9	95,9
D ₆	97,3	98,1	98,0	98,0	98,0	97,3	97,3	96,6
D ₇	98,6	99,4	100	99,4	98,6	97,1	96,4	96,4
D ₈	99,4	100	100	99,4	98,6	97,9	97,9	97,9
D ₉	97,1	97,2	97,9	98,6	99,4	99,4	99,4	100
D ₁₀	100	100	100	100	100	100	100	100

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L, de volumen de permeado).

* D₁ = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s; D₂ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s; D₃ = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s; D₄ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s; D₅ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s; D₆ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s; D₇ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₈ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 10 % recirc. permeado; D₉ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₁₀ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 30 % recirc. permeado.

En cuanto a la membrana AK, el incremento de la presión de operación (8 - 5 bar, ensayos D₁-D₂), al contrario que en el caso de la membrana compuesta (SC), no mejoró el rechazo global de DQO (R_{DQO}), puesto que mientras que por un lado el flujo de solvente (agua) se potencia al mismo tiempo que el paso de solutos se mantiene virtualmente inalterado al aumentar la presión, dando lugar a la dilución de la concentración de solutos orgánicos en la corriente de permeado, por otro lado la resistencia de fouling a la menor presión (5 bar) opone una barrera extra al paso de solutos que da lugar a un rechazo de DQO (R_{DQO}) del mismo orden que el obtenido a mayor presión (8 bar).

Por el contrario, se observa que el R_{DQO} decae con el incremento de la velocidad tangencial (ensayos D₁ vs. D₃: 2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a una turbulencia sobre la membrana igual a N_{Reynolds} 1,3·10⁴ - 2,6·10⁴), al igual que en el caso señalado de la membrana compuesta (SC). Los depósitos de fouling orgánico, que actúan como una barrera adicional al transporte de agua y solutos a través de la membrana, son barridos por la mayor turbulencia-efecto cizalla promovida sobre la membrana a mayor velocidad tangencial. Se ve potenciada así la transferencia de ambos solvente y solutos orgánicos a través de la membrana (Akdemir *et al.*, 2009) (ver **Tabla 4.III.6**).

Tabla 4.III.5

Rechazo de fenoles (%) referida a la concentración inicial (TPh₀) en los ensayos de OI. Membrana AK.

D _c	1/8 D _c	1/4 D _c	3/8 D _c	1/2 D _c	5/8 D _c	3/4 D _c	7/8 D _c	D _c
D ₁	100	100	100	100	100	100	100	100
D ₂	100	100	100	100	-	-	-	-
D ₃	100	100	100	100	100	-	-	-
D ₄	100	100	100	100	100	-	-	-
D ₅	100	100	100	100	100	-	-	-
D ₆	100	100	100	100	100	-	-	-
D ₇	100	100	100	100	100	-	-	-
D ₈	100	100	100	100	100	100	-	-
D ₉	100	100	100	100	100	100	100	100

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L, de volumen de permeado).

* D₁= 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s; D₂ = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s; D₃ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₄ = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₅ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₆ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₇ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 10 % recirc. permeado; D₈ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₉ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 30 % recirc. permeado.

Tabla 4.III.6

Rechazo de DQO (%) referida a la DQO inicial (DQO₀) durante los ensayos de OI (D_c). Membrana AK.

D _c	1/8 D _c	1/4 D _c	3/8 D _c	1/2 D _c	5/8 D _c	3/4 D _c	7/8 D _c	D _c
D ₁	98,9	98,6	98,1	97,9	97,8	97,8	97,8	97,8
D ₂	98,6	98,6	98,5	97,8	-	-	-	-
D ₃	95,8	95,7	95,4	95,5	94,7	-	-	-
D ₄	96,3	97,1	97,8	96,3	95,5	-	-	-
D ₅	98,2	96,9	99,8	99,5	98,2	-	-	-
D ₆	97,2	97,3	97,1	96,6	95,6	-	-	-
D ₇	97,0	97,8	97,4	96,4	95,8	-	-	-
D ₈	98,6	100	100	99,4	97,8	96,2	-	-
D ₉	99,4	100	100	100	98,6	97,8	97,1	97,0

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L, de volumen de permeado).

* D₁= 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s; D₂ = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s; D₃ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₄ = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₅ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s; D₆ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₇ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 10 % recirc. permeado; D₈ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado; D₉ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 30 % recirc. permeado.

Respecto al estudio del impacto de la temperatura (ensayos D₃ - D₅: 15 - 30 °C) se observan mayores valores de R_{DQO} inicial así como final con el incremento de la temperatura de operación. Así pues, observamos en la **Tabla 4.III.6** que el rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) sigue el orden $R_{DQO} 30\text{ °C} > R_{DQO} 22\text{ °C} > R_{DQO} 15\text{ °C}$.

Este comportamiento está relacionado con el mayor fouling de la membrana compuesta (AK) evidenciado al incrementar la temperatura de operación (consultar los apartados 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie*, 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*).

A mayor temperatura el menor tamaño de las partículas orgánicas puede inducir la formación de bloqueo intermedio o parcial de los defectos de poros y favorecer en menor medida el arrastre de las partículas de la superficie activa de la membrana (interfase membrana-influyente) por la turbulencia de la velocidad tangencial. Esto favorece, por tanto, que las partículas se depositen sobre la superficie rugosa de la capa activa de la membrana y bloquee los defectos de superficie, lo que además dará lugar a una resistencia adicional al paso de partículas, doble efecto que favorece el aumento del rechazo de solutos orgánicos (R_{DQO}).

Respecto al efecto de la recirculación del permeado, se observó un mayor rechazo a ambas temperaturas (15 y 30 °C) - menor decremento del rechazo de DQO (R_{DQO}) a lo largo del tiempo de los experimentos (modo diafiltración, D_c) - con el incremento de la ratio de recirculación de permeado (**Tabla 4.III.6**), al igual que lo observado con la membrana compuesta (SC).

El gradiente de concentración de materia orgánica a través de la membrana (ΔC_{DQO}) conforme avanzan los ensayos de OI en modo semicontinuo (D_c) se incrementa en menor grado al recircular parte del permeado, ya que se reduce la tasa de incremento de la concentración de solutos orgánicos en la alimentación.

Un análisis de estos resultados sugiere que, siempre teniendo en mente el nivel de purificación perseguido en cada caso particular, un balance de la eficiencia de rechazo vs. minimización del fouling, en función de los principales parámetros de operación - temperatura, presión y velocidad tangencial - así como la recirculación de una fracción de la corriente del permeado, puede tener implicaciones muy importantes en lo que respecta a la minimización del fouling de las membranas. Esto conllevará al ahorro de costes de operación (energéticos y costes de reactivos: menores tiempos de paradas y limpiezas, mayores caudales estacionarios) de capital (área de las membranas), así como prolongar la vida útil de las membranas en el tratamiento del agua residual de la industria oleícola.

4.III.3.2.3. Análisis del rechazo de solutos inorgánicos

El rechazo de especies iónicas disueltas - aniones monovalentes (cloruro, nitrato) y divalentes (sulfato) - junto con cationes monovalentes (sodio, potasio) y divalentes (calcio, magnesio) - se siguió durante los ensayos de OI en modo semicontinuo (D_c) con ambas membranas (compuesta SC y asimétrica AK) en función de las distintas condiciones de operación.

Se estudió la influencia de la presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 8 - 5 bar membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y turbulencia igual a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%).

Se midió un rechazo completo (100 %) del hierro (Fe^{3+}), ya sea en forma de hierro coloidal o precipitado de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), bajo todas las condiciones de operación y ratio de recirculación de permeado ensayadas con ambas membranas, así como desde el inicio del tiempo de operación.

Estos valores de rechazo, además, se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de operación de los diversos ensayos con las membranas de OI llevados a cabo en modo diafiltración (D_c), concentrándose la carga total de hierro presente ($[\text{Fe}_{\text{total}}]$) en la corriente de rechazo.

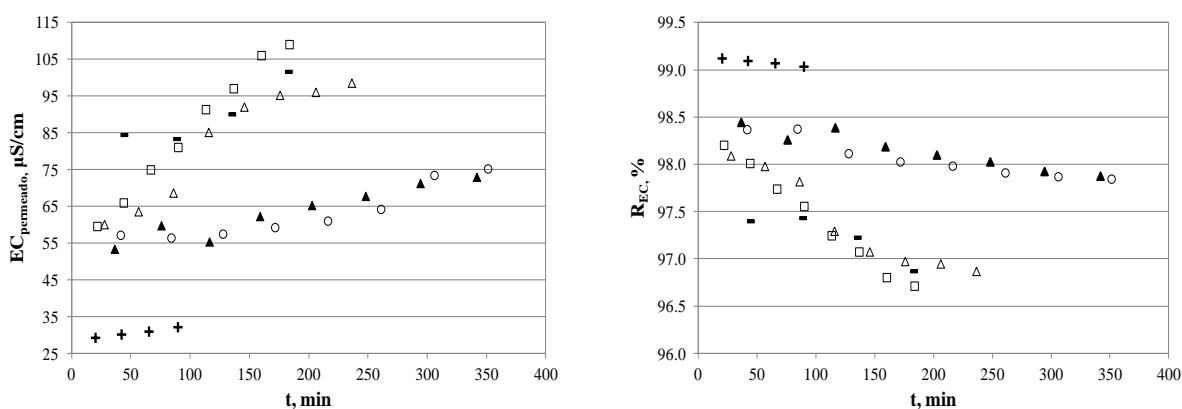


Fig. 4.III.8. Influencia en la evolución de la electroconductividad ($\mu = \text{EC}$) del permeado y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación de los parámetros de operación (panel A), + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D_1 , $\mu_0 = 3,32 \text{ mS/cm}$); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D_2 , $\mu_0 = 3,44 \text{ mS/cm}$); ■ = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D_3 , $\mu_0 = 3,25 \text{ mS/cm}$); ○ = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D_4 , $\mu_0 = 3,55 \text{ mS/cm}$); △ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D_5 , $\mu_0 = 3,15 \text{ mS/cm}$); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D_6 , $\mu_0 = 3,32 \text{ mS/cm}$). Membrana SC.

En las **Figs. 4.III.8-10** y **Figs. 4.III.11-13** se muestra una comparación entre el valor de la electroconductividad en el permeado, así como del rechazo de EC referido a sus concentraciones iniciales, para las membranas SC y AK respectivamente.

Asimismo, en las **Figs. 4.III.14-20** se reporta la comparación entre el rechazo de aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a sus concentraciones iniciales, y en las **Figs. 4.III.21-27** la comparación entre el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales, para la membrana SC.

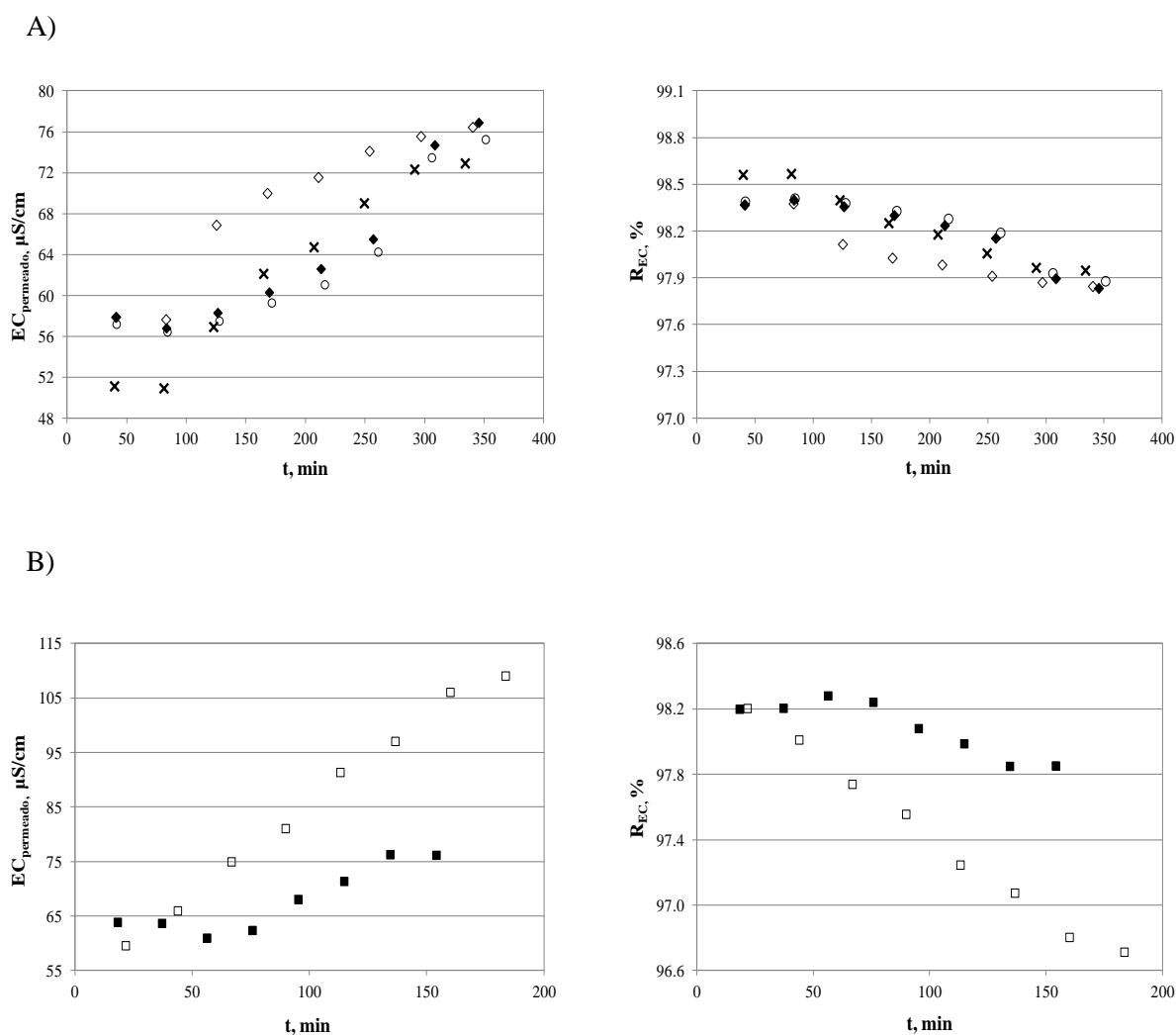


Fig. 4.III.9. Influencia en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %), 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado ($D_4, \mu_0 = 3,55 \text{ mS/cm}$); \blacklozenge = 10% rec. perm. ($D_8, \mu_0 = 3,49 \text{ mS/cm}$); \diamond = 20% rec. perm. ($D_9, \mu_0 = 3,19 \text{ mS/cm}$); x = 30% rec. perm. ($D_{10}, \mu_0 = 3,51 \text{ mS/cm}$) (panel A); ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %), 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: \square = 0% rec. perm. ($D_6, \mu_0 = 3,32 \text{ mS/cm}$); \blacksquare = 20% rec. perm. ($D_7, \mu_0 = 3,54 \text{ mS/cm}$) (panel B). Membrana SC.

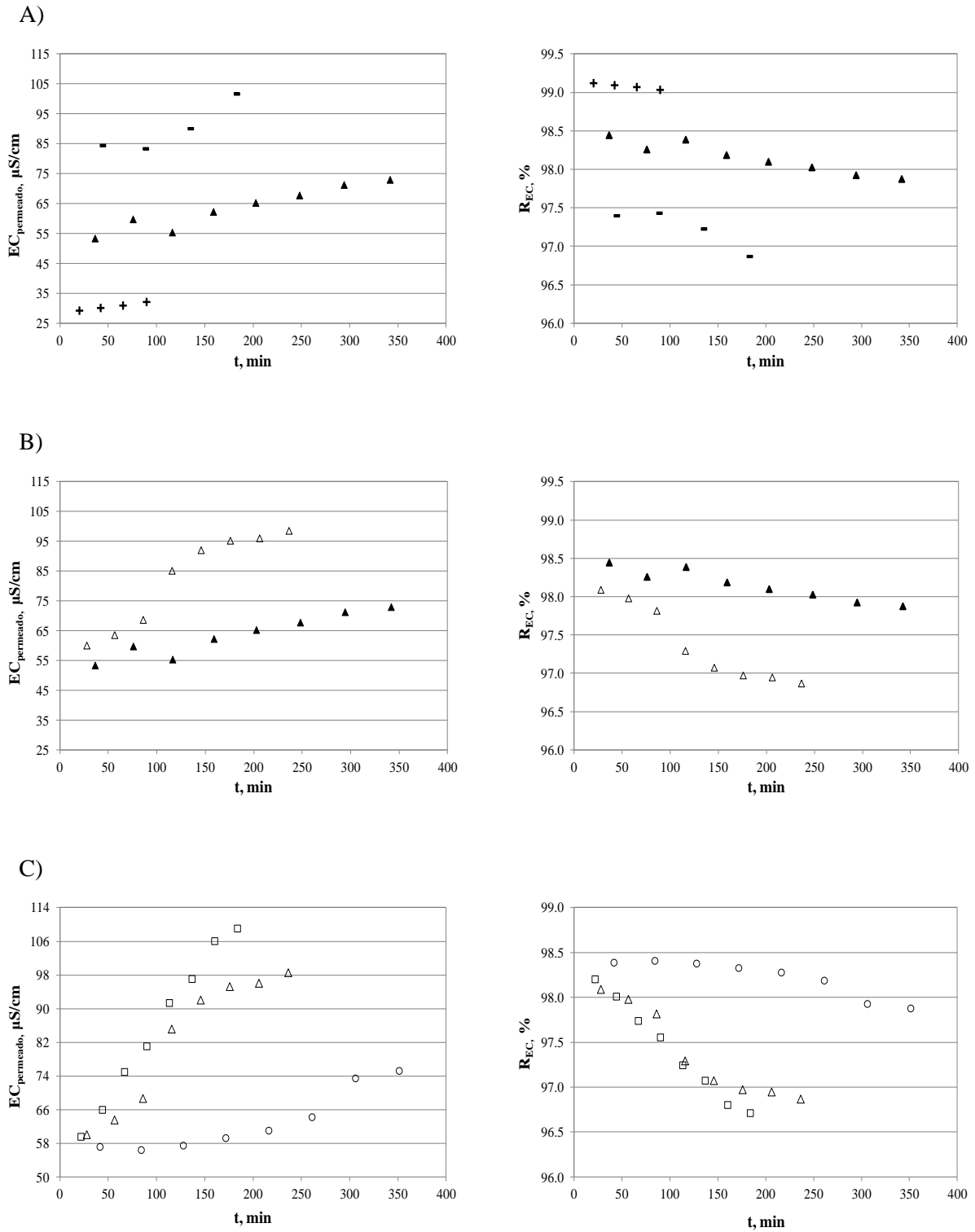


Fig. 4.III.10. Influencia en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación de: presión operativa (15 - 35 bar) (panel A), 0% recirc. permeado, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D_1 , $\mu_0 = 3,32$ mS/cm); \blacktriangle = 25 bar (D_2 , $\mu_0 = 3,44$ mS/cm); \blacksquare = 15 bar (D_3 , $\mu_0 = 3,25$ mS/cm); velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{Reynolds} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) (panel B), 22 °C, 25 bar: \blacktriangle = 2,55 m/s (D_2 , $\mu_0 = 3,44$ mS/cm); \triangle = 5,09 m/s (D_5 , $\mu_0 = 3,15$ mS/cm); temperatura (15 - 30 °C) (panel C), 0% recirc. permeado, 25 bar, 5,09 m/s: \circ = 15 °C (D_4 , $\mu_0 = 3,55$ mS/cm); \triangle = 22 °C (D_5 , $\mu_0 = 3,15$ mS/cm); \square = 30 °C (D_6 , $\mu_0 = 3,32$ mS/cm). Membrana SC.

D)

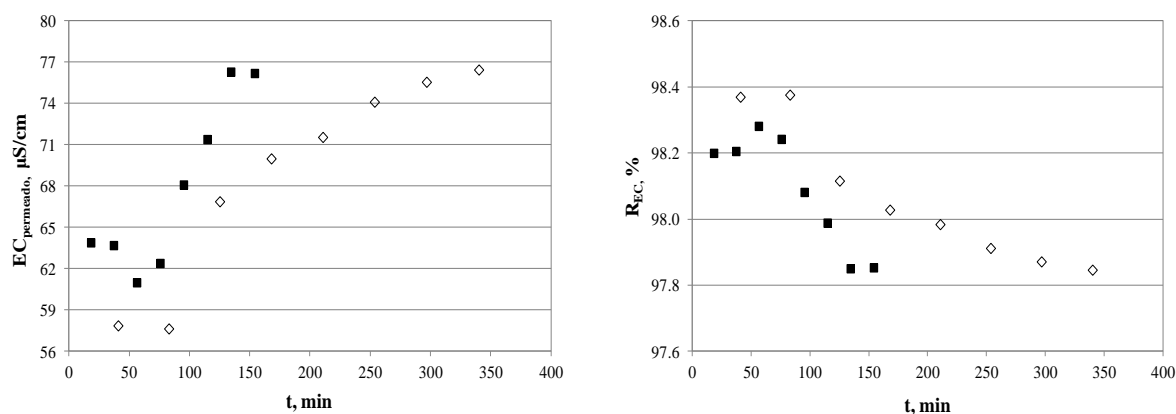


Fig. 4.III.10 (continuación). Influencia de la temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%) en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación: $\diamond = 15$ °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm. (D_9 , $\mu_0 = 3,19$ mS/cm); $\blacksquare = 30$ °C, 25 bar, 6 L/min, 20% rec. perm. (D_7 , $\mu_0 = 3,54$ mS/cm). Membrana SC.

De modo análogo, en las **Figs. 4.III.28-34** se reporta la comparación entre el rechazo de aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a sus concentraciones iniciales, y en las **Figs. 4.III.35-41** se puede observar la comparación entre el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales, para la membrana AK.

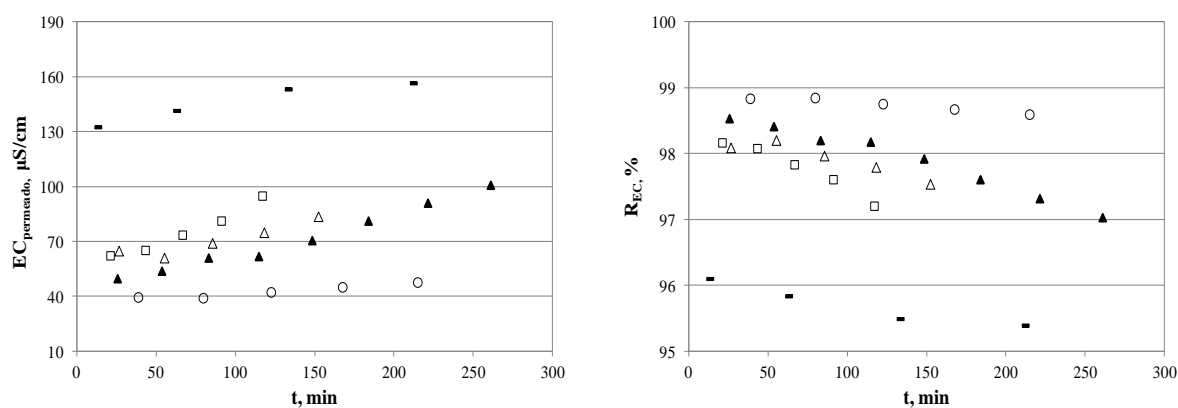


Fig. 4.III.11. Influencia de los parámetros de operación en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación, $\blacktriangle = 22$ °C, 8 bar, 2,55 m/s (D_1 , $\mu_0 = 3,40$ mS/cm); $\blacksquare = 22$ °C, 5 bar, 2,55 m/s (D_2 , $\mu_0 = 3,45$ mS/cm); $\circ = 15$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_3 , $\mu_0 = 2,25$ mS/cm); $\triangle = 22$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_4 , $\mu_0 = 3,38$ mS/cm); $\square = 30$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_5 , $\mu_0 = 3,58$ mS/cm). Membrana AK.

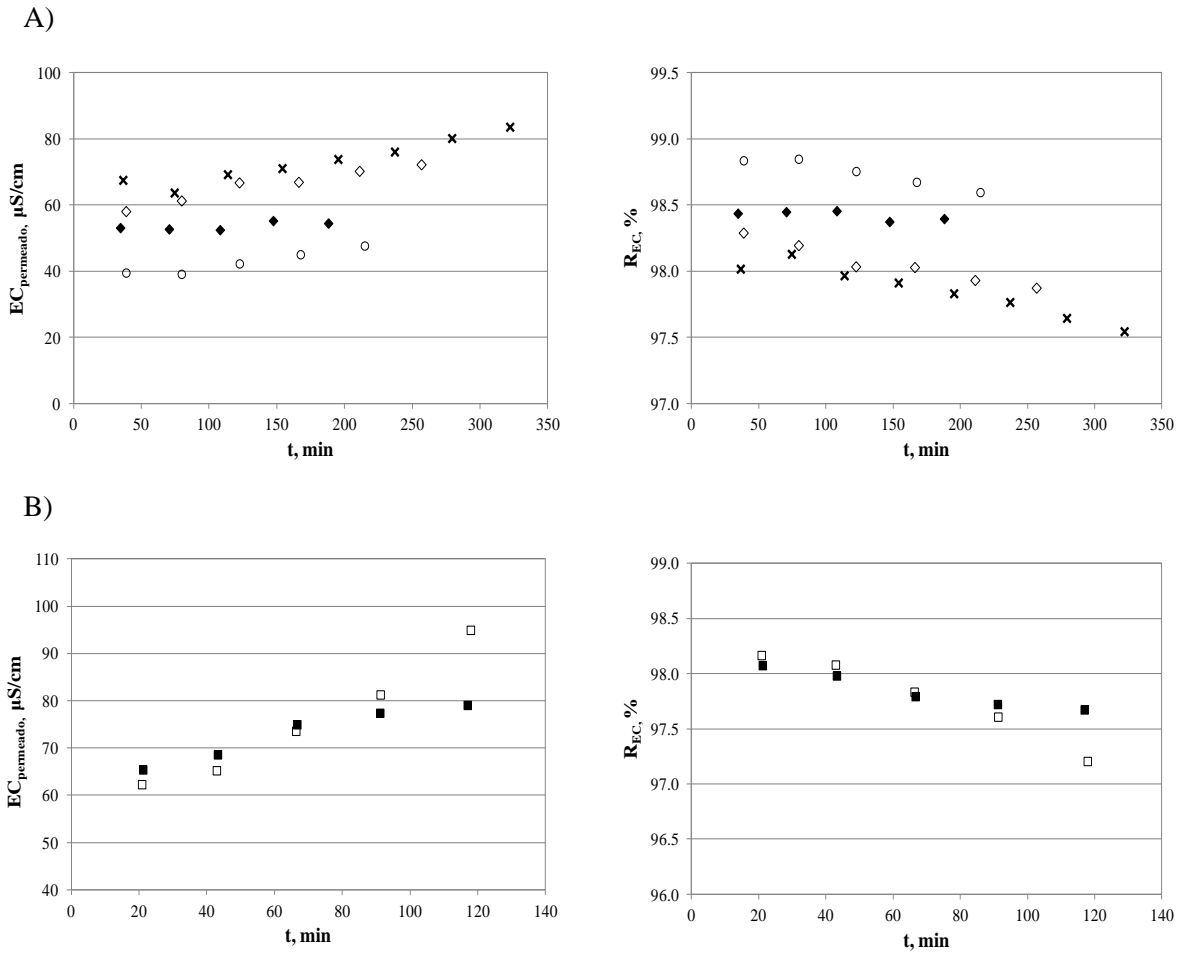


Fig. 4.III.12. Influencia en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %), 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado (D_3 , $\mu_0 = 2,25$ mS/cm); \blacklozenge = 10% rec. perm. (D_7 , $\mu_0 = 2,58$ mS/cm); \diamond = 20% rec. perm. (D_8 , $\mu_0 = 2,58$ mS/cm); x = 30% rec. perm. (D_9 , $\mu_0 = 2,58$ mS/cm) (panel A); ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación, 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s: \square = 0% rec. perm. (D_5 , $\mu_0 = 3,58$ mS/cm); \blacksquare = 20% rec. perm. (D_6 , $\mu_0 = 2,24$ mS/cm) (panel B). Membrana AK.

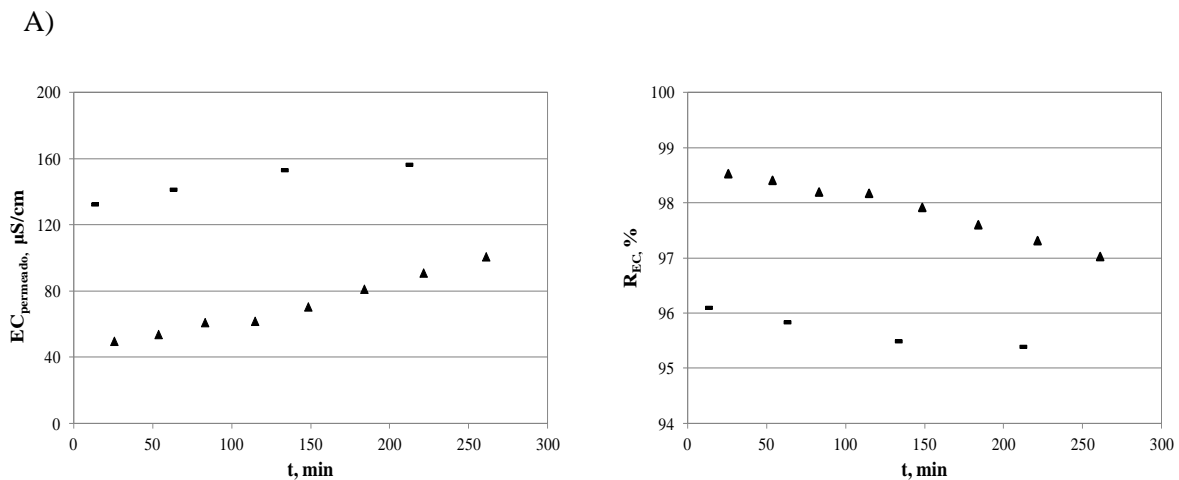


Fig. 4.III.13. Influencia de la presión operativa (5 - 8 bar) en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación, 0% recirc. permeado, 22 °C, 2,55 m/s: \blacktriangle = 8 bar (D_1 , $\mu_0 = 3,40$ mS/cm); \blacksquare = 5 bar (D_2 , $\mu_0 = 3,45$ mS/cm). Membrana AK.

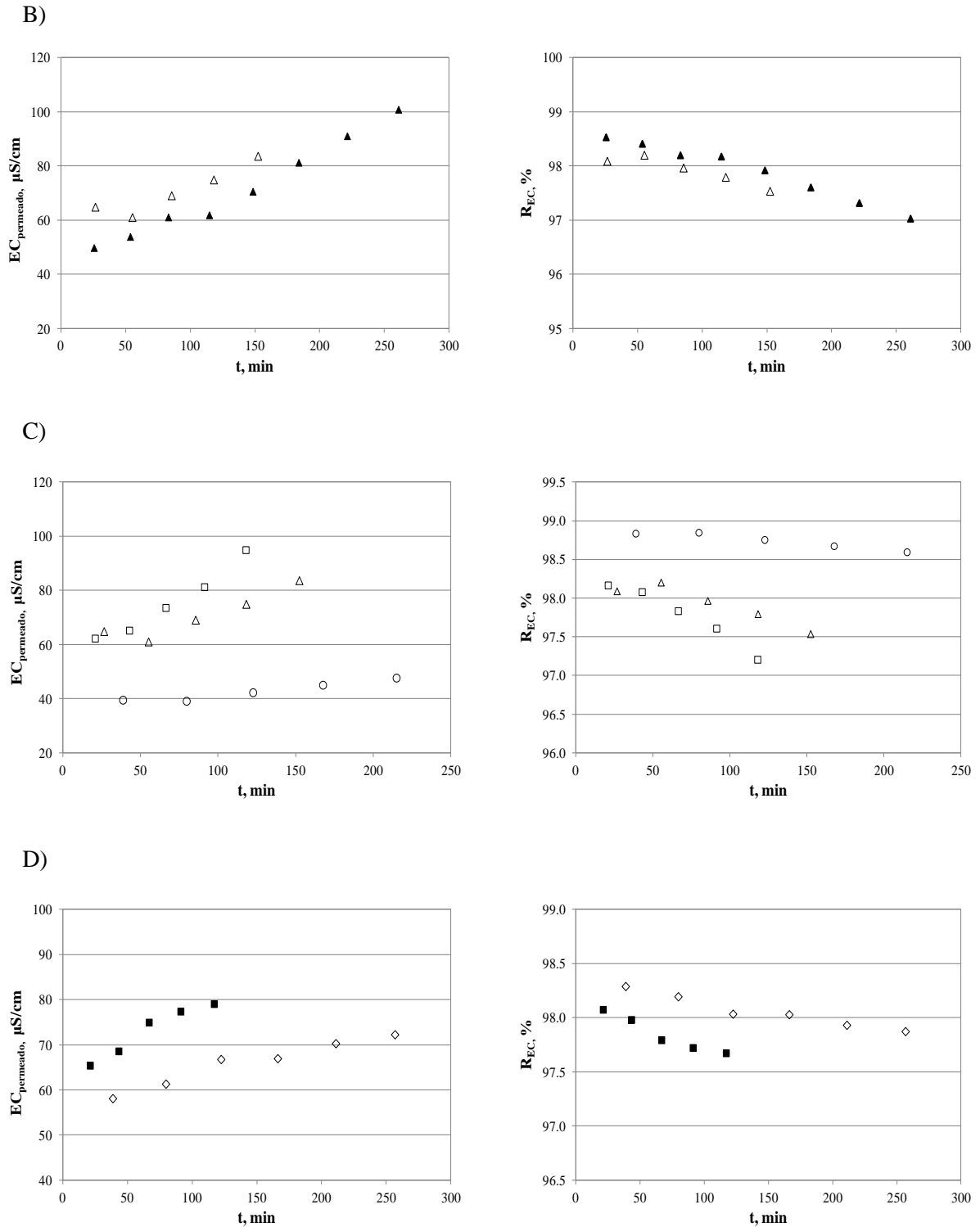


Fig. 4.III.13 (continuación). Influencia en la evolución de la electroconductividad ($\mu = EC$) del permeado (panel A) y del rechazo de conductividad (R_{EC}) durante el tiempo de operación, 0% recirc. permeado de: presión operativa (5 - 8 bar), 22 °C, 2,55 m/s: \blacktriangle = 8 bar (D_1 , $\mu_0 = 3,40$ mS/cm); \blacksquare = 5 bar (D_2 , $\mu_0 = 3,45$ mS/cm) (panel A); velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{Reynolds} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), 22 °C, 8 bar: \blacktriangle = 2,55 m/s (D_1 , $\mu_0 = 3,40$ mS/cm); \triangle = 5,09 m/s (D_4 , $\mu_0 = 3,38$ mS/cm) (panel B); temperatura (15 - 30 °C) sin ratio de recirculación de permeado (0%), 0% recirc. permeado, 8 bar, 5,09 m/s: \circ = 15 °C (D_3 , $\mu_0 = 2,25$ mS/cm); \triangle = 22 °C (D_4 , $\mu_0 = 3,38$ mS/cm); \square = 30 °C (D_5 , $\mu_0 = 3,58$ mS/cm) temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%): \diamond = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm. (D_8 , $\mu_0 = 2,58$ mS/cm); \blacksquare = 30 °C, 25 bar, 6 L/min, 20% rec. perm. (D_6 , $\mu_0 = 2,24$ mS/cm). Membrana AK.

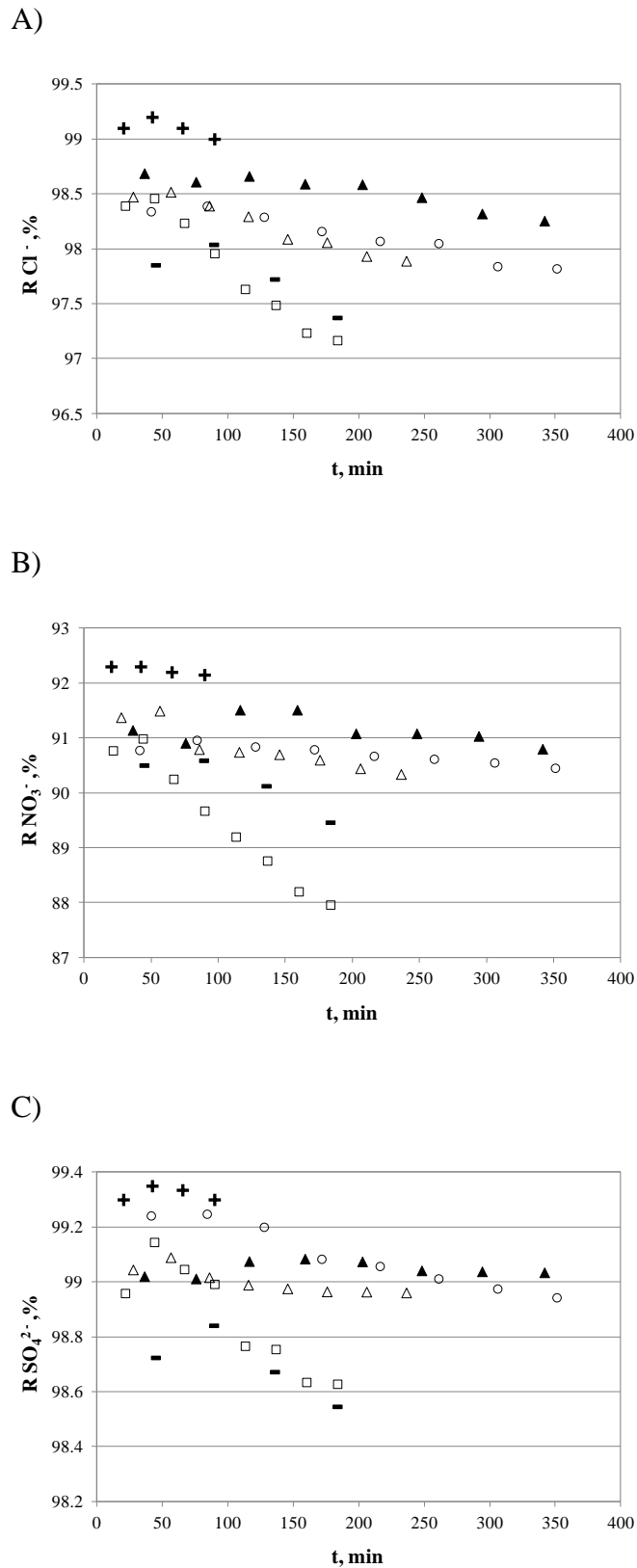
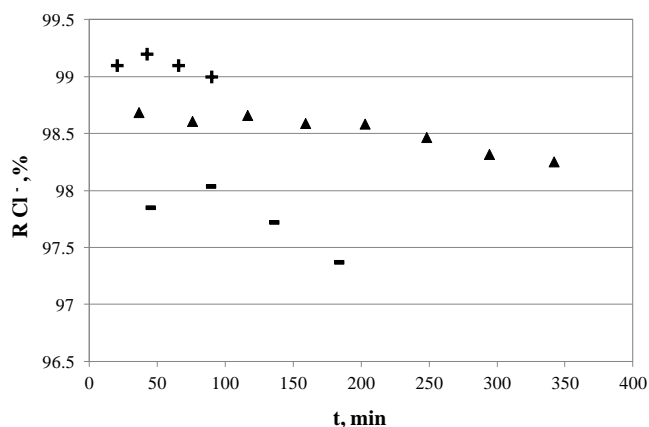
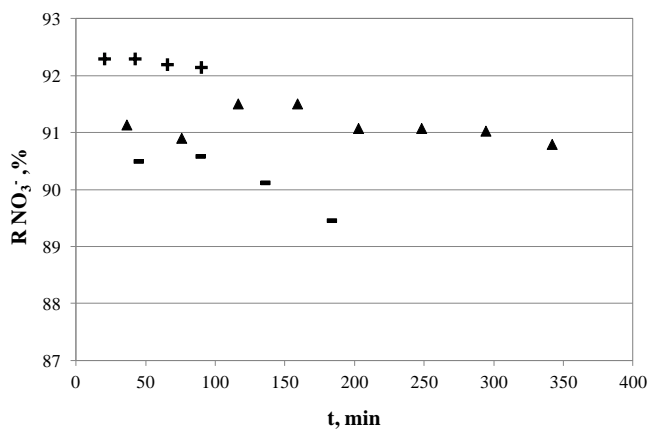


Fig. III.14. Influencia de los parámetros de operación en el rechazo de aniones mono y divalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B), sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Membrana SC.

A)



B)



C)

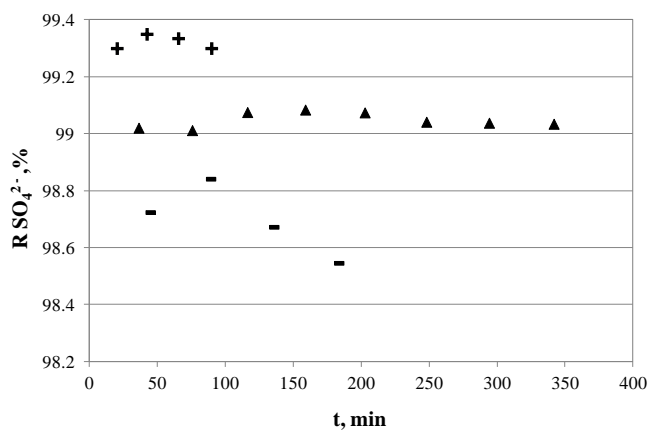


Fig. 4.III.15. Influencia de presión operativa (15 - 35 bar) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D₁); ▲ = 25 bar (D₂); - = 15 bar, (D₃). Membrana SC.

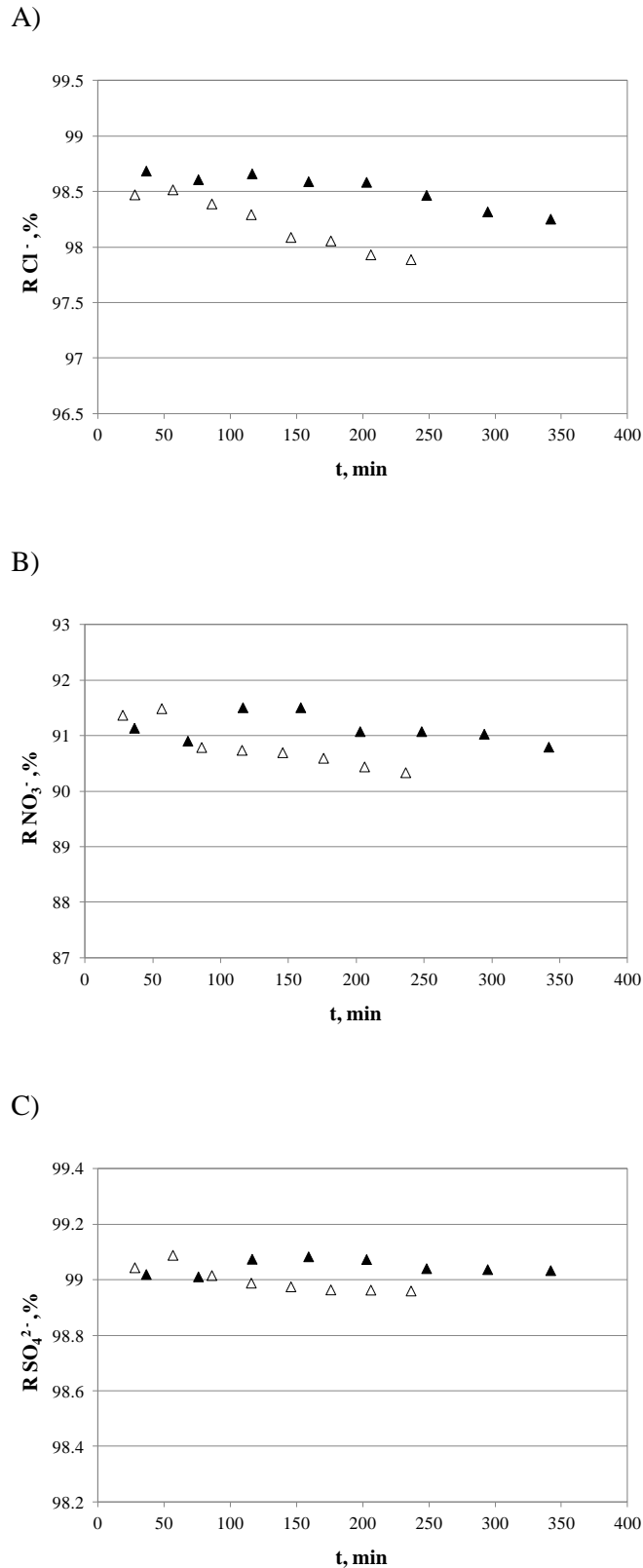
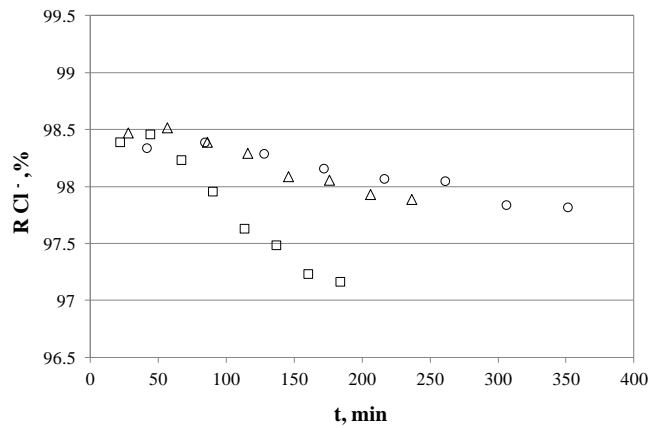
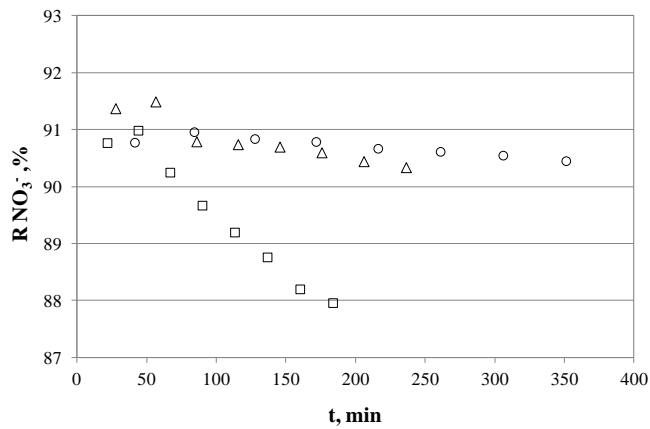


Fig. 4.III.16. Influencia de velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{Reynolds} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 22 °C, 25 bar: ▲ = 2,55 m/s (D_2); △ = 5,09 m/s (D_5). Membrana SC.

A)



B)



C)

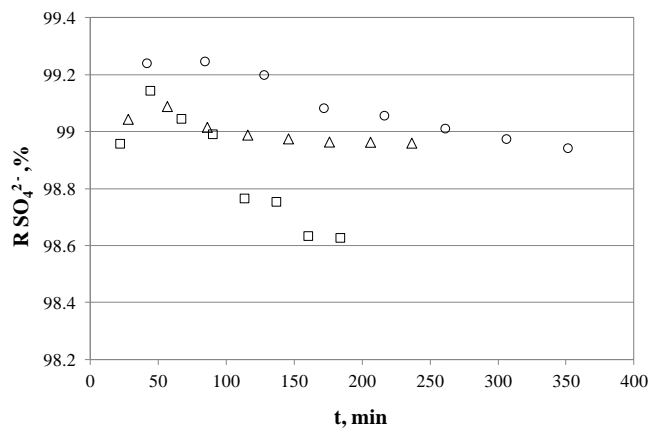


Fig. 4.III.17. Influencia de la temperatura de operación (15 - 30 °C) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, sin recirculación de permeado: o = 15 °C, (D₄); Δ = 22 °C (D₅); □ = 30 °C (D₆). Membrana SC.

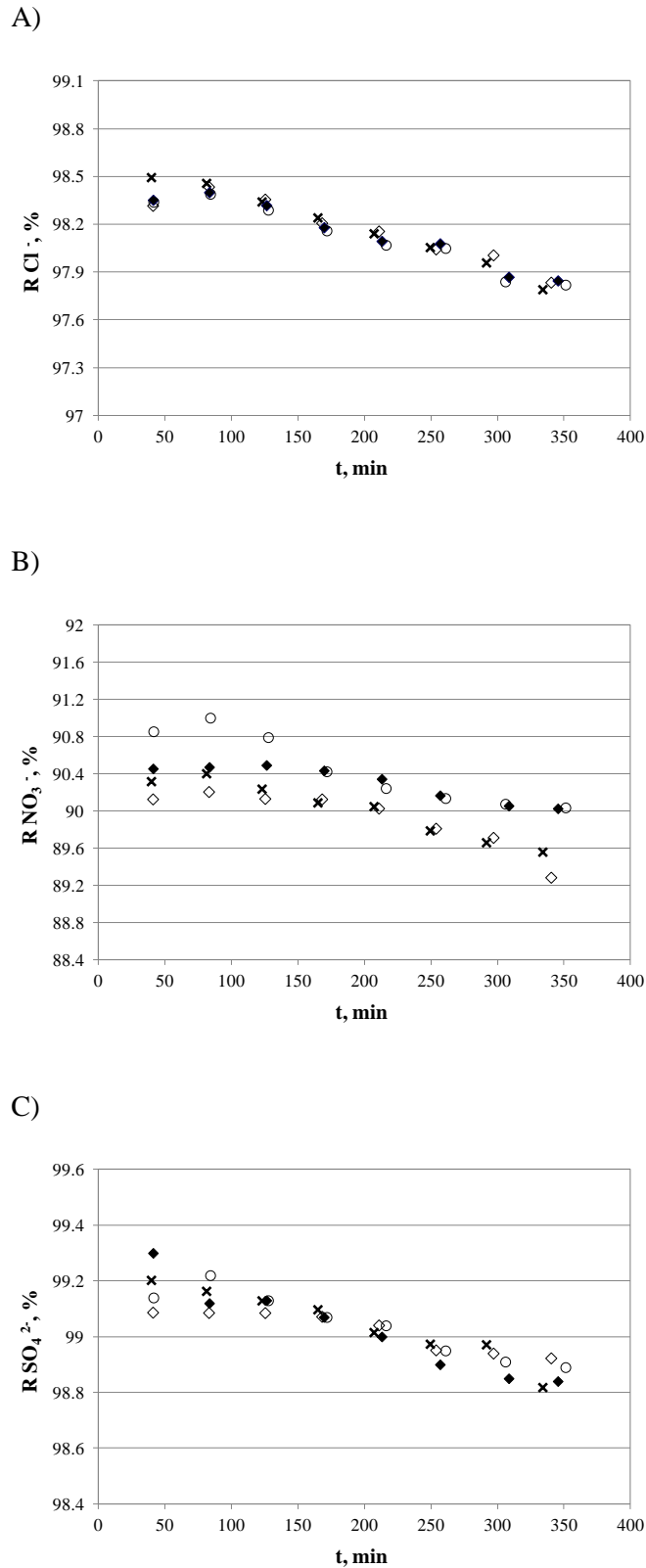
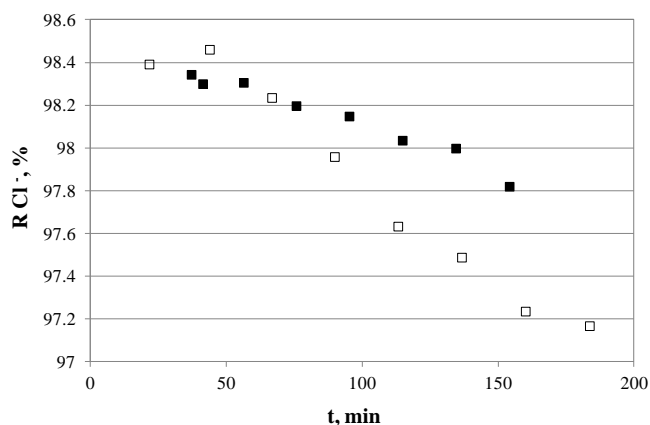
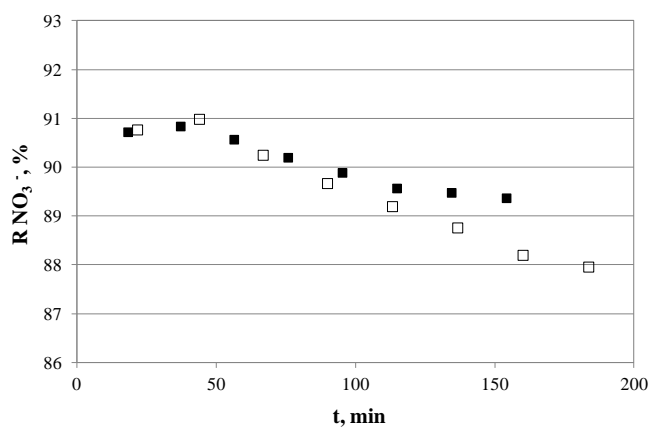


Fig. 4.III.18. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado (D₄); ♦ = 10% rec. perm. (D₈); ◇ = 20% rec. perm. (D₉); x = 30% rec. perm. (D₁₀). Membrana SC.

A)



B)



C)

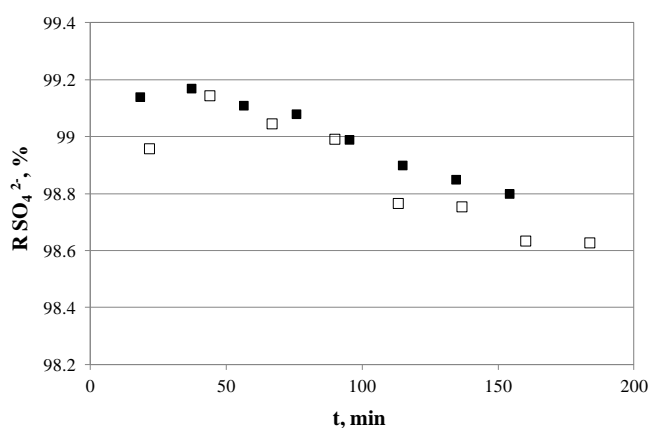
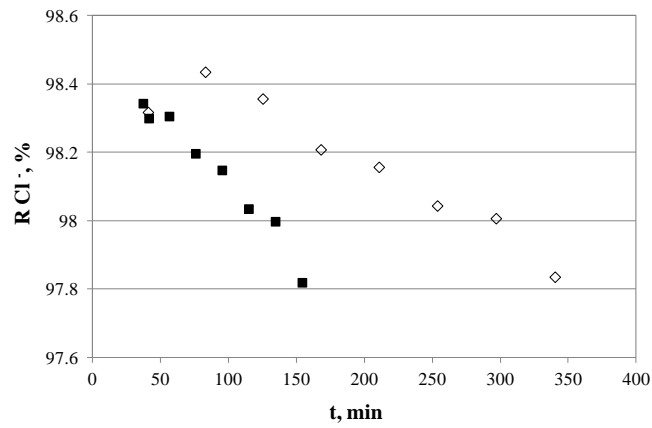
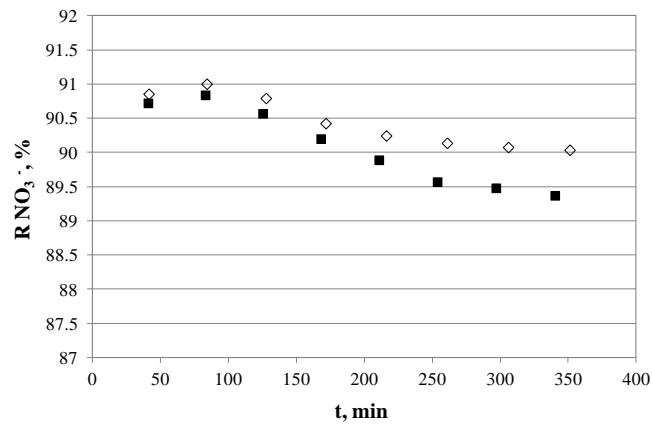


Fig. 4.III.19. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: □ = 0% rec. perm. (D₆); ■ = 20% rec. perm. (D₇). Membrana SC.

A)



B)



C)

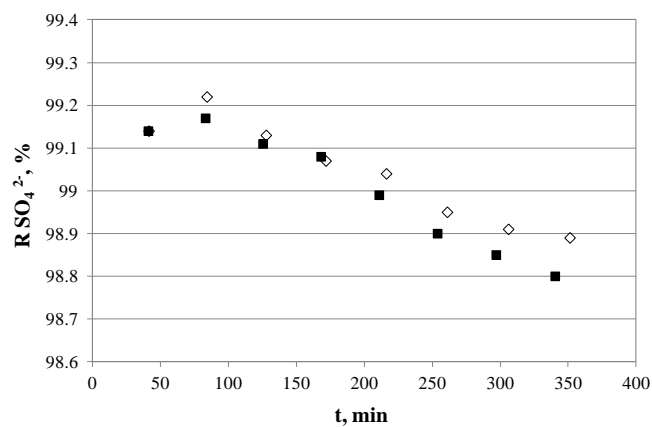
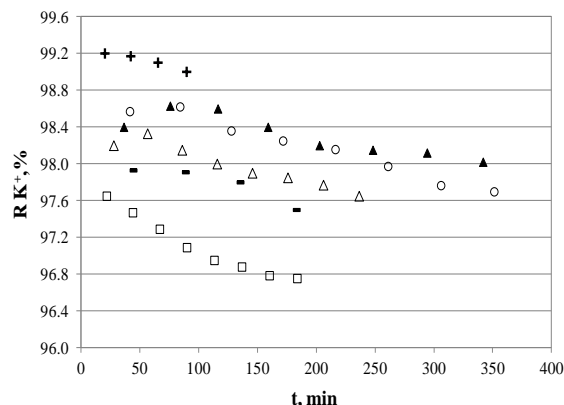
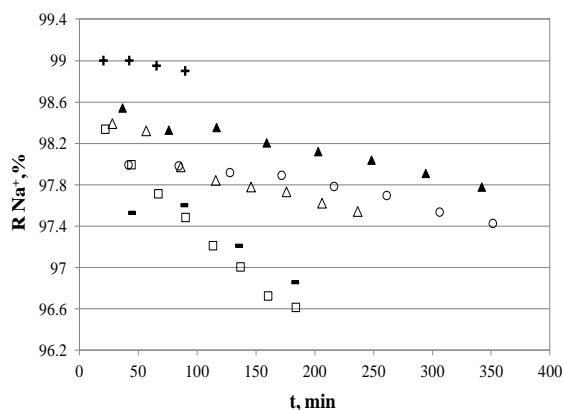


Fig. 4.III.20. Influencia de la temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las respectivas concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm.: $\diamond = 15$ °C (D₉); $\blacksquare = 30$ °C (D₇). Membrana SC.

A)



B)

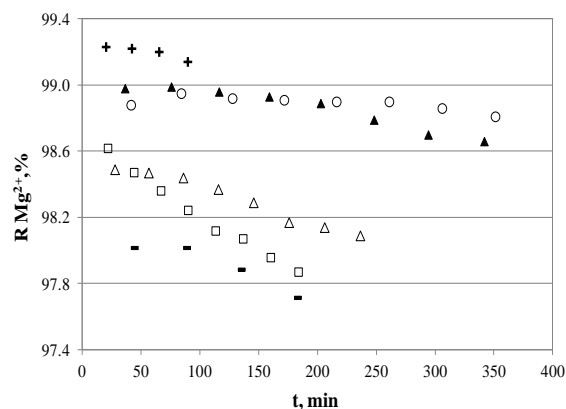
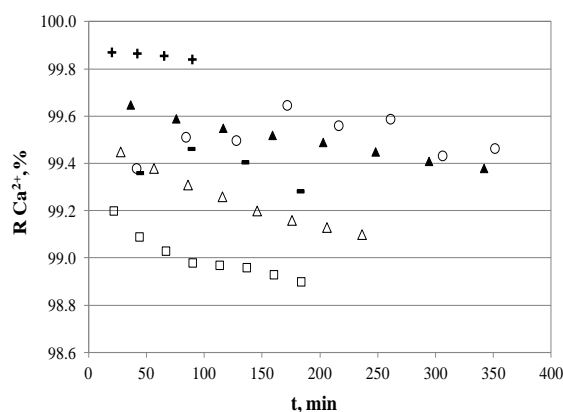


Fig. 4.III.21. Influencia de los parámetros de operación en el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A), magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 691,9$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 31,6$ mg/L) durante el tiempo de operación, + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Membrana SC.

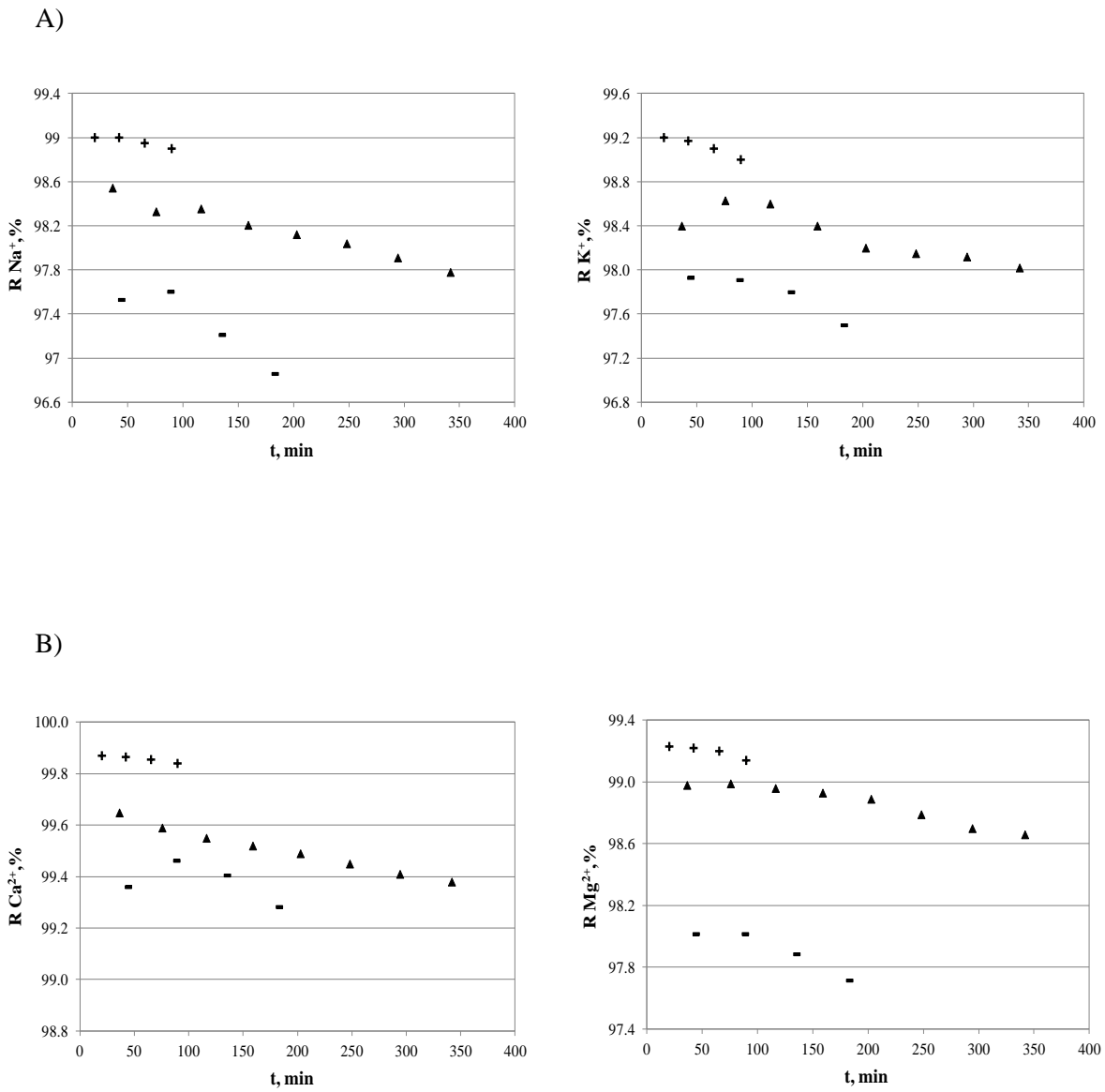
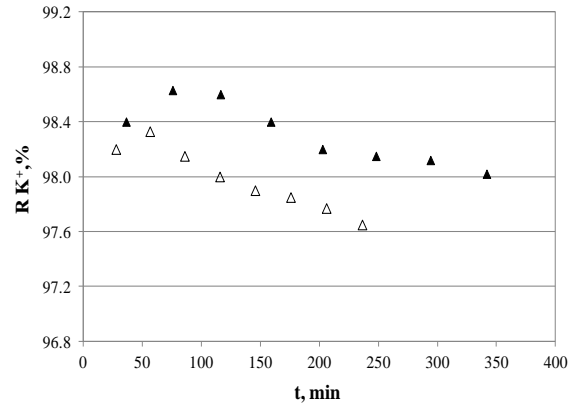
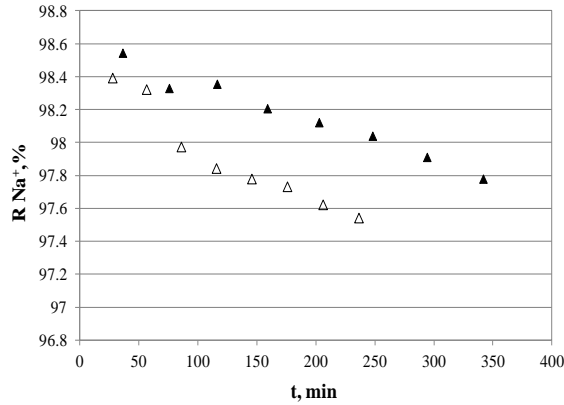


Fig. 4.III.22. Influencia de presión operativa (15 - 35 bar) en el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A), magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 691,9$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 31,6$ mg/L) durante el tiempo de operación, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D₁); ▲ = 25 bar (D₂); - = 15 bar, (D₃). Membrana SC.

A)



B)

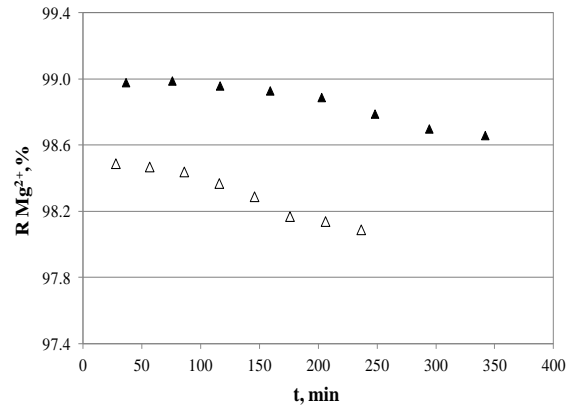
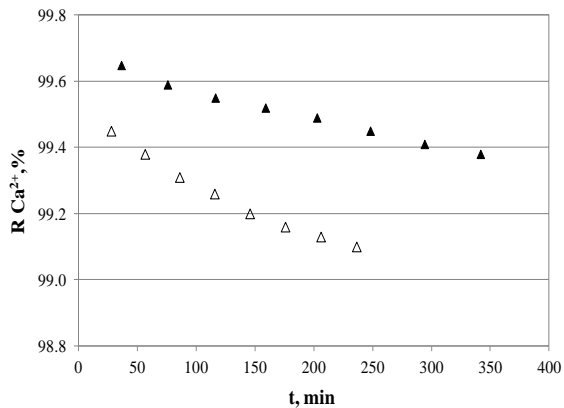
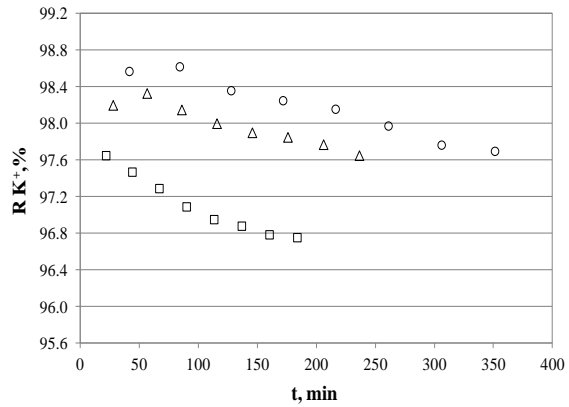
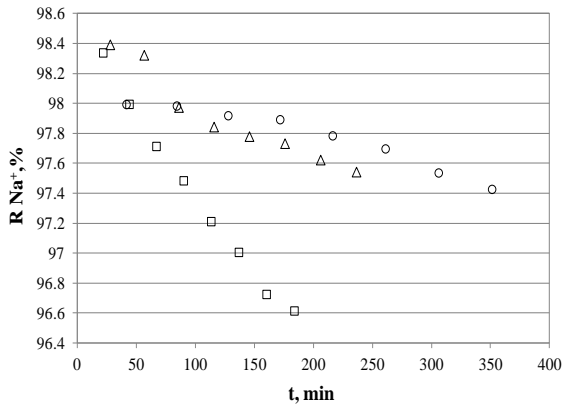


Fig. 4.III.23. Influencia de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{\text{Reynolds}} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) en el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A), magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[\text{Na}^+]_0 = 691,9 \text{ mg/L}$; $[\text{K}^+]_0 = 86,7 \text{ mg/L}$; $[\text{Ca}^{2+}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$; $[\text{Mg}^{2+}]_0 = 31,6 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D_1); ▲ = 25 bar (D_2); - = 15 bar, (D_3). Membrana SC.

A)



B)

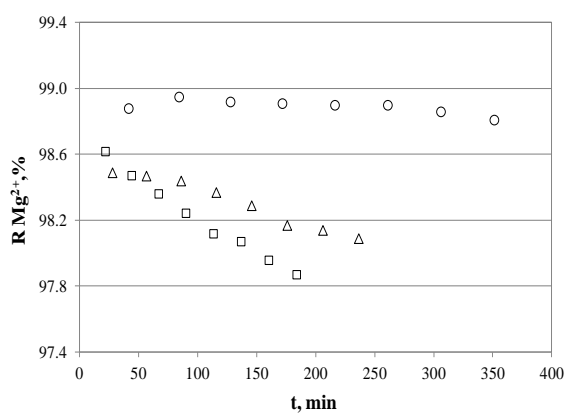
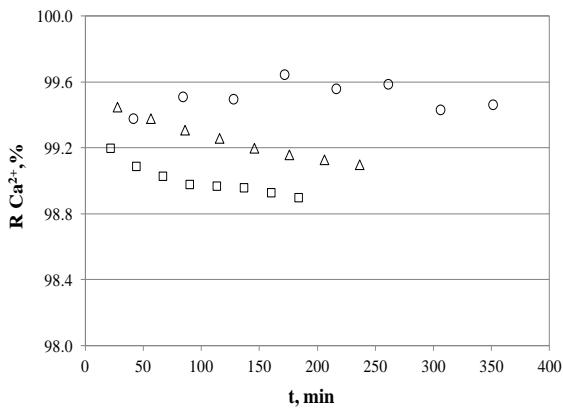


Fig. 4.III.24. Influencia de la temperatura de operación (15 - 30 °C) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 695,5$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, sin recirculación de permeado: o = 15 °C, (D₄); Δ = 22 °C (D₅); □ = 30 °C (D₆). Membrana SC.

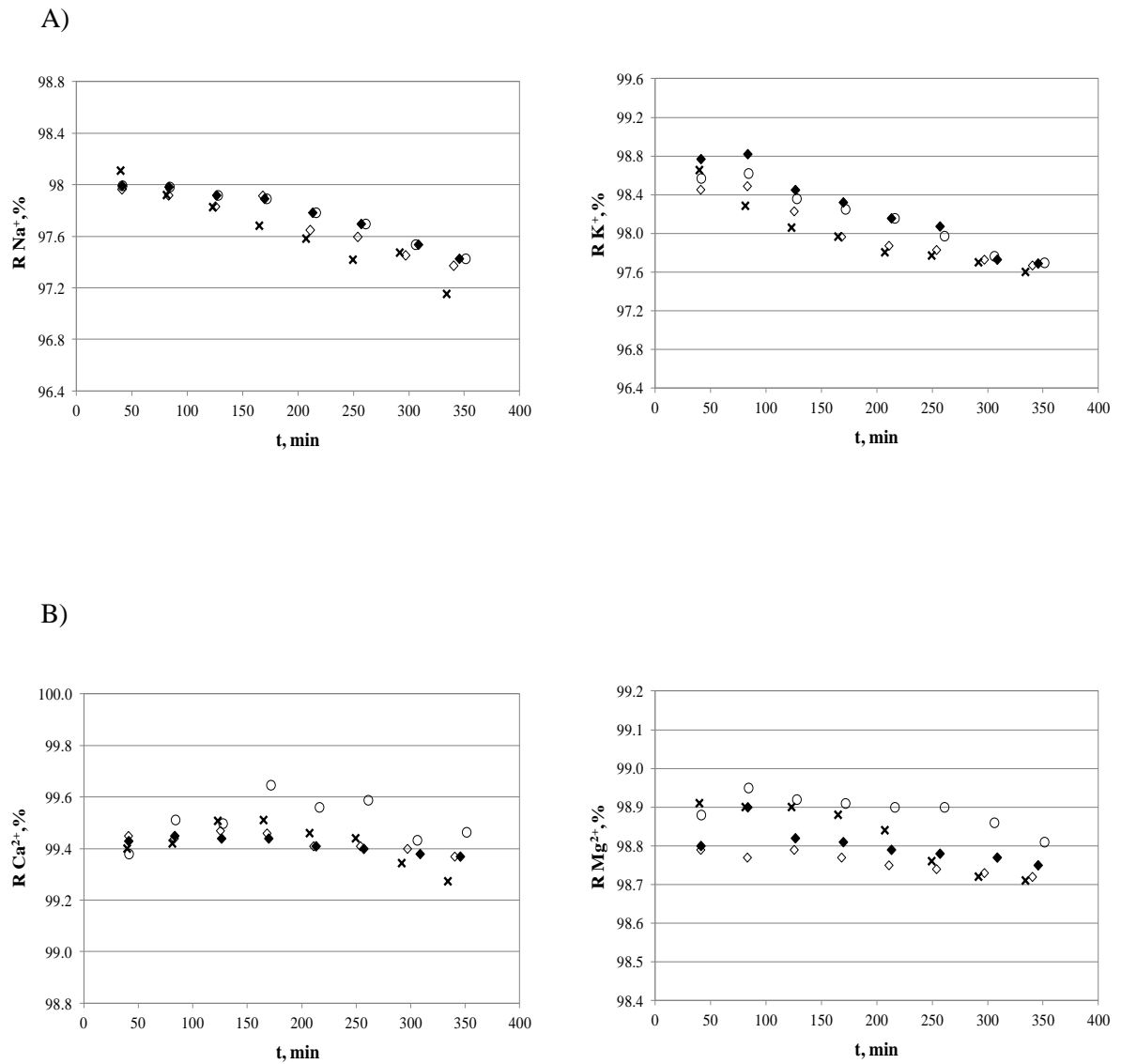
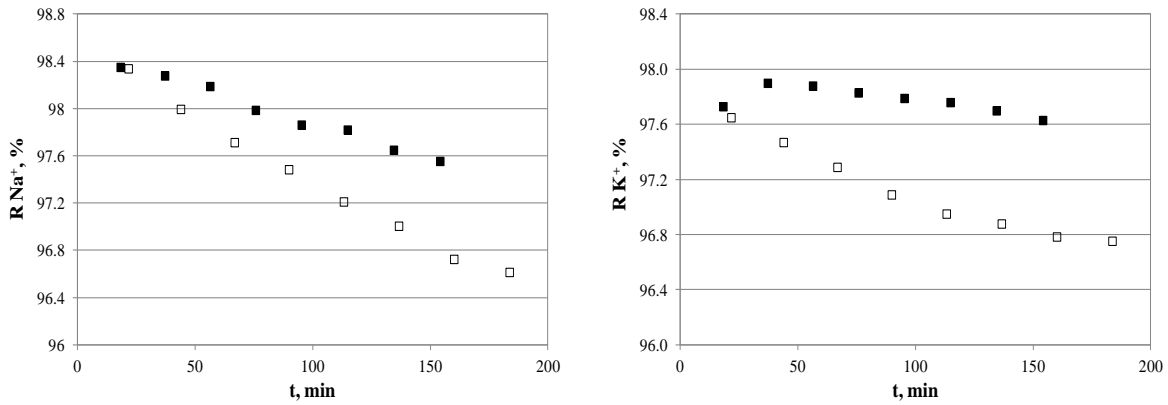


Fig. 4.III.25. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 662,3 \text{ mg/L}$; $[K^+]_0 = 86,7 \text{ mg/L}$; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$; $[Mg^{2+}]_0 = 30,8 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado (D_4); \blacklozenge = 10% rec. perm. (D_8); \diamond = 20% rec. perm. (D_9); \times = 30% rec. perm. (D_{10}). Membrana SC.

A)



B)

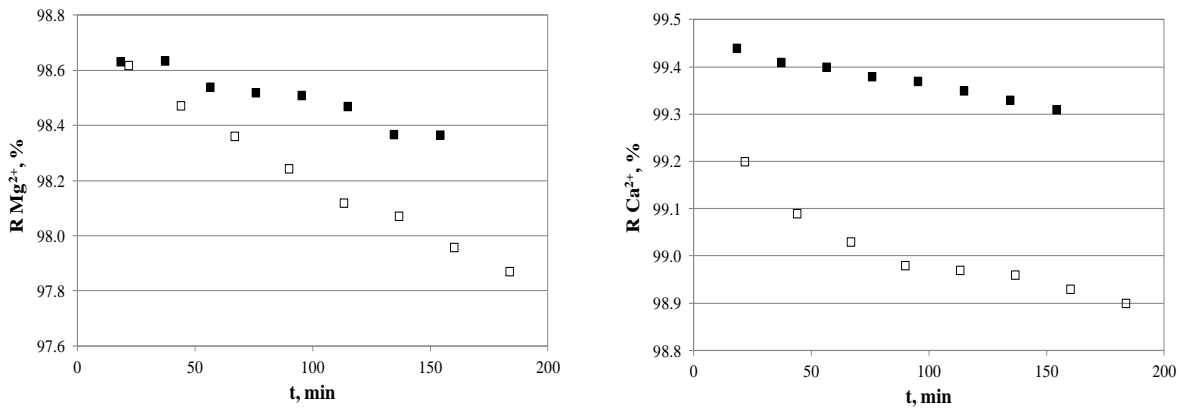
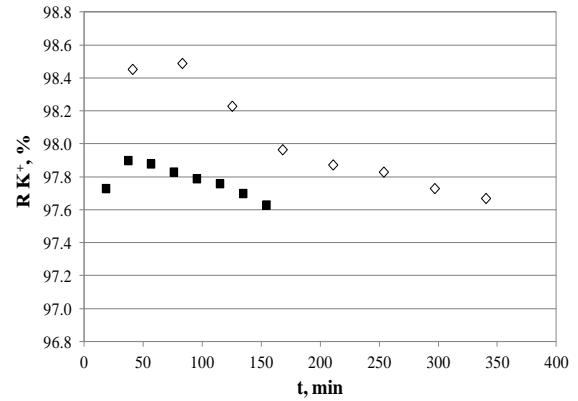
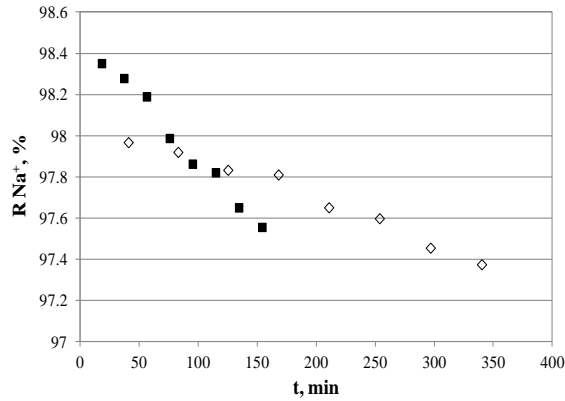


Fig. 4.III.26. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 718,6$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: □ = 0% rec. perm. (D₆); ■ = 20% rec. perm. (D₇). Membrana SC.

A)



B)

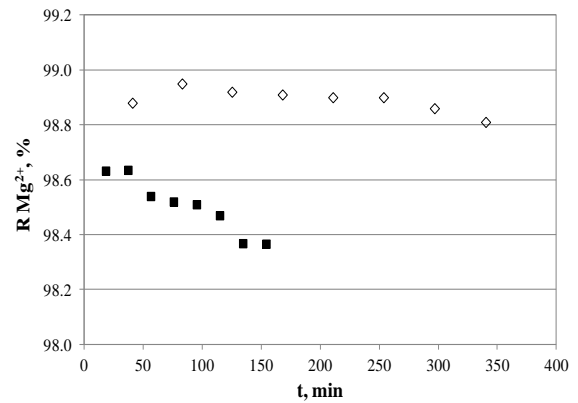
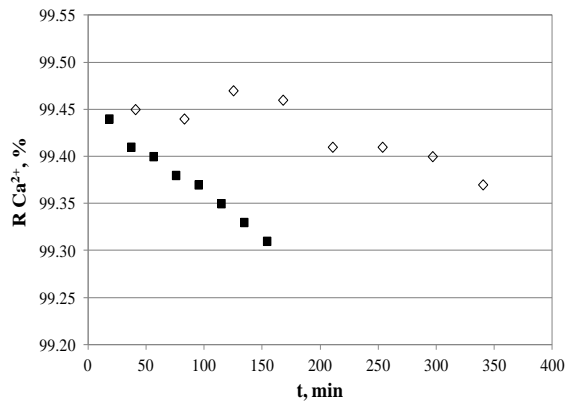


Fig. 4.III.27. Influencia de la temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) -referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 718,6$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm.: ◇ = 15 °C (D₉); ■ = 30 °C (D₇). Membrana SC.

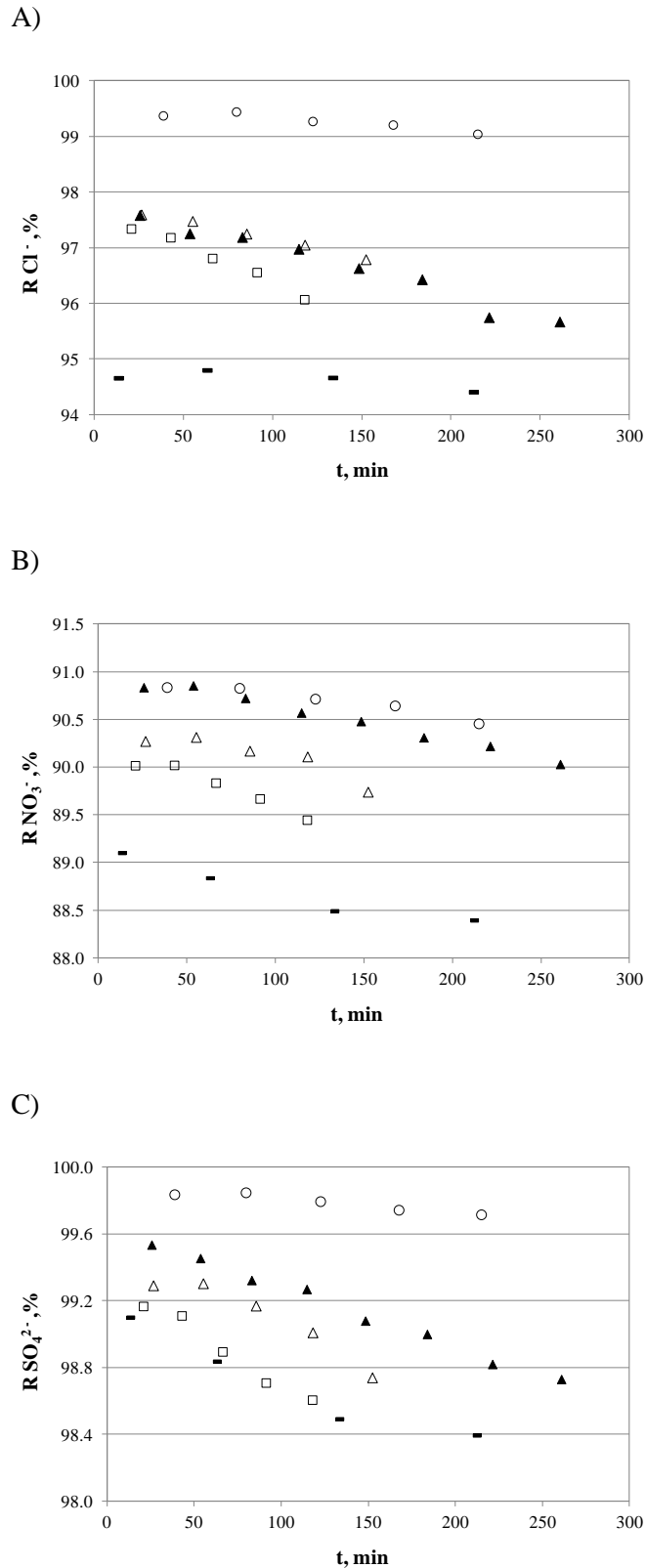
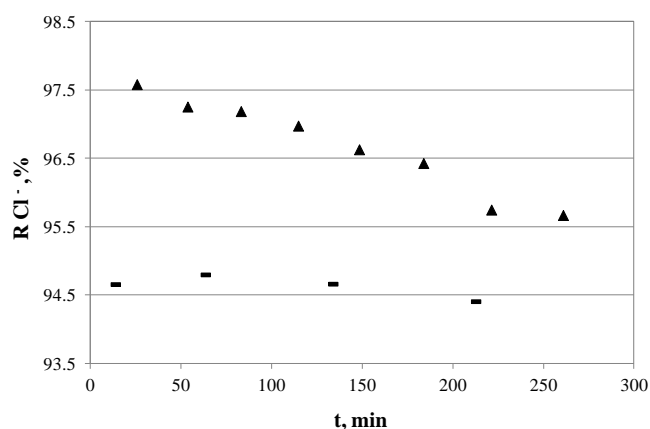
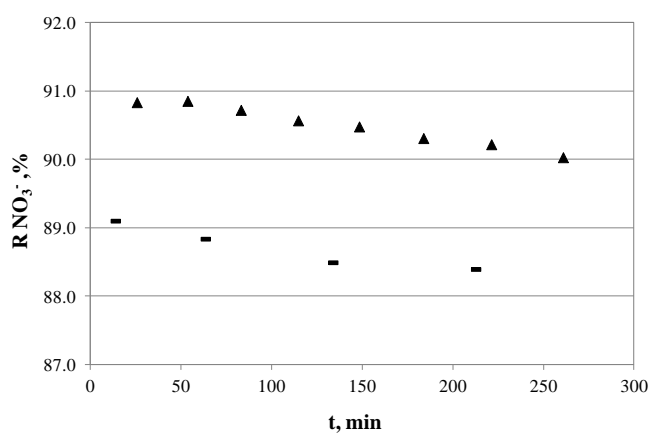


Fig. 4.III.28. Influencia de los parámetros de operación en el rechazo de aniones mono y divalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B), sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1056,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, $\blacktriangle = 22$ °C, 8 bar, 2,55 m/s (D_1); $\blacksquare = 22$ °C, 5 bar, 2,55 m/s (D_2); $\circ = 15$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_3); $\triangle = 22$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_4); $\square = 30$ °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_5). Membrana AK.

A)



B)



C)

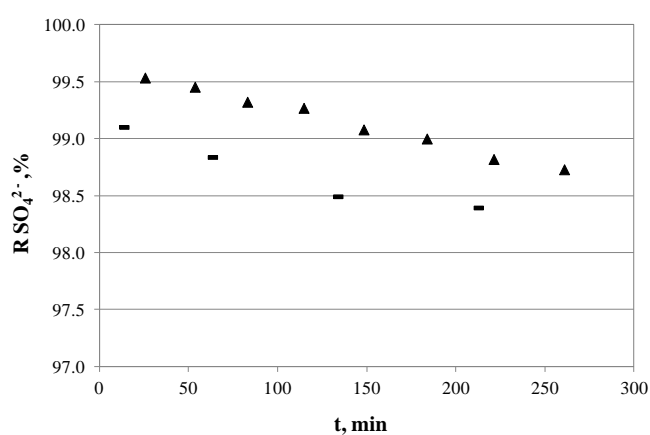


Fig. 4.III.29. Influencia de presión operativa (15 - 35 bar) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1056,4 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 22 °C, 2,55 m/s: ▲ = 8 bar (D₁); ■ = 5 bar, (D₂). Membrana AK.

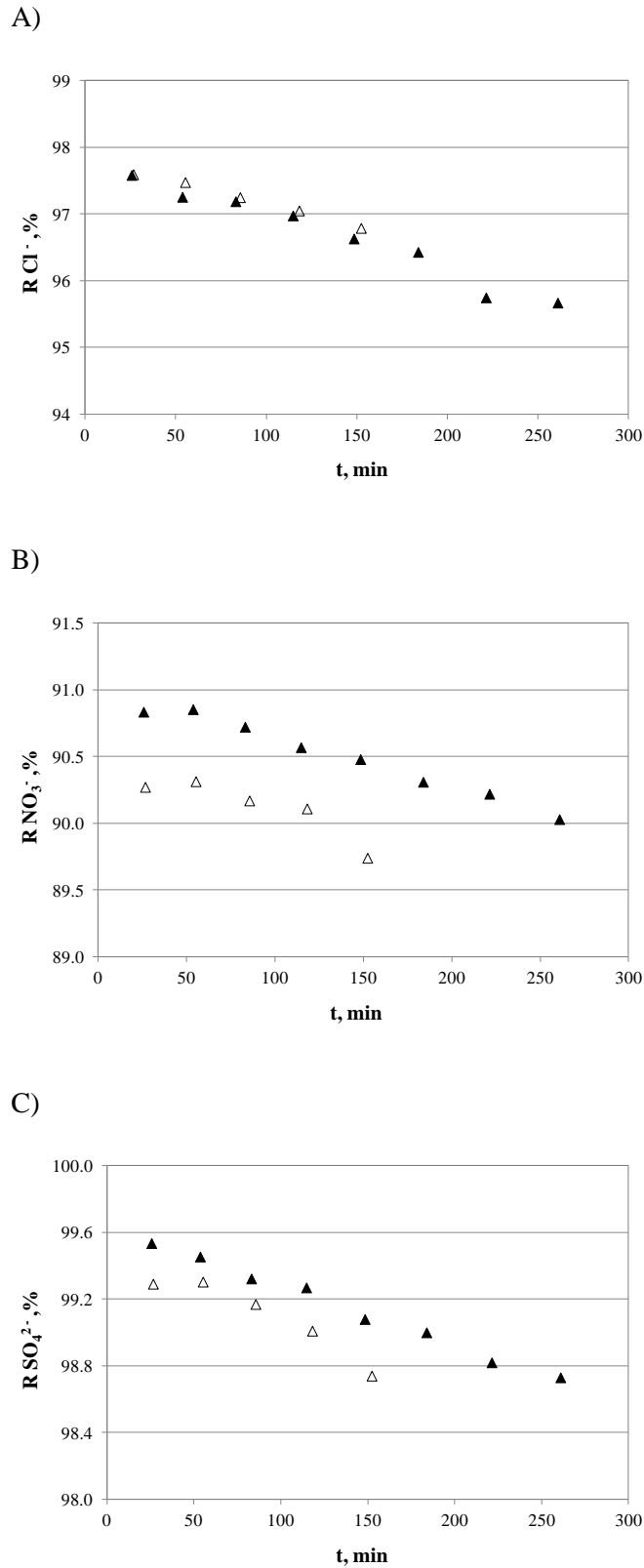
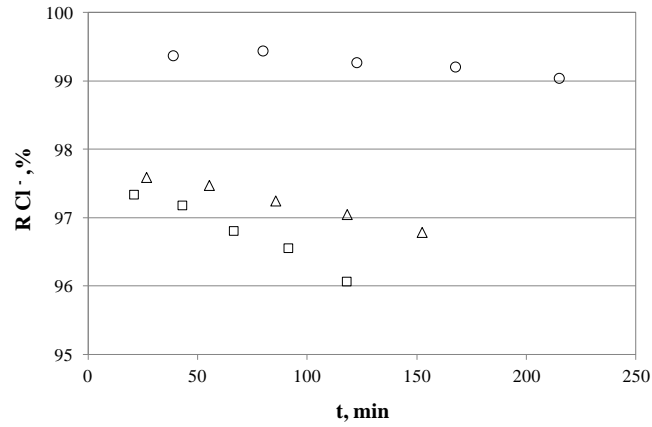
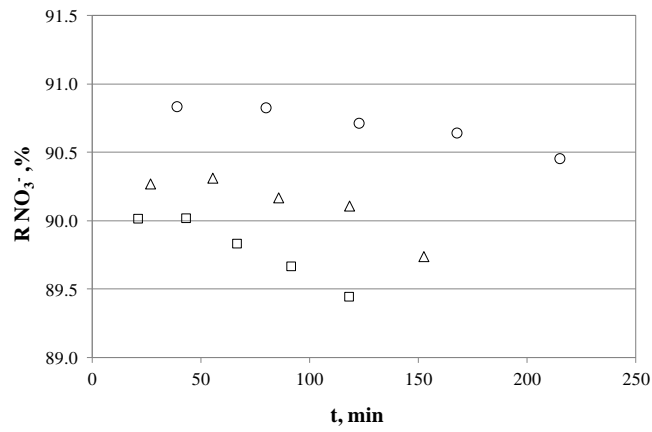


Fig. 4.III.30. Influencia de velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{\text{Reynolds}} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[\text{Cl}^-]_0 = 1056,4 \text{ mg/L}$; $[\text{NO}_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 22 °C, 8 bar: ▲ = 2,55 m/s (D₁); △ = 5,09 m/s (D₄). Membrana AK.

A)



B)



C)

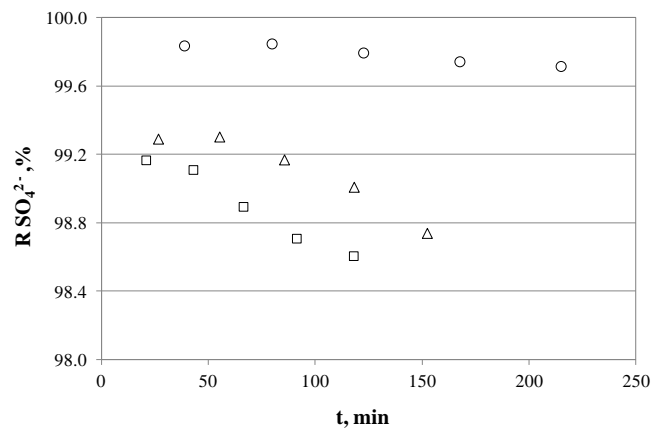


Fig. 4.III.31. Influencia de la temperatura de operación (15 - 30 °C) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1189,3 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 8 bar, 5,09 m/s, sin recirculación de permeado: o = 15 °C, (D₄); Δ = 22 °C (D₅); □ = 30 °C (D₆). Membrana AK.

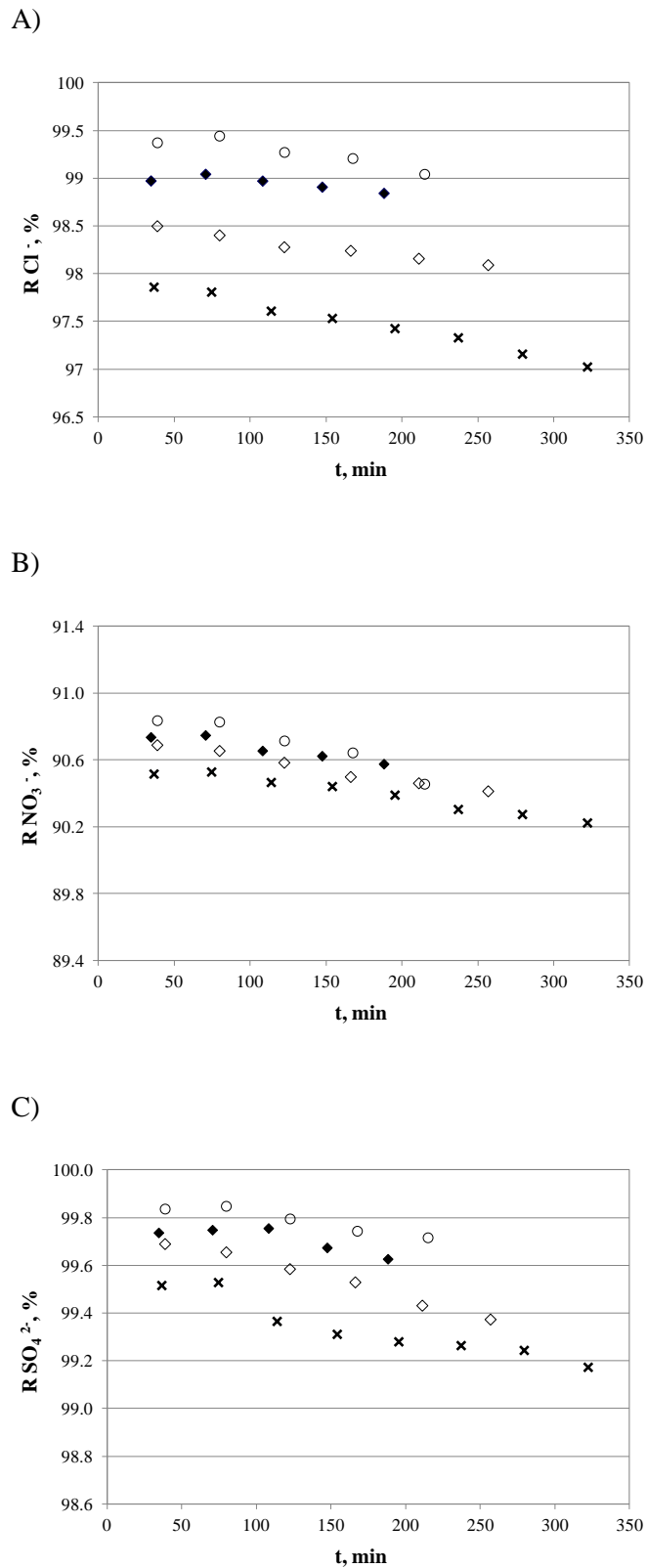


Fig. 4.III.32. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 901,8 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-]_0 = 8,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3 \text{ mg/L}$) durante el tiempo de operación, 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado (D₃); ◆ = 10% rec. perm. (D₇); ◇ = 20% rec. perm. (D₈); x = 30% rec. perm. (D₉). Membrana AK.

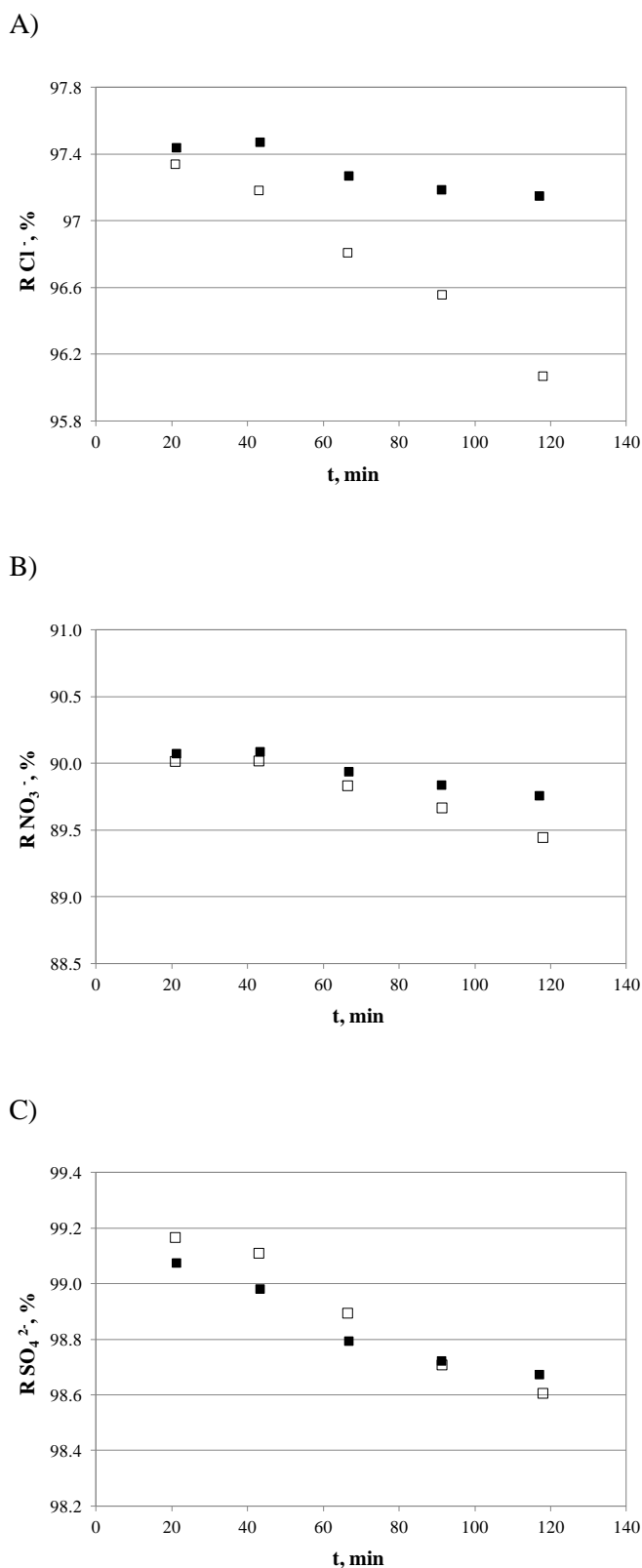


Fig. 4.III.33. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1189,3$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s: □ = 0% rec. perm. (D₅); ■ = 20% rec. perm. (D₆). Membrana AK.

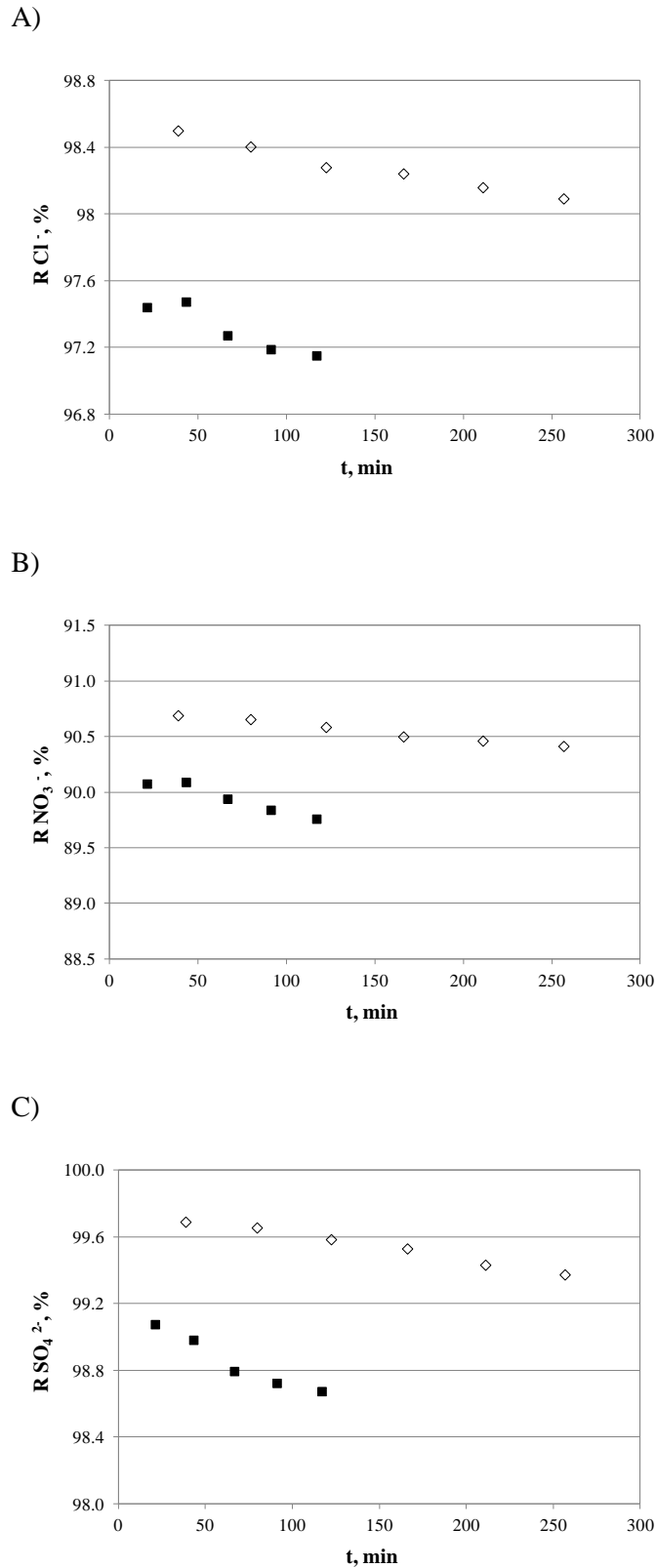
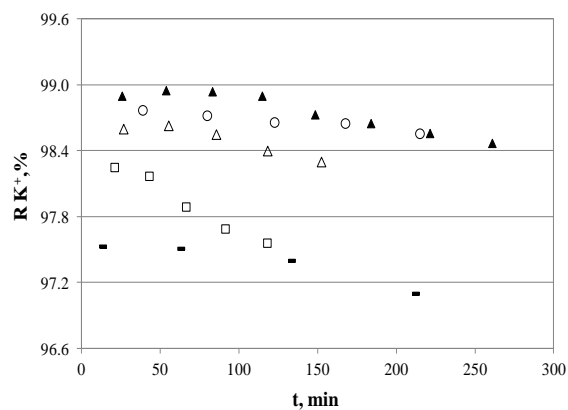
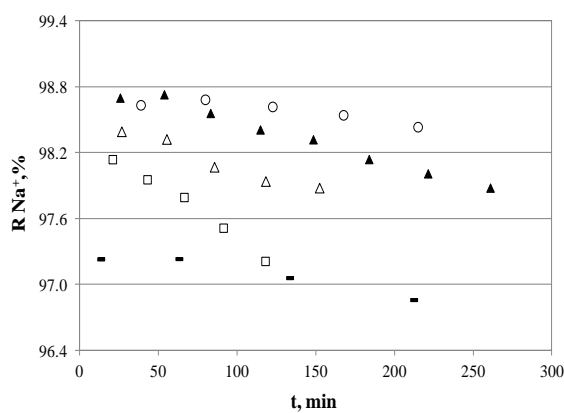


Fig. 4.III.34. Influencia de la temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%) en el rechazo de los aniones monovalentes - cloruro (panel A), nitrato (panel B) - y divalentes - sulfato (panel C) - referido a las respectivas concentraciones iniciales ($[Cl^-]_0 = 1038,4$ mg/L; $[NO_3^-]_0 = 8,5$ mg/L; $[SO_4^{2-}]_0 = 139,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 8 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm.: $\diamond = 15$ °C (D_8); $\blacksquare = 30$ °C (D_6). Membrana AK.

A)



B)

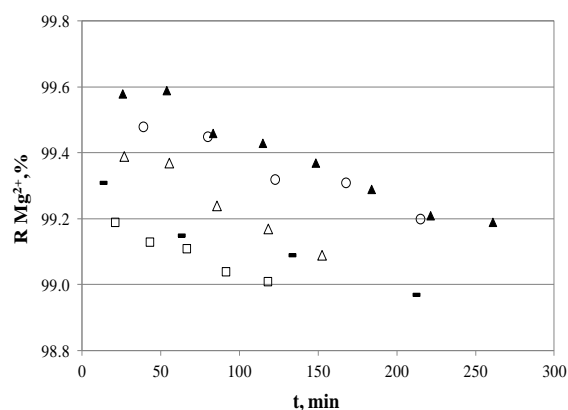
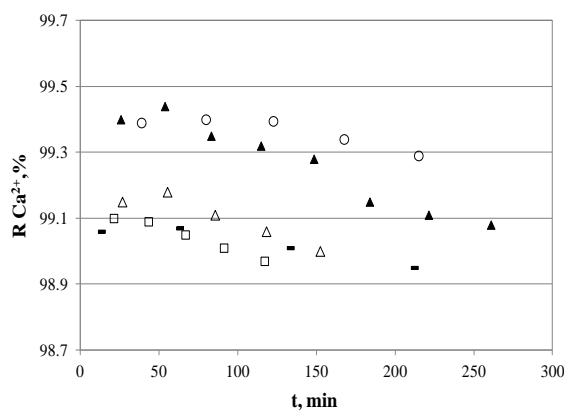
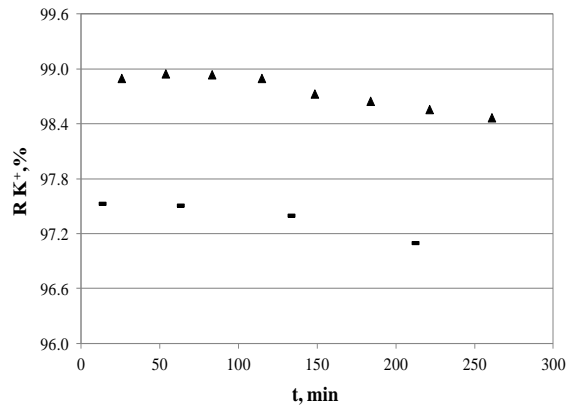
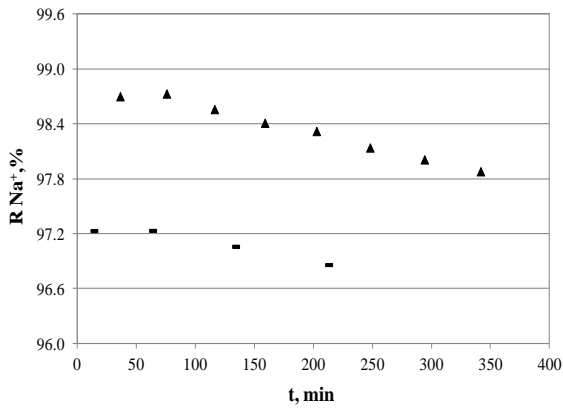


Fig.3. III.35. Influencia de los parámetros de operación en el rechazo de cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A), magnesio (panel B) referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 691,9$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 31,6$ mg/L) durante el tiempo de operación, + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Membrana AK.

A)



B)

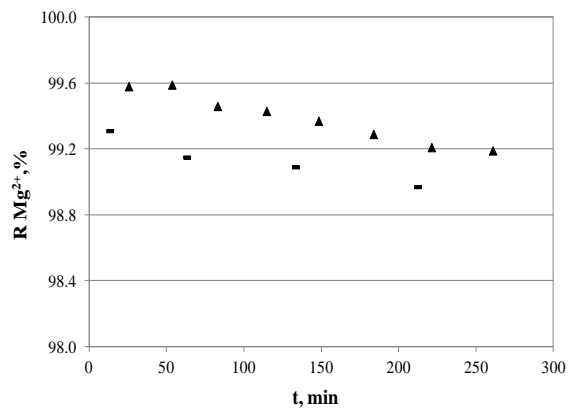
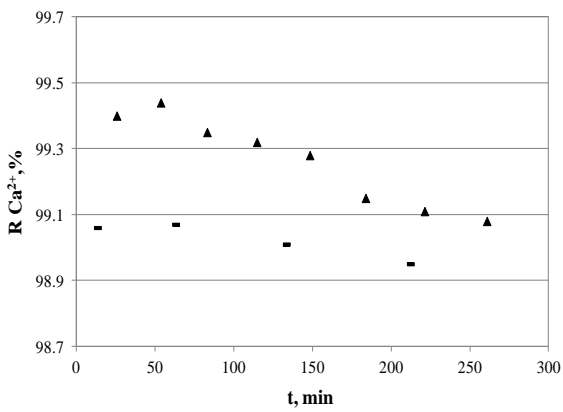
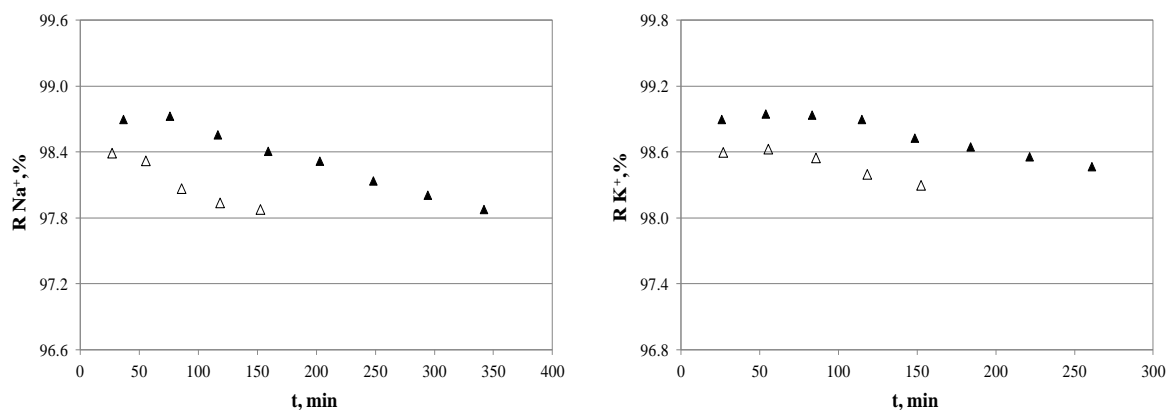


Fig. 4.III.36. Influencia de presión operativa (15 - 35 bar) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 691,9$ mg/L; $[K^+]_0 = 81,5$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 31,6$ mg/L) durante el tiempo de operación, 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D_1); ▲ = 25 bar (D_2); ■ = 15 bar, (D_3). Membrana AK.

A)



B)

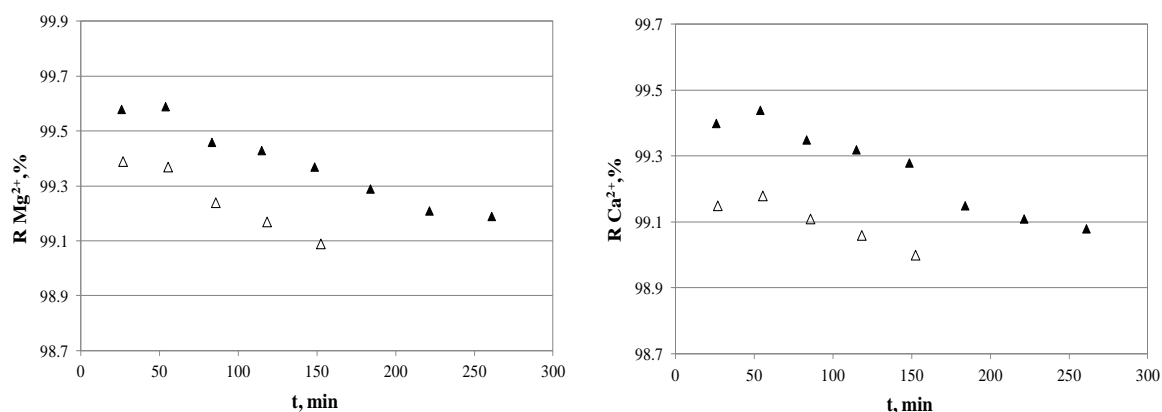
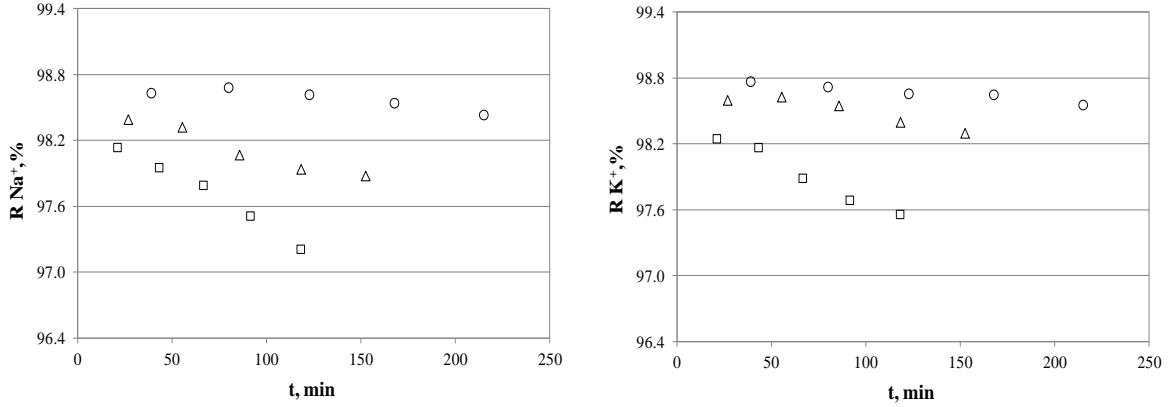


Fig. 4.III.37. Influencia de velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, correspondientes a $N_{Reynolds} = 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 695,5$ mg/L; $[K^+]_0 = 81,5$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 31,6$ mg/L) durante el tiempo de operación, 22 °C, 25 bar: $\blacktriangle = 2,55$ m/s (D_2); $\triangle = 5,09$ m/s (D_5). Membrana AK.

A)



B)

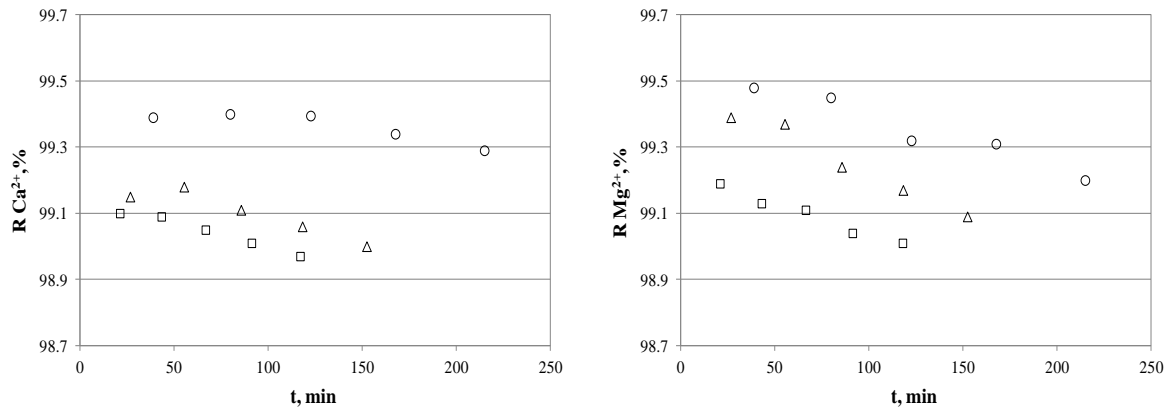
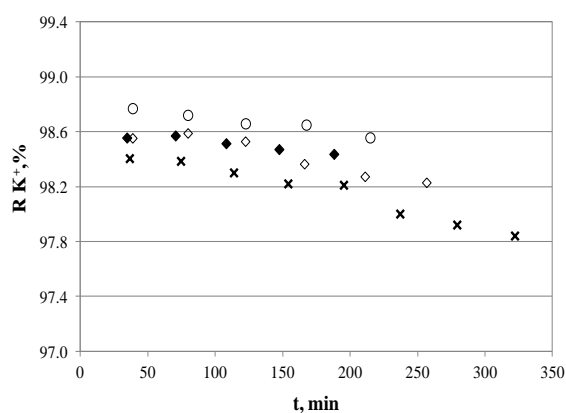
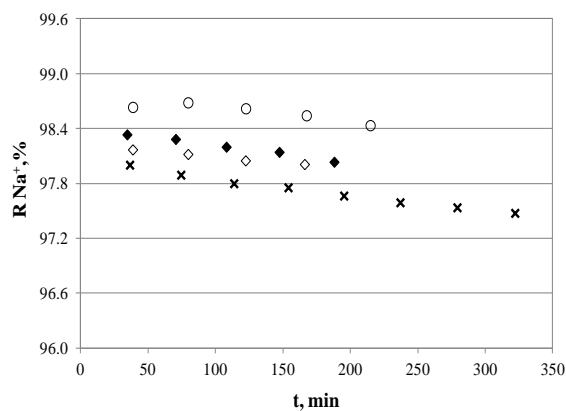


Fig. 4.III.38. Influencia de la temperatura de operación (15 - 30 °C) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 695,5$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, sin recirculación de permeado: o = 15 °C, (D_4); Δ = 22 °C (D_5); \square = 30 °C (D_6). Membrana AK.

A)



B)

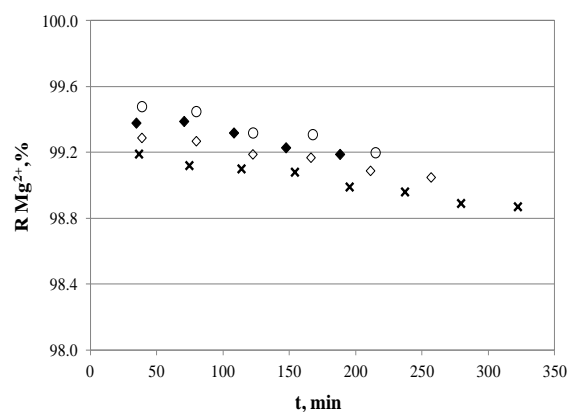
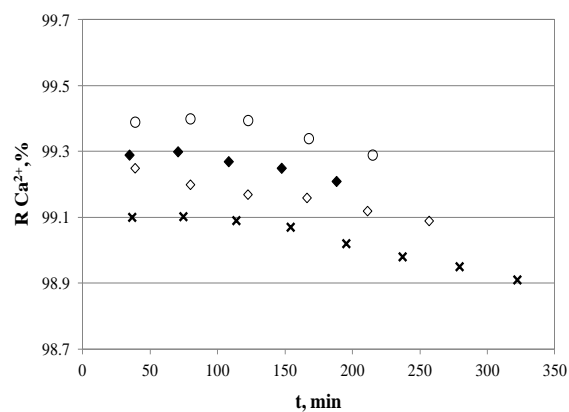
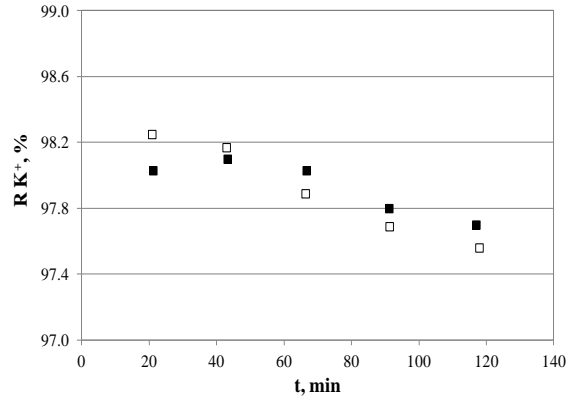
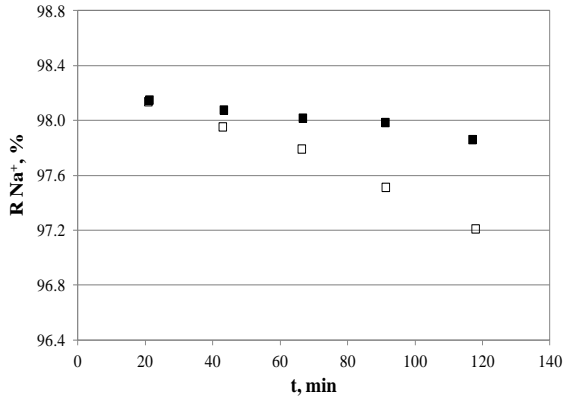


Fig. 4.III.39. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 662,3$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 30,8$ mg/L) durante el tiempo de operación, 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = 0% recirc. permeado (D₄); ◆ = 10% rec. perm. (D₈); ◇ = 20% rec. perm. (D₉); x = 30% rec. perm. (D₁₀). Membrana AK.

A)



B)

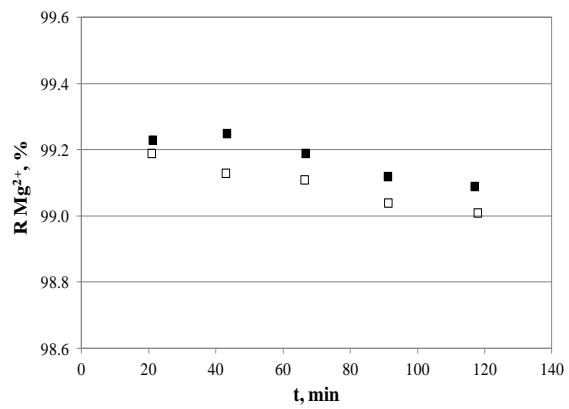
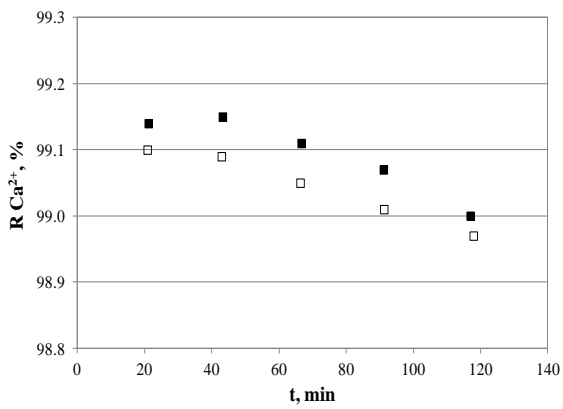
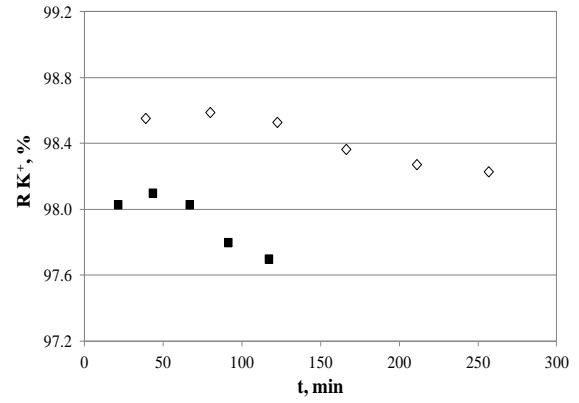
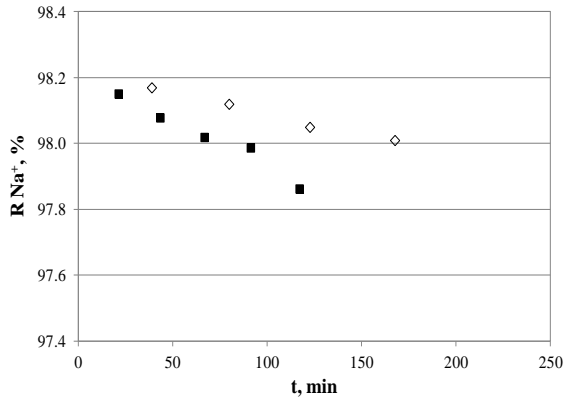


Fig. 4.III.40. Influencia de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 718,6$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: □ = 0% rec. perm. (D₆); ■ = 20% rec. perm. (D₇). Membrana AK.

A)



B)

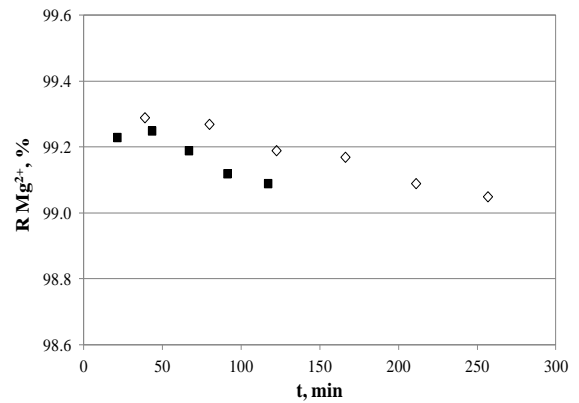
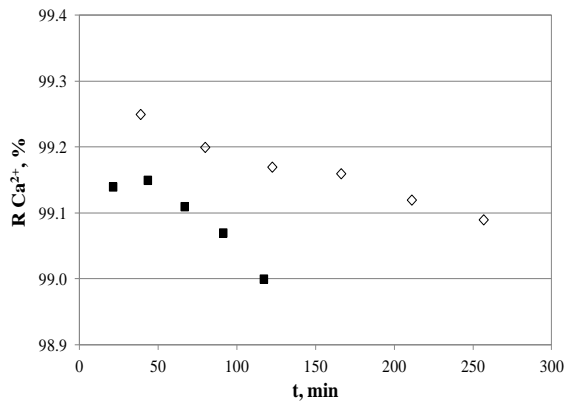


Fig. 4.III.41. Influencia de la temperatura (15 - 30 °C) con ratio de recirculación de permeado (20%) en el rechazo de los cationes monovalentes - sodio (panel A), potasio (panel B) - y cationes divalentes - calcio (panel A) y magnesio (panel B) - referido a las concentraciones iniciales ($[Na^+]_0 = 718,6$ mg/L; $[K^+]_0 = 86,7$ mg/L; $[Ca^{2+}]_0 = 139,3$ mg/L; $[Mg^{2+}]_0 = 33,3$ mg/L) durante el tiempo de operación, 25 bar, 5,09 m/s, 20% rec. perm.: $\diamond = 15$ °C (D₉); $\blacksquare = 30$ °C (D₇). Membrana AK.

La EC de las disoluciones electrolíticas depende de la concentración de las especies iónicas y también de su naturaleza, es decir carga y movilidad. Un vistazo a la comparativa del rechazo de las especies aniónicas (**Figs. 4.III. 14-20** y **Figs. 4.III. 28-34**, membranas SC y AK) monovalentes (cloruro, nitrato) y divalentes (sulfato), así como catiónicas (**Figs. 4.III. 21-27** y **Figs. 4.III. 35-41**) monovalentes (sodio, potasio) y divalentes (calcio, magnesio) en el permeado, durante el curso de los experimentos de OI con ambas membranas, nos permite ver la incidencia de las distintas condiciones de operación en el rechazo de estas especies iónicas, efectivamente análoga a la de la EC.

En general, se evidenció para todos los ensayos en las distintas condiciones operativas y ratio de recirculación de permeado, una mejora del rechazo de aniones y cationes durante los primeros minutos de operación (hasta $\sim 1/4 D_c$), pero a continuación los valores de rechazo cayeron con el tiempo progresivamente. Esto se explica por el aumento progresivo de la concentración iónica en el tanque de alimentación inherente a la diafiltración, que da lugar a un incremento del gradiente de concentración en la interfase influente-membrana (capa activa). Esto puede provocar un aumento de la presión osmótica, debido a una combinación de un fenómeno de impedancia de la retrodifusión iónica y condiciones hidrodinámicas alteradas del flujo tangencial, debido a los depósitos acumulados en la superficie activa de la membrana, que potencian la capa de polarización por concentración y favorece el paso de iones a través de la membrana (Hoek y Elimelech, 2003). Esta misma tendencia se constató al observar los valores de EC en el permeado y el rechazo de la misma referida al valor inicial en el influente (**Figs. 4.III.8-10** y **Figs. 4.III. 11-13**, membranas SC y AK respectivamente).

En el caso de las especies divalentes, tanto aniónicas como catiónicas, el rechazo se mantuvo prácticamente constante en torno al 99 % para todas las condiciones operativas para ambas membranas (SC y AK). Un vistazo a las **Figs. 4.III.14-41** pone de relieve un mayor rechazo de las especies iónicas en función del aumento de presión operativa (15 - 35 bar para la membrana SC, 5 - 8 bar membrana AK), al incrementarse el flujo de solvente mientras que la difusividad iónica permanece virtualmente inalterada, resultando en una dilución de dichas especies en el permeado (Feini *et al.*, 2008; Jae-Wook Lee *et al.*, 2006).

Por el contrario, se midieron menores valores de rechazo iónico al incrementar la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a un incremento de turbulencia igual a N_{Reynolds} de $1,3 \cdot 10^4$ a $2,6 \cdot 10^4$) para ambas membranas (SC y AK). El régimen turbulento sobre la membrana ya estaba promovido a la menor velocidad tangencial (2,55 m/s, $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4$), y por tanto se observa que un ulterior aumento de la turbulencia, que genera un mayor arrastre de los depósitos debido al mayor efecto cizalla, barre parcialmente la capa de fouling y por tanto la

resistencia adicional opuesta por ésta al paso de solutos. Esto mejora el flujo de permeado, pero también la difusividad de solutos, que no serán rechazados con tan alta eficiencia. Un comportamiento inverso ha sido reportado por otros autores (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006) en el tratamiento de aguas residuales con una conductividad significativa pero baja carga orgánica.

En este sentido debe ser tenido en cuenta que algunas especies iónicas - como los iones de calcio - tienden a promover formación de puentes intra e intermoleculares y agregación de materia orgánica (Lee *et al.*, 2006; Peng y Escobar, 2003; Zhu y Elimelech, 1997). Por lo tanto, la materia orgánica en suspensión y coloidal presente en el agua residual oleícola pretratada puede adsorber ciertos iones monovalentes y divalentes, y en particular iones de calcio, formando agregados de mayor tamaño que pueden ser rechazados con mayor facilidad por la membrana. Este factor, por lo tanto, estaría apantallado a condiciones operativas de velocidad tangencial muy elevadas sobre la membrana, como se ha indicado.

En cuanto a la temperatura, un incremento de la misma (15 - 30 °C) favorece el aumento de ambas, permeabilidad del solvente (K_w) y difusividad iónica (K_s), de modo tal que se observa un mayor incremento para la difusividad de las especies iónicas (Goosen *et al.*, 2002; Jin *et al.*, 2009). En consecuencia, el rechazo iónico disminuye en valor global, así como también es mayor la caída de los valores del coeficiente de rechazo iónico y EC a lo largo del tiempo de operación. Este aspecto se constató de un modo más notable cuando se incremento la temperatura hasta 22 °C. Sin embargo, un aumento mayor de la temperatura de operación indujo una caída de la conductividad pero en menor medida, a causa del mayor flujo de solvente, debido a cambios en la estructura física de la membrana así como a la menor viscosidad del solvente (Goosen *et al.*, 2002; Jin *et al.*, 2009). El decremento del rechazo iónico medido, sin embargo, fue del 0,4% cada 10°C de incremento para ambas membranas (SC y AK), similar al reportado por otros autores (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006; Jin *et al.*, 2009).

En resumen, como norma general independiente de las condiciones de operación y para ambas membranas (SC y AK), las eficiencias del rechazo de especies aniónicas siguió la tendencia $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ mientras que las especies catiónicas siguieron la tendencia de rechazo $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$, en línea con los valores de selectividad de intercambio iónico publicados por Mukherjee y Sengupta (2003) y otros investigadores del campo de membranas (Jae-Wook Lee *et al.*, 2006; Feini *et al.*, 2008). En teoría, una mayor selectividad de intercambio iónico para una especie iónica en particular representa un menor radio iónico hidratado, lo cual implica un mayor coeficiente de interdifusión o coeficiente de permeabilidad salina. Esto da explicación al orden de los coeficientes de permeabilidad de los iones homovalentes (Mukherjee y Sengupta, 2003).

Además, los valores de rechazo observados para los aniones y cationes divalentes fueron, para ambas membranas (SC y AK), moderadamente superiores (≥ 99 %, concentraciones medidas en el permeado por debajo de 1 ppm) a los de las especies monovalentes, en consonancia con su mayor carga y tamaño molecular. Debemos subrayar, asimismo, que el rechazo de especies aniónicas observado fue ligeramente superior al de las especies catiónicas (alrededor del 0,5 %), en base a que la tasa de permeación está controlada por la difusividad aniónica ya que la superficie activa de la membrana posee carga negativa, y por tanto existe un potencial eléctrico (potencial Donnan) establecido entre la membrana y la disolución de alimentación (agua residual oleícola pretratada). Este efecto del potencial eléctrico, conocido como exclusión de Donnan, es responsable del rechazo de los co-iones (en este caso aniones) por parte de ambas membranas (Seidel *et al.*, 2001).

Finalmente, estudiamos el efecto de la recirculación (0 - 30 %) del permeado en el rechazo de especies iónicas (aniones, **Fig. 4.III.18** y **Fig. 4.III.19**, membrana SC y **Fig. 4.III.32** y **Fig. 4.III.33** membrana AK respectivamente; y cationes, **Figs. 4.III.25, 26**, membrana SC y **Figs. 4.III.39, 40**, membrana AK respectivamente) y análogamente respecto del rechazo de EC (**Fig. 4.III.9**, membrana SC, y **Fig. 4.III.12**, membrana AK), a las dos temperaturas extremas ensayadas de 15 y 30 °C.

Dos fenómenos competitivos influyen la separación de iones en función del incremento de la ratio de recirculación del permeado. Por un lado, el incremento de la concentración iónica en el tanque de alimentación, conforme avanza el tiempo de operación, ocurre en un menor grado cuando se recircula una fracción de la corriente de permeado, dando lugar a una menor tasa de incremento del gradiente de concentración a través de la membrana. Como consecuencia, también se reduce la polarización por concentración y por tanto el paso de iones a través de la membrana. Por otro lado, debido a la tendencia a la progresiva minimización del fouling al aumentar la tasa de recirculación de permeado, el comportamiento de dichos depósitos como una barrera adicional al paso de solutos se convierte en menos evidente, permitiendo por tanto una mayor difusión de solutos a través de la membrana.

En este sentido, para la membrana compuesta (SC) se observa que, a la menor temperatura ensayada (15 °C), un aumento de la tasa de recirculación de permeado conlleva una variación mínima del rechazo iónico, tal que para los aniones (cloruro, nitrato y sulfato) así como los cationes monovalentes (sodio y potasio) es despreciable, mientras que es muy pequeña (decremento) para los cationes divalentes (magnesio y calcio).

Un comportamiento análogo se observa para los valores de EC, cuyo rechazo varía también despreciablemente con el aumento de la tasa de recirculación de permeado, mientras

que para la membrana asimétrica (AK) se aprecia un leve decremento del rechazo iónico, análogo al comportamiento de los valores para la EC. A menor temperatura, el mayor tamaño de las partículas orgánicas en suspensión y coloidales provoca que el efecto positivo del incremento de la ratio de recirculación (0 -30 %) de permeado sobre el fouling - minimización del mismo - sea más evidente debido al mejor arrastre de las partículas a mayor tamaño. Por tanto la capa de fouling se reduce notablemente y se incrementa el paso de iones al eliminarse el efecto de resistencia adicional a la difusividad iónica que representaban dichos depósitos.

Sin embargo, a la mayor temperatura ensayada (30 °C) se evidencia para ambas membranas (SC y AK) que un aumento de la tasa de recirculación de permeado conlleva un cierto aumento del rechazo de todas las especies iónicas, y un comportamiento análogo se observa para la EC. Del mismo modo, se evidencia una menor caída del valor de rechazo iónico, y análogamente de EC, a lo largo del tiempo de ensayo. Estas diferencias respecto a la menor temperatura se explica debido al mayor flujo de solvente que conlleva el incremento de la temperatura de operación.

Por tanto, un aumento de la ratio de recirculación de permeado provoca un ulterior aumento del flujo de solvente, que será efectivamente mayor que a menor temperatura, produciendo la dilución de las especies iónicas en el permeado y por tanto arrojando mayores coeficientes de rechazo, ya que el permeado recirculado contiene valores ínfimos de concentración iónica.

Como ejemplo, en los ensayos con una ratio de recirculación de permeado del 20 % (15 vs. 30 °C, aniones, **Fig. 4.III.18**, membrana SC y **Fig. 4.III.32**, membrana AK respectivamente; y cationes, **Fig. 4.III.25**, membrana SC y **Fig. 4.III.32**, membrana AK respectivamente; y análogamente respecto del rechazo de EC **Fig. 4.III.9** y **Fig. 4.III.12**, membrana SC y AK, respectivamente), se observa una caída de los valores de rechazo iónico y EC menores, alrededor del 0,6 % y 0,7 % para cloruro y sodio respectivamente cuando se incrementó la temperatura de 15 a 30 °C, mientras que estos valores fueron en torno al 1,2 % y 1,8 % cuando no se recirculó permeado. Se observa por tanto una menor transferencia de solutos a través de la membrana con el incremento de la temperatura cuando se recircula una pequeña fracción de la corriente de permeado, debido al menor gradiente de concentración desarrollado en la superficie activa de la membrana. En conclusión, se observaron valores de rechazo del 100 % para sólidos en suspensión, fenoles y hierro y alrededor del 99,4% y 98,2 % para DQO y EC, respectivamente. Incluso se alcanzan el rechazo completo de materia orgánica total ($R_{DQO} = 100$ %), constante en el tiempo de operación cuando se recircula el 30 % de la corriente del permeado.

En la **Tabla 4.III.7** se adjuntan los resultados generales relativos a los coeficientes de rechazo de materia orgánica e inorgánica para ambas membranas (SC y AK). Se alcanzan ampliamente los estándares para el vertido en cauces públicos (DQO: 125 mg/L, pH: 6-9, EC: 2 mS/cm, sólidos suspendidos totales: 25 mg/L) e incluso se cumplen los parámetros de control requeridos para la reutilización del agua en el propio proceso productivo, en las máquinas de lavado de aceitunas (DQO < 5 mg/L, EC < 2,5 mS/cm, $[Fe_{total}] < 200$ mg/L, $[Cl^-] < 250$ mg/L, $[Na^+] < 200$ mg/L).

La temperatura de operación también puede ser un parámetro clave en el proceso de depuración del agua residual oleícola por membranas de OI. A una temperatura de 15 °C, temperatura media próxima a las que se experimentan durante la campaña de producción de aceite de oliva, se observan bajos niveles de fouling debido al mayor tamaño de las partículas orgánicas.

Por otra parte, a temperaturas más elevadas aumenta exponencialmente el flujo de permeado, si bien puede disminuir el rechazo de las especies orgánicas e iónicas al incrementarse la difusividad de las mismas con la temperatura.

Sin embargo, se observan mayores niveles de fouling en ambas membranas al incrementarse la temperatura operativa, si bien con la membrana compuesta (SC) se constata que a partir de una cierta elevada temperatura (30 °C) el diámetro de las partículas es tan pequeño que caen los niveles de fouling, al difundirse con mayor facilidad los solutos a través de la membrana.

Con la membrana asimétrica (AK) sin embargo, al ser de alta productividad/bajas presiones y poseer una superficie aún más rugosa que la compuesta (SC), se ve potenciada no sólo la formación de depósitos de materia sobre la capa activa de la membrana sino también fenómenos de bloqueo parcial de sus defectos de superficie, ambos potenciados a mayor temperatura debido al menor tamaño de las partículas.

Esto por otro lado mejora el rechazo de materia orgánica, puesto que la resistencia de fouling representa una impedancia adicional al paso de los solutos. Desde un punto de vista económico, tanto la ratio de recirculación de permeado como la temperatura de operación pueden tener implicaciones importantes en el control y minimización del fouling de las membranas.

Tabla 4.III.7

Resultados generales de rechazo de las membranas de OI (SC y AK).

Tipo membr.	Ensayo, D _c	Condiciones de operación	Recirc. permeado, %	R _{DQO} , %	R _{EC} , %
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	99,8 - 100	99,2 - 99
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	99,4 - 96,5	98,5 - 97,9
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	97,3 - 97,3	97,4 - 96,9
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	98,6 - 96,4	98,4 - 97,9
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	97,3 - 95,9	98,1 - 96,9
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	97,3 - 96,6	98,2 - 96,7
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	98,6-96,4	98,2 - 97,9
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	10	99,4-97,9	98,4 - 97,8
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	97,1-100	98,4 - 97,8
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	30	99,9-100	98,6 - 98,0
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	98,9-97,8	98,6 - 97,0
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	98,6-97,8	96,1 - 95,4
	D ₃	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	96,3-95,5	98,2 - 97,2
	D ₄	22 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	95,8-94,7	98,1 - 97,5
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	98,3-98,2	98,1 - 97,7
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	97,2-95,6	98,1 - 97,7
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	10	97,0-95,8	98,5 - 98,4
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	98,6-96,2	98,3 - 97,9
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	30	99,4-97,0	98,0 - 97,5

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L. totales de volumen de permeado).

* s.r.p.: sin recirculación de permeado; R_{DQO}: rechazo de DQO; REC: rechazo de electroconductividad.

4.III.2. Membrana de NF

4.III.2.1. Estudio del flujo sostenible

Se llevó a cabo en primer lugar el estudio del flujo sostenible de la membrana de NF mediante el método propuesto por Espinasse *et al.* (2002), conforme a lo descrito en el apartado 3.II.5. *Estudio de las variables del proceso de NF: impacto en el flujo sostenible, caída de flujo - índice de ensuciamiento y rendimiento de la separación.*

Los valores de temperatura y velocidad tangencial en todos los ensayos se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s. Se examinó a tal efecto la relación entre la concentración inicial (DQO₀ y EC₀) y el flujo sostenible (J_{th}). En la **Fig. 4.III.42** (paneles A izq. y B) se muestra el proceso para la estimación del flujo sostenible (J_{th} - P_{th}) de la membrana de NF para un influente de DQO₀ = 1045 mg/L y EC₀ = 9,5 mS/cm (efluente oleícola de la etapa de decantación del proceso de pretratamiento terciario descrito en el apartado 1.III.3. *Resultados previos del grupo de investigación: tratamiento terciario del agua residual oleícola en continuo.*

Igualmente, en la **Fig. 4.III.44** (paneles A y B izq.) y **Fig. 4.III.45** (panel derecho) se reporta el proceso para la estimación del flujo sostenible (J_{th} - P_{th}) de la membrana de NF para un influente de DQO₀ = 167,2 mg/L, EC₀ = 2,73 mS/cm y DQO₀ = 345 mg/L, EC₀ = 5,75 mS/cm, respectivamente (efluente oleícola pretratado, valores correspondientes a los medios y máximos del rango a la salida dicho proceso de pretratamiento terciario respectivamente).

Field *et al.* (1995) introdujeron el concepto de flujo crítico (J_c) para los procesos de MF. Posteriormente, Field y Pierce (2011) dieron luz verde a un nuevo término denominado *flujo sostenible* (J_{th}, en inglés “threshold flux”), que fue extendido subsecuentemente a los procesos de UF y NF. El problema reside en el hecho de que el flujo crítico es un punto único que separa la región de fouling-no fouling de la membrana.

No obstante, esto no es estrictamente real para el tratamiento de aguas residuales por procesos de membrana, donde en las mejores condiciones se observa inevitablemente un fouling muy lento y a largo plazo. Por lo tanto, no es posible determinar el valor de flujo crítico para estos procesos, siendo únicamente posible hacer una distinción entre condiciones de fouling a corto y medio plazo, separadas por el concepto de flujo sostenible. El concepto de flujo sostenible hace referencia al máximo flujo de permeado obtenido de una membrana, que da lugar a un desarrollo del fouling lento y constante. Por encima de este valor, la velocidad de desarrollo del fouling de la membrana se incrementa notablemente.

Como ha sido discutido por Stoller y Ochando-Pulido recientemente (2012), y tal como se puede apreciar en todas las figuras anteriores (**Fig. 4.III.42**, paneles A izq. y B; **Figs. 4.III.44**, paneles A y B izq.; y **Fig. 4.III.45**, panel derecho), en la estimación de este nuevo

valor de flujo sostenible (J_{th}) se observa un intervalo para las condiciones de operación (P_{th}) que corresponde a la región de transición entre fouling de la membrana a corto plazo y fouling a largo plazo.

Si tomamos la **Fig. 4.III.42** (panel A izq.), se puede estimar un valor de flujo sostenible de 60,8 -58,6 L/m²h, correspondiente a una diferencia de presión de 10 bar ($J_{th} - P_{th}$). Adoptando este valor para las condiciones del ensayo de NF en semicontinuo, podemos observar **Fig. 4.III.42** (panel A derecho) tras establecerse el perfil de concentración por polarización (disminución inicial del flujo de permeado del 4,3 %) una caída leve y constante del flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación (disminución del 13,8 % del flujo de permeado al final del ciclo de diafiltración J_{ss} , correspondiente a 49,7 L/m²h).

Como se indica en el apartado 3.II.5.1. *Procedimiento para la estimación del flujo sostenible (J_{th}) de la membrana de NF*, medimos de nuevo el valor del flujo sostenible por el método de Espinasse *et al.* (2002) a la mitad ($Y = 50\%$) y al final ($Y = 90\%$) del ciclo de diafiltración (**Fig. 4.III.42**, panel B). Se puede constatar cómo el valor del flujo sostenible decrece al aumentar la recuperación durante el periodo de operación, 49,6 - 47,7 L/m²h y 43,8 - 41,5 L/m²h para una recuperación del 50 % y 90 %, respectivamente.

En la **Fig. 4.III.43** se muestra el perfil del flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación en semicontinuo con las condiciones de operación del punto anterior ($J_{th} - P_{th} = 53,5$ L/m²h para una presión operativa de 9 bar) al elegido inicialmente como flujo sostenible (ver **Fig. 4.III.42**, panel superior izq.). Podemos comparar (**Fig. 4.III.42**, panel superior derecho vs. **Fig. 4.III.43**) que en estas condiciones se observa una pérdida de flujo de permeado mucho más sostenida (44,2 % menor) y constante (caída del 7,7 % al final del D_c), tras establecerse el perfil de concentración por polarización (disminución inicial del flujo de permeado del 3,5 %).

Se constata por tanto que no es posible determinar el valor de flujo crítico para estos procesos como un valor único, ya que en la estimación de este nuevo valor de flujo sostenible (J_{th}) se observa un intervalo para las condiciones de operación (P_{th}) que corresponde a la región de transición de fouling a largo plazo/fouling a corto plazo (Stoller y Ochando-Pulido, 2012).

Podemos fijar como criterio para la elección del valor de flujo sostenible el punto anterior a aquél en el que la diferencia (ΔJ_p) observada entre el valor de flujo medido del punto inicial y después del ciclo del método de Espinasse *et al.* (2002) para un mismo nivel de presión sea superior al 5 %. Ahora en este caso sí, el valor del flujo sostenible estimado por el método de Espinasse *et al.* (2002) (53,5 L/m²h a 9 bar, **Fig. 4.III.42** panel A izq.) y el observado en es estado estacionario (J_{ss}) en el ensayo de NF en semicontinuo bajo dichas condiciones (49,7 L/m²h a 9 bar) son bastante aproximados.

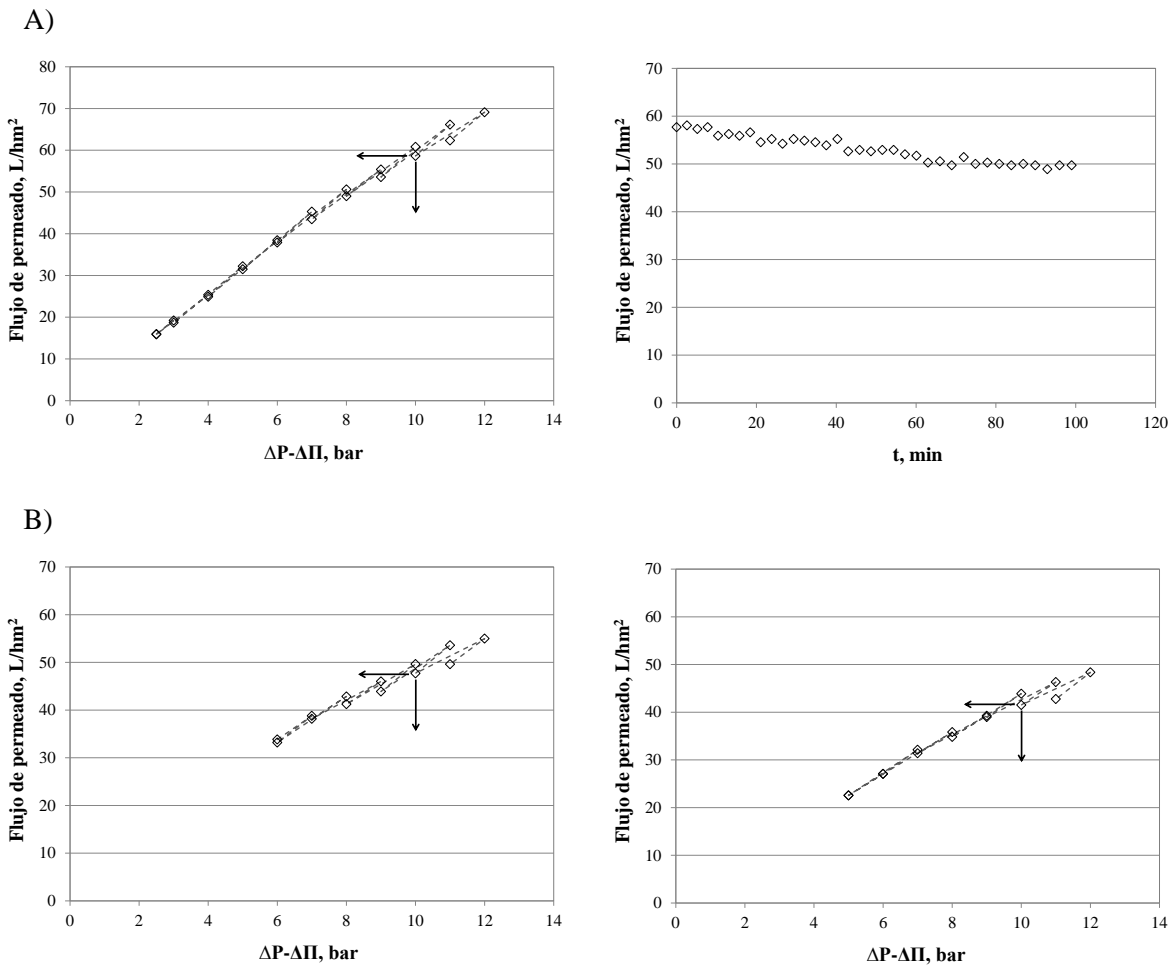


Fig. 4.III.42. Análisis del flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) para la etapa de NF ($Y = 0\%$) (panel A izquierdo) y perfil temporal (panel A derecha) de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (10 bar). Análisis del flujo sostenible ($Y = 50\%$) (panel B izquierda), ($Y = 90\%$) (panel B derecha). OMW-2 decantador. Método de estimación del flujo crítico de Espinasse *et al.* (2002); $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2,55\text{ m/s}$, $\text{pH}_0 = 7,5$. OMW-2: $\text{DQO}_0 = 1045\text{ mg/L}$, $\text{EC}_0 = 9,5\text{ mS/cm}$.

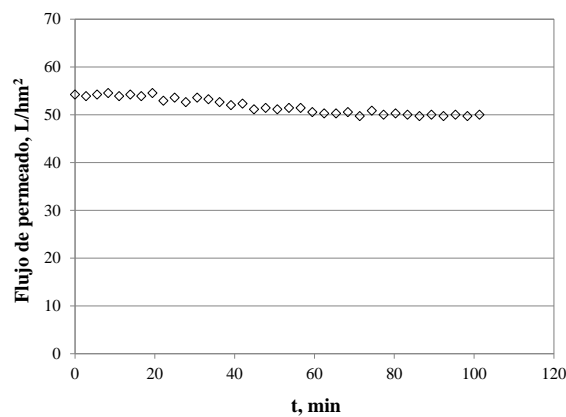


Fig. 4.III.43. Perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (9 bar), OMW-2 decantador. Modo de operación semicontinuo (D_c). $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2,55\text{ m/s}$, $\text{pH}_0 = 7,5$. OMW-2: $\text{DQO}_0 = 1045\text{ mg/L}$, $\text{EC}_0 = 9,5\text{ mS/cm}$.

Análogamente, se observa para la estimación del flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) de la membrana de NF para un influente de $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm y $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm, **Fig. 4.III.44** (paneles A y B izq.) y **Fig. 4.III.45** (panel dcho.) (efluente oleícola pretratado, valores correspondientes a los medios y máximos del rango a la salida dicho proceso de pretratamiento terciario, respectivamente) que los valores estimados correspondieron a $74,7 - 72,3$ L/m²h a 15 bar (**Fig. 4.III.44**, paneles A izq.) y $62,2 - 61,7$ L/m²h a 13 bar (**Fig. 4.III.45**, panel derecho), respectivamente.

Si observamos los ensayos de NF en semicontinuo para ambas alimentaciones en las condiciones de flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) calculadas, **Fig. 4.III.44** (panel B derecho: $DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm) y **Fig. 4.III.45** (panel izq.: $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm) se registra, una vez establecido el perfil de concentración por polarización (pérdida de flujo de permeado inicial del orden de 4,6 % y 4,5 % para ambas alimentaciones, respectivamente) una caída de flujo de permeado muy pequeña y constante (5,3 % y 5,9 % al final de cada respectivo D_c).

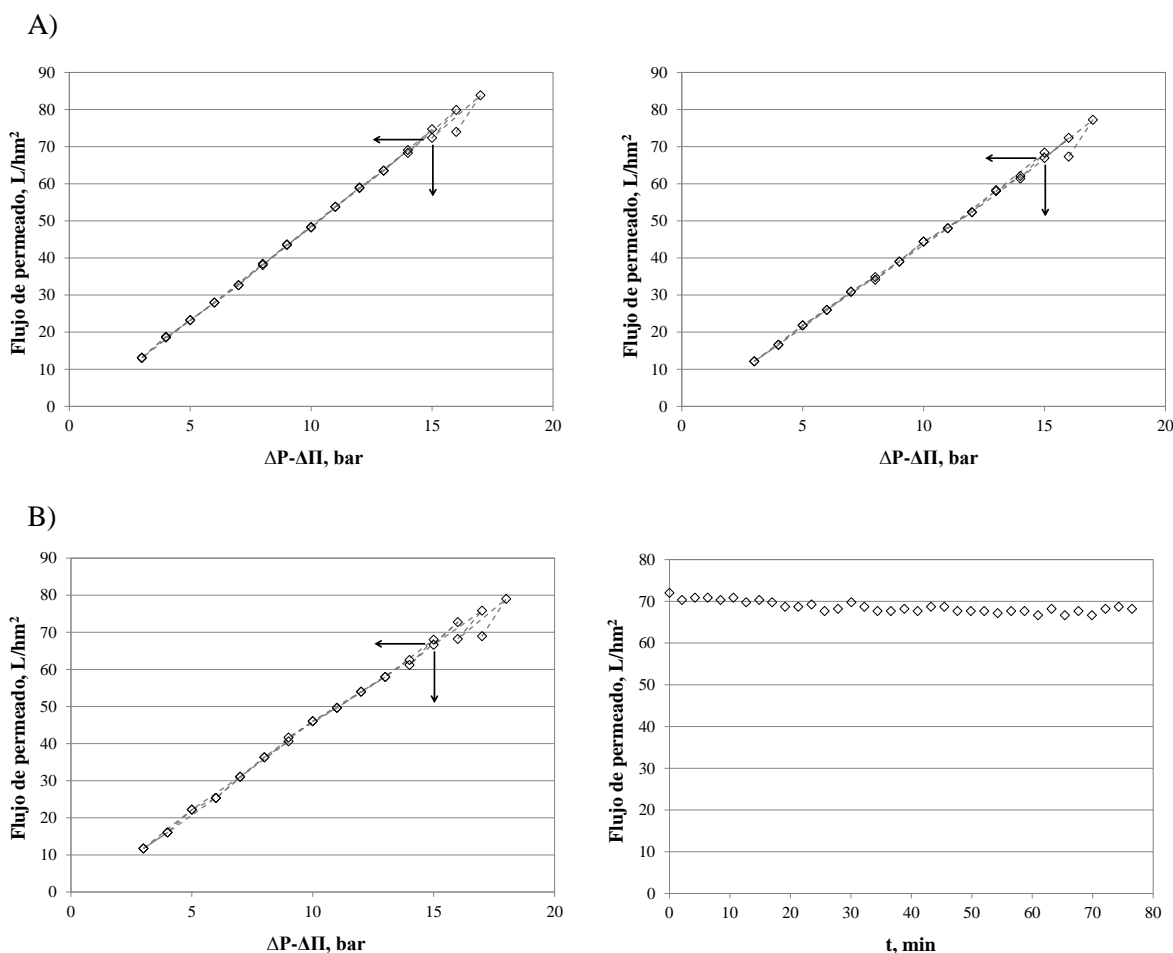


Fig. 4.III.44. Análisis del flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) para la etapa de NF ($Y = 0\%$): (panel A izquierdo), ($Y = 50\%$) (panel A derecho), ($Y = 90\%$) (panel B izquierdo), método de estimación del flujo crítico de Espinasse *et al.* (2002); perfil temporal (panel B derecho) de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (15 bar), OMW-2 pretratada filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 167,2$ mg/L, $EC_0 = 2,73$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). $T = 22$ °C, $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

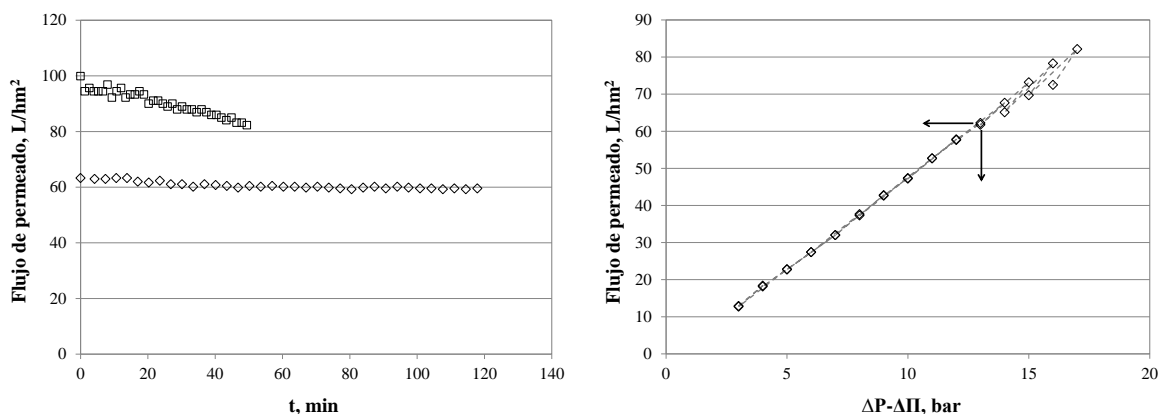


Fig. 4.III.45. Comparativa del perfil temporal (panel izqdo.) de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar) (\diamond) vs. adoptando un valor $J_p - P$ (20 bar) (\square) $> J_{th} - P_{th}$; análisis del flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) (panel derecho) para la etapa de NF ($Y = 0\%$). OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). Condiciones de operación: $T = 22$ °C, $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

La diferencia observada entre el valor estimado ($J_{th} - P_{th}$) por el método de Espinasse *et al.* (2002) y el finalmente registrado en estado estacionario en los ensayos de NF en semicontinuo (J_{ss}) es debida al incremento gradual de la concentración de la alimentación con el tiempo de operación hasta alcanzar la recuperación deseada ($Y = 90\%$). Por lo tanto, para una optimización completa del proceso de NF deberíamos adoptar como valor de flujo sostenible aquél estimado para la concentración final correspondiente al factor de recuperación fijado.

Con este propósito, se calcularon los valores de flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) por el método de Espinasse *et al.* (2002) no sólo en las condiciones iniciales de concentración del influente, sino también a la mitad ($Y = 50\%$) y al final ($Y = 90\%$) del ciclo de diafiltración, para las distintas alimentaciones anteriormente indicadas ($DQO_0 = 1045$ mg/L y $EC_0 = 9,5$ mS/cm; $DQO_0 = 167,2$ mg/L y $EC_0 = 2,73$ mS/cm; $DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm, respectivamente).

Midiendo la concentración de DQO y la EC para cada factor de recuperación durante los ensayos de NF en semicontinuo para cada alimentación (Fig. 4.III.42, paneles A izq. y B; Figs. 4.III.44, paneles A y B izq.; y Fig. 4.III.45, panel derecho), llegamos a una relación semilogarítmica entre la concentración de DQO en el influente (DQO_f) y el valor de flujo sostenible correspondiente (Figs. 4.III.87-89).

De este modo, podremos estimar el valor del flujo sostenible (J_{th}) óptimo en función de la carga orgánica (DQO) en la corriente de alimentación fijado un factor de recuperación ($Y, \%$).

Como algunos autores han sugerido (Cheryan, 1998; Metsämmuuronen *et al.*, 2002; Stoller, 2011), los datos de J_{th} vs. DQO_f pueden ajustarse a una curva semilogarítmica (ecuación 4.III.1) mediante el procedimiento de interpolación adoptado usualmente para el flujo de permeado en condiciones sostenibles ($J_{th} - P_{th}$):

$$J_{th}(DQO_f) = A - B \cdot \ln(DQO_f) \quad (4.III.1)$$

donde A y B son parámetros de ajuste, siendo conveniente expresar el valor del parámetro A en función de un valor de concentración de referencia (DQO_{ref}) (Stoller, 2011). Despejando de la ecuación 4.III.1 tendremos:

$$A = J_{th}(DQO_{ref}) + B \cdot \ln(DQO_{ref}) \quad (4.III.2)$$

Sustituyendo la ecuación 4.III.2 en la ecuación 4.III.1, tendremos la expresión semilogarítmica para la estimación del flujo sostenible en función de la DQO del influente $J_{th}(DQO_f)$:

$$J_{th}(DQO_f) = J_{th}(DQO_{ref}) - B \cdot \ln(DQO_f/DQO_{ref}) \quad (4.III.3)$$

Finalmente, con los valores mínimos medidos (valor más conservativo, ver **Fig. 4.III.46**, panel superior derecha) de flujo sostenible (J_{th}) para las concentraciones del influente señaladas anteriormente tendremos:

$$J_{th}(DQO_f) = 116,87 - 8,88 \cdot \ln(DQO_f) \quad (4.III.1')$$

Adoptando como valor de referencia $J_{th}(DQO_{ref})$ el valor mínimo (66,61 L/m²h) correspondiente a la menor DQO_f (167,2 mg O₂/L) para el factor (Y) fijado del 90 % (ver **Fig. 4.III.44**, panel B izq.), ajustamos la siguiente expresión (**Fig. 4.III.46**, panel inferior) ($R^2 = 0,9804$):

$$J_{th}(DQO_f) = 66,61 - 8,88 \cdot \ln(DQO_f/167,2) \quad (4.III.3')$$

El la **Fig. 4.III.46** (panel inferior) podemos comprobar cómo el valor de flujo de permeado sostenible (J_{th} , Y = 0 %) calculado por el método de Espinasse *et al.* (2002) para la alimentación inicial ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm) se desvía ligeramente del valor de flujo de permeado estacionario (J_{ss}) medido experimentalmente en el ensayo de NF en semicontinuo. Sin embargo, la expresión semilogarítmica predice correctamente el valor de flujo sostenible, coincidiendo con el valor de flujo de permeado observado en el estado estacionario.

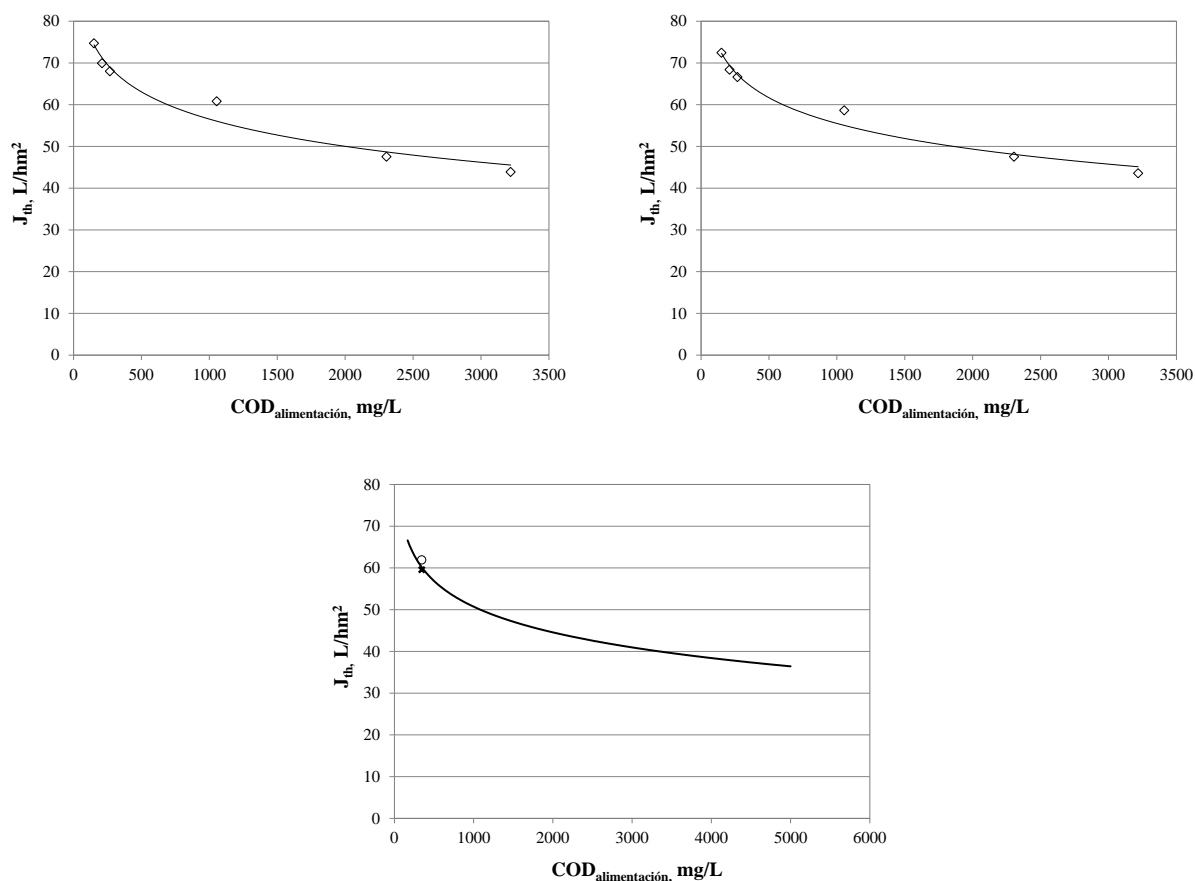


Fig. 4.III.46. Dependencia del flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) para la etapa de NF en función de la carga orgánica inicial (DQO_0). Método de estimación del flujo crítico de Espinasse *et al.* (2002). $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, $v_t = 2,55\text{ m/s}$, $pH_0 = 7,5$. OMW-2. Valores de J_{th} máximo (panel superior izquierdo) y mínimo (panel superior derecho). Modelo de flujo crítico (panel inferior), con valores de J_{th} mínimos y valor de referencia J_{th} (DQO_{ref}) el valor mínimo correspondiente a la menor DQO_f ($167,2\text{ mg O}_2/L$) para el factor (Y) fijado del 90 %. Comprobación modelo del flujo crítico con valores experimentales. OMW-2 ($DQO_0 = 345\text{ mg/L}$, $EC_0 = 5,75\text{ mS/cm}$): x = valor J_{th} experimental ciclo diafiltración, o = valor J_{th} método Espinasse *et al.* (2002).

El concepto de flujo sostenible es por tanto clave para la inhibición y el control del fouling en los procesos de separación por membranas. La permeación a través de la membrana es función primariamente de la presión de operación. Cuando el valor de la fuerza de arrastre es suficientemente significativo se supera la fuerza de repulsión de la bicapa eléctrica, dando lugar a la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana y por tanto rápidamente al fouling de la misma (Field y Pearce, 2011; Winfield, 1979).

4.III.2.2. Influencia del pH y composición de la alimentación de la etapa de NF

Se estudió el efecto del pH inicial (pH_0) del influente (agua residual oleícola pretratada) a la etapa de NF conforme a lo descrito en el apartado 3.II.5.2.2. *Influencia del pH y composición de la alimentación a la etapa de NF*. Se examinaron valores de pH_0 por encima del PZC de la membrana de NF (DK), por debajo del mismo y próximos a él (7,5, 6,5, 5,5 y 5). Los

ensayos en semicontinuo (diafiltración) se condujeron a la presión correspondiente al flujo sostenible anteriormente determinado para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y los valores de temperatura y velocidad tangencial se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s, respectivamente. El influente seleccionado presentaba una $DQO_0 = 345$ ppm y $EC_0 = 5,75$ mS/cm. Los resultados de los perfiles de flujo de permeado se muestran en la **Fig. 4.III.47**.

Si examinamos la **Fig. 4.III.48**, se observa que a un valor de pH_0 de 6,5 la disminución de flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación es ligeramente superior (8,1 %) a la registrada al mayor valor de pH_0 (7,5) previamente ensayado (5,3 %). Sin embargo, a valores de pH_0 próximos (ligeramente por debajo) al PZC de la membrana (5,5) se aprecia una caída de flujo de permeado mucho más significativa a lo largo del tiempo de operación (16,7 %). Ésta caída se acrecenta abruptamente (57,3 %) para valores de pH_0 por debajo del PZC ($pH_0 = 5$).

Este comportamiento se atribuye a la ausencia de repulsión electrostática entre las moléculas de materia orgánica entre sí y entre éstas y la capa activa de la membrana. A valores de pH entorno al PZC (5,8) de la membrana ésta posee carga neutra, y a valores por debajo del PZC está positivamente cargada (ver apartado 4.II.2. *Punto de carga cero de la membrana de NF*). Sin embargo, las macromoléculas orgánicas y materia coloidal hidrofílicas se encuentran protonadas y por tanto neutralmente cargadas a valores de pH ácido ($pH < PZC$), lo que favorece la deposición de las mismas sobre la superficie activa de la membrana de NF (Hong y Elimelech, 1997).

Análogamente, a un valor de pH_0 igual a 6,5 el equilibrio de desprotonación de los grupos carboxílicos de la capa límite de la membrana de NF, y por tanto su electronegatividad, es menor que a valores de pH_0 más básicos (7,5), y en consecuencia más débil la repulsión entre la membrana de NF y las macromoléculas orgánicas y materia coloidal hidrofílicas, que se encuentran cargadas negativamente a este valor de pH_0 .

Se examinó también el efecto de la fuerza iónica conforme a lo descrito en el apartado 3.II.5.2.2. *Influencia del pH y composición de la alimentación a la etapa de NF*. A tal efecto se estudió la influencia de la concentración salina inicial (EC_0 : 2,73, 3,89 y 5,75 mS/cm), así como en particular de la concentración de hierro total (remanente de las etapas de decantación y filtración por arena y hueso del pretratamiento terciario) en el influente a la etapa de NF (0,5 y 5 ppm).

Para tal fin se realizaron ensayos de NF en semicontinuo (diafiltración) a la presión correspondiente al flujo sostenible anteriormente determinado para esta alimentación ($J_{th} - P_{th}$), y los valores de temperatura y velocidad tangencial se mantuvieron constantes e iguales a 22 ° C y 2,55 m/s, respectivamente. El influente tenía una $DQO_0 = 345$ ppm y $pH_0 = 6,5 - 7,5$ (**Fig. 4.III.49**).

No se registró un incremento de pérdida del flujo de permeado en los ensayos de NF con un influente de EC_0 creciente (8,1 %, 8,4 % y 8,2 % para EC_0 de 2,73, 3,89 y 5,75 mS/cm en los ensayos a pH_0 igual a 6,5, y un 5,3 % vs. 4,9 % para EC_0 de 2,73 y 5,75 mS/cm en los ensayos a pH_0 igual a 7,5, respectivamente).

Esto se debe al *efecto Donnan* de la membrana de NF sobre la repulsión de los solutos. En el apartado 4.II.3.2.2. *Rechazo de materia inorgánica (EC)* (ver **Figs. 4.II.35-38**) se señalaba el aumento del rechazo de especies iónicas (R_{EC}) observados al incrementarse el valor de la EC_0 del influente a valores más bajos (2,73 - 5,75 mS/cm), para luego disminuir a mayores valores de EC_0 .

Algunos autores han observado una ligera mejora del rechazo iónico de las membranas de poliamida al aumentar la concentración salina en la región de concentración baja de sales disueltas (Bartels *et al.*, 2005). Estos autores anotaron un aumento del rechazo iónico cuando la concentración salina aumentaba en el rango 500 - 1000 mg/L.

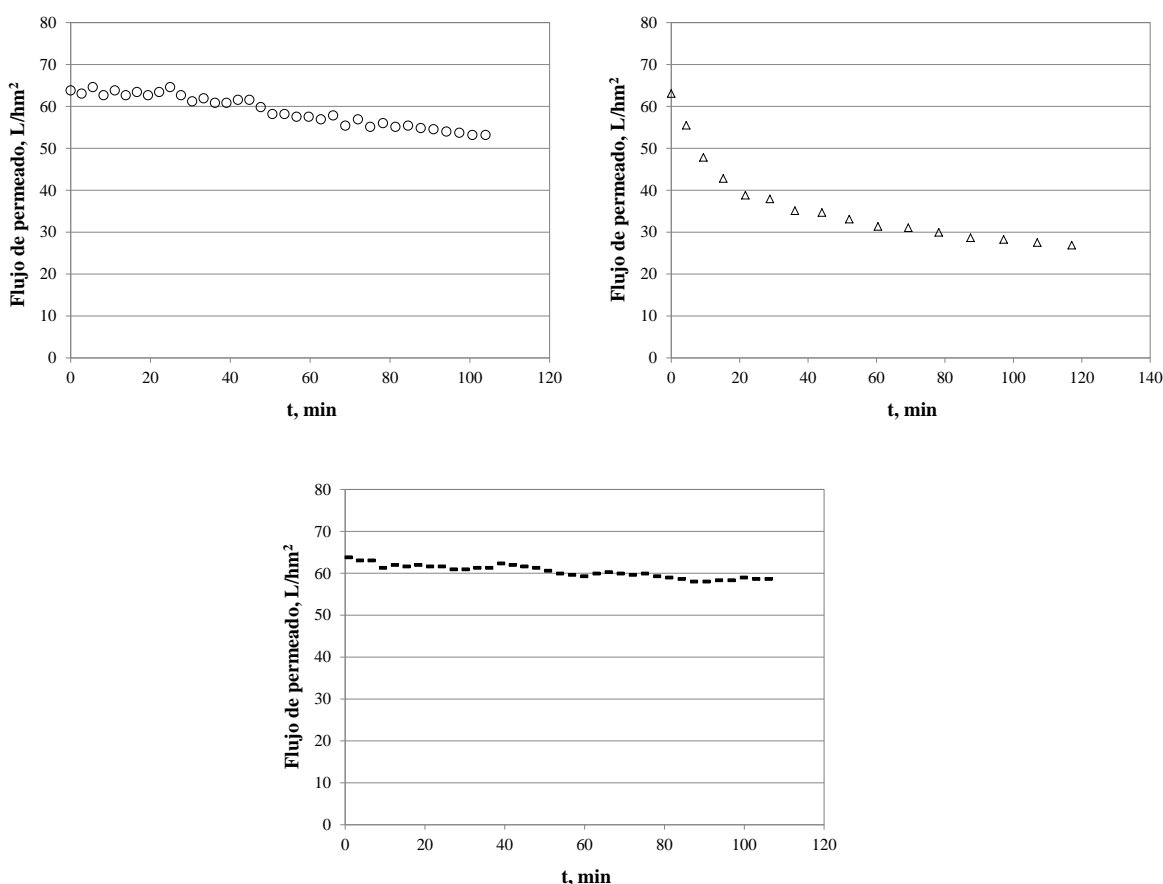


Fig. 4.III.47. Influencia del pH_0 ($pH_0 = 5,5$ panel superior izquierdo; $pH_0 = 5$, panel superior derecho; $pH_0 = 6,5$, panel inferior) en el perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). $T = 22$ °C, $v_t = 2,55$ m/s.

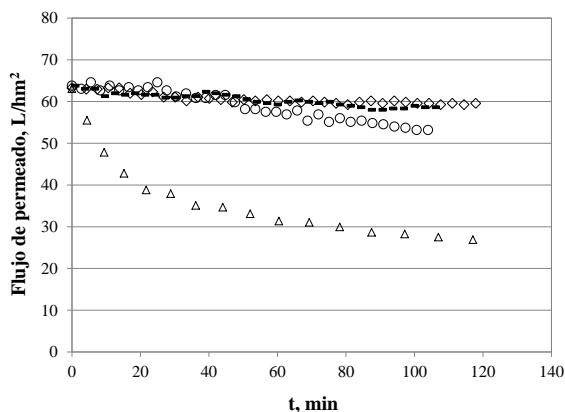


Fig. 4.III.48. Comparativa del perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). $T = 22$ °C, $v_t = 2,55$ m/s, pH_0 : $\Delta = 5$, $o = 5,5$, $\blacksquare = 6,5$, $\diamond = 7,5$.

Sí resultó significativo el incremento de la concentración de hierro total en el influente a la etapa de NF, registrándose (**Fig. 4.III.50**) una caída del flujo de permeado del 18,8 % para el ensayo con $[Fe_{total}]_0$ igual a 5 mg/L frente al 5,3 % anotado para el influente con una concentración de hierro (0,5 mg/L) en el rango normal a la salida del pretratamiento terciario.

Los óxidos metálicos y precipitados forman incrustaciones en la superficie de la membrana que dan lugar a un fouling irreversible que provoca una rápida pérdida de flujo de permeado. Además, un incremento de la concentración de hierro en estado disuelto (Fe^{3+}) da lugar a un elevado apantallamiento de la electronegatividad de la capa activa de la membrana (Bartels *et al.*, 2005), lo que como se comentó anteriormente favorece la deposición de materia orgánica hidrofílica (ver **Fig. 4.III.51**).

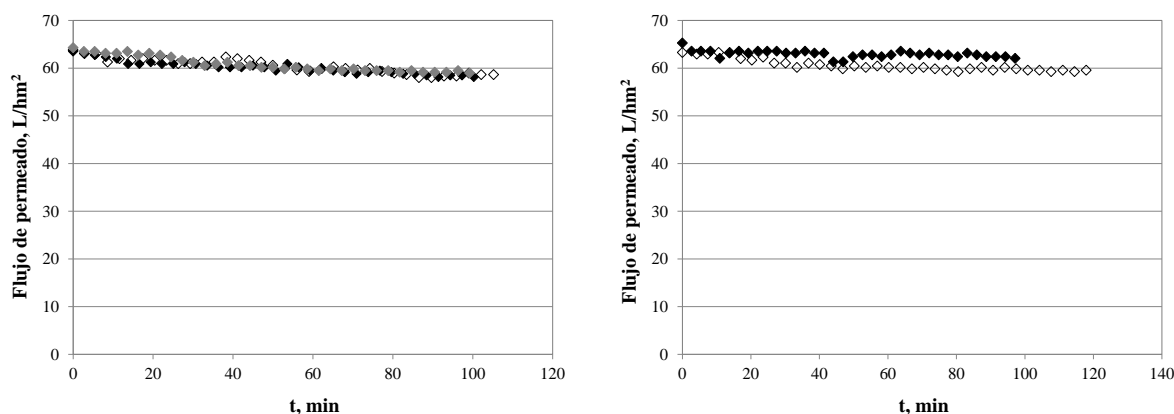


Fig. 4.III.49. Influencia de la fuerza iónica inicial en el perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 6,5$, $T = 22$ °C, EC_0 : $\diamond = 2,73$ mS/cm, $\blacklozenge = 3,89$ mS/cm, $\blacklozenge = 5,75$ mS/cm (panel izquierdo); $pH_0 = 7,$ EC_0 : $\diamond = 2,73$ mS/cm, $\blacklozenge = 5,75$ mS/cm (panel derecho).

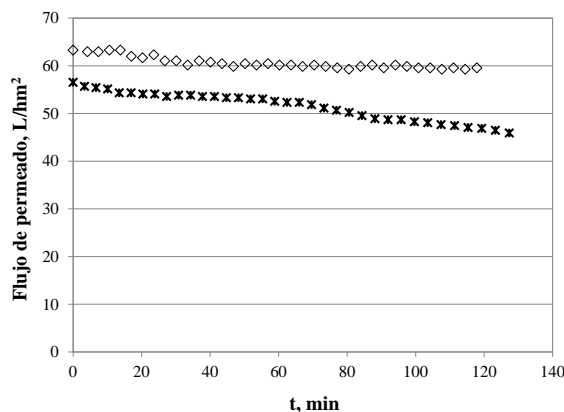


Fig. 4.III.50. Comparativa del perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar). Modo de operación semicontinuo (D_c), $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$, $T = 22$ °C. $\diamond =$ OMW-2 final pretratada filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L), $EC_0 = 2,73$ mS/cm, $[Fe]_{total} = 0,5$ ppm; $\blacklozenge =$ OMW-2 pretratada decantador ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm), $EC_0 = 9,5$ mS/cm, $[Fe]_{total} = 5$ ppm.

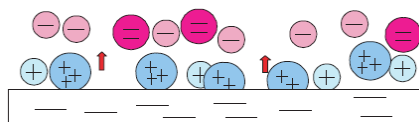


Fig. 4.III.51. Apantallamiento de la electronegatividad de la capa activa de la membrana (Bartels *et al.*, 2005).

4.III.2.3. Influencia de las variables de operación de la etapa de NF

Estudiado el efecto de la presión en el flujo sostenible ($J_{th} - P_{th}$) de la membrana de NF (DK), se analizó la influencia del resto de variables de operación - velocidad tangencial (**Fig. 4.III.52**) y temperatura (**Fig. 4.III.53**) - en el rendimiento de la membrana de NF (DK).

El incremento de la velocidad tangencial (2,55 - 4 m/s) promueve una mejor turbulencia sobre la membrana de NF (incremento del N_{Re} de $1,3 \cdot 10^4$ - $2,1 \cdot 10^4$) que repercute en una mejora del perfil de flujo de permeado, observándose una caída del mismo del 1,6 %, frente al 5,3 % evidenciado al final del ensayo a la menor velocidad tangencial. El aumento de la velocidad tangencial permite un incremento del 3,7 % del valor de flujo sostenible de la membrana de NF, constatándose un estado de operación de cuasi-cero fouling (**Fig. 4.III.52**).

En lo referente al efecto de la temperatura (**Fig. 4.III.53**), un incremento de la misma (15, 25 y 30 °C) dio como resultado una caída del flujo de permeado del 6,3 %, 5,3 % y 8,5 %. Un aumento de la temperatura desde 22 a 30 °C deriva en un incremento del 3,2 % de la caída de flujo de permeado. Si se consulta el apartado 4.I.8.2. *Distribución nanométrica* (**Fig. 4.I.3**) se

confirma el menor tamaño de las partículas orgánicas coloidales (d_p) a esta temperatura (del orden de 0,3 nm), del mismo orden del tamaño medio de los poros (D_p) de la membrana de NF (0,5 nm).

Esto potencia la probabilidad de fouling por bloqueo total o taponamiento de los poros de la capa activa, así como constricción de los mismos (Stoller, 2009; Stoller y Bravi, 2010). Por otro lado, una menor temperatura (15 °C) resulta en un mayor tamaño de partícula (0,7 nm), que puede dar lugar alternativamente a bloqueo parcial (bloqueo intermedio) a la entrada de los poros de la membrana, si bien el incremento de la pérdida de flujo a la menor temperatura es pequeño, del orden del 1 %.

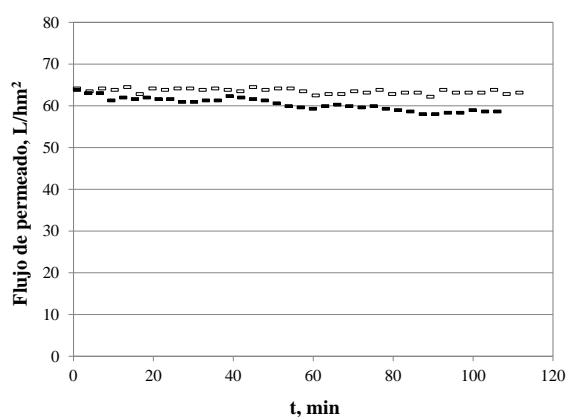


Fig. 4.III.52. Influencia de la velocidad tangencial en el perfil temporal de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso de aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). $T = 22$ °C, $pH_0 = 6,5$; v_t : $\blacktriangle = 2,55$ m/s, $\blacksquare = 4$ m/s.

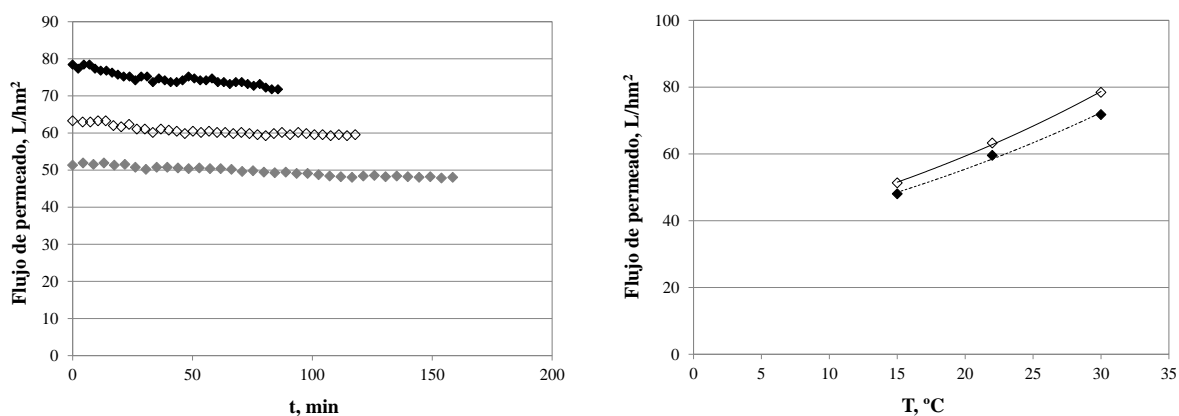


Fig. 4.III.53. Influencia de la temperatura en el perfil temporal (panel izquierdo) de flujo de permeado (J_p) para la etapa de NF adoptando el valor estimado de $J_{th} - P_{th}$ (13 bar), T : $\blacktriangle = 15$ °C, $\diamond = 22$ °C, $\blacksquare = 30$ °C; relación temperatura – flujo de permeado en estado estacionario (panel derecho): $\diamond =$ flujo permeado inicial (J_{p0}), $\blacktriangle =$ flujo permeado final (J_{ps}). OMW-2 pretratada final tras filtro arena y hueso aceituna ($DQO_0 = 345$ mg/L, $EC_0 = 5,75$ mS/cm). Modo de operación semicontinuo (D_c). Condiciones de operación: $v_t = 2,55$ m/s, $pH_0 = 7,5$.

Referencias

ASTM D4582 - 91, Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis. ASTM International, West Conshohocken, United States, 2001.

Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science* 303 (10), 4-28.

Bartlett, M., Bird, M.R., Howell, J.A., 1995. An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. *J. Membr. Sci.* 105 (1), 147-157 Bartels, C., Franks, R.,

Rybar, S., Schierach, M., Wilf, M., 2005. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 184 (2005) 185-195.

Boussu, K., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Van Haesendonck, C., Vandecasteele, C., 2005. *J. Colloid Interf. Sci.* 286, 632-638.

Chen, V., Fane, A.G., Maedani, S., Wenten, I.G., 1997. Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *J. Membr. Sci.* 125, 109-122.

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A., Hong, S., 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 127, 101-109.

Espinasse, B., Bacchin, P., Aimar, P., 2002. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146, 91-96.

Fane, A.G., 1990. Fouling and cleaning in food processing. *J. Membr. Sci.*, 53 (3), 299-300.

Fariñas-Iglesias, M., 1998. Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones. Ed. McGraw-Hill.

Greenwood, N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the elements*, Oxford, United Kingdom.

Gun, T., 1989. Membrane cleaning. *Desalination* 71 (3), 325-335.

Lee, S., Ang, W., Elimelech, M., 2006. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313-321.

Li, X., Li, J., Fu, X., Wickramasinghe, R., 2005. Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid. *Sep. Pur. Technol.* 42 (2), 181-187.

Madaeni, S.S., Mohammadi, T., Moghadam, M.K., 2001. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 134 (1-3), 77-82.

Mallevalle, J., Anselme, C., Marsigny, O., 1989. Effects of Humic Substances on Membrane Processes, in *Advances in Chemistry*. American Chemical Society, Denver, Colorado.

Peng, W., Escobar, I.C., 2003. Rejection efficiency of water quality parameters by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Environ. Sci. & Technol.* 19, 4435-4441.

Rosen, M.J., 1989. *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley, New York.

Stoller, M., Chianese, A., 2006. Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. *Desalination* 191, 62-70.

Stoller, M., 2008. Technical optimization of a dual ultrafiltration and nanofiltration pilot plant in batch operation by means of the critical flux theory: A case study. *Chem. Eng. Processing* 47, 1165-1170.

Stoller, M., 2011. Effective fouling inhibition by critical flux based optimization methods on a NF membrane module for olive mill wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 168, 1140-1148.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Ed., Wiley-Interscience Publication, New York.

Thurman, E. M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Boston, MA.

Yiantsios, S. G., Karabelas, A. J., 2002. An assessment of the Silt Density Index based on RO performance colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination* 151, 229-238.

Zhu, X., Elimelech, M., 1997. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3654-3662.

Zondervan, E., Roffel, B., 2007. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. *J. Membr. Sci.* 304 (1-2), 40-49.

4.IV. Protocolo de limpieza de las membranas

4.IV.1. Análisis de la superficie de las membranas colmatadas

Para enfocar correctamente el protocolo de limpieza de las membranas es imprescindible en primer lugar conocer la composición química de los depósitos de fouling. Una vez ensuciadas las membranas de NF y OI tras algunos ensayos en semicontinuo (descrito en el apartado 3.II.3.4. *Limpieza de las membranas*), éstas se analizaron por microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) para observar los depósitos sobre la capa activa de las mismas. Seguidamente, se realizaron microanálisis en distintos puntos de las membranas colmatadas, para conocer la composición química de dichos depósitos.

Como se aprecia en la **Fig. 4.IV.1**, la membrana SC de OI se colmató por una capa gel al final del ensayo en semicontinuo en las condiciones descritas en el apartado 3.II.3.4. (presión 25 bar, temperatura 22 °C y velocidad tangencial 2,55 m/s). El microanálisis del fouling de esta membrana revela la presencia de materia orgánica (picos de carbono y oxígeno), así como presencia de hierro coloidal (picos de hierro) e hidróxido férrico (picos de hierro y oxígeno). Destaca también la presencia de iones cloruro, potasio, sodio, calcio y magnesio, que apuntan a la formación de precipitados de carbonato y cloruro cálcico, potásico y magnésico.

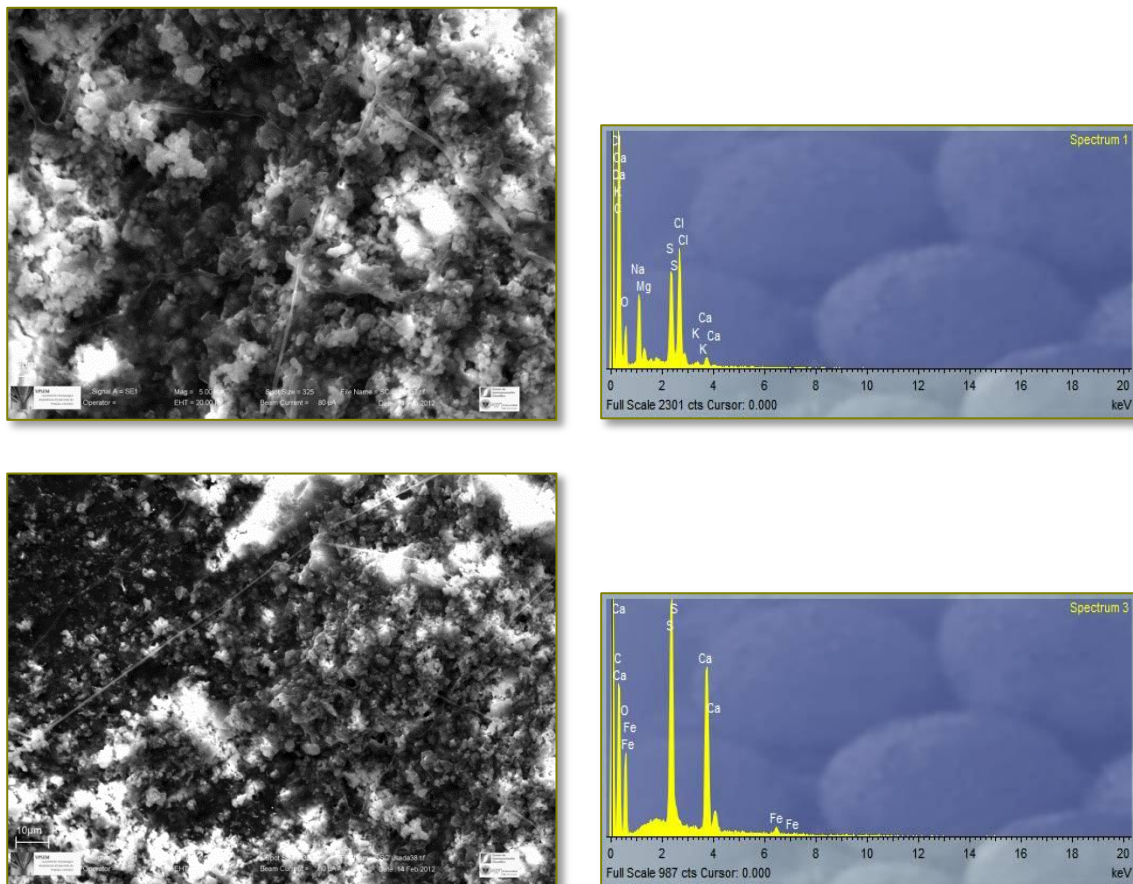


Fig. 4.IV.1. Análisis HR-SEM (paneles izq.: panel superior (5x) y panel inferior (10x)) y microanálisis correspondientes (paneles derechos) de la capa activa de la membrana SC (OI) tras ensayo a 25 bar, 22 °C y 2,55 m/s.

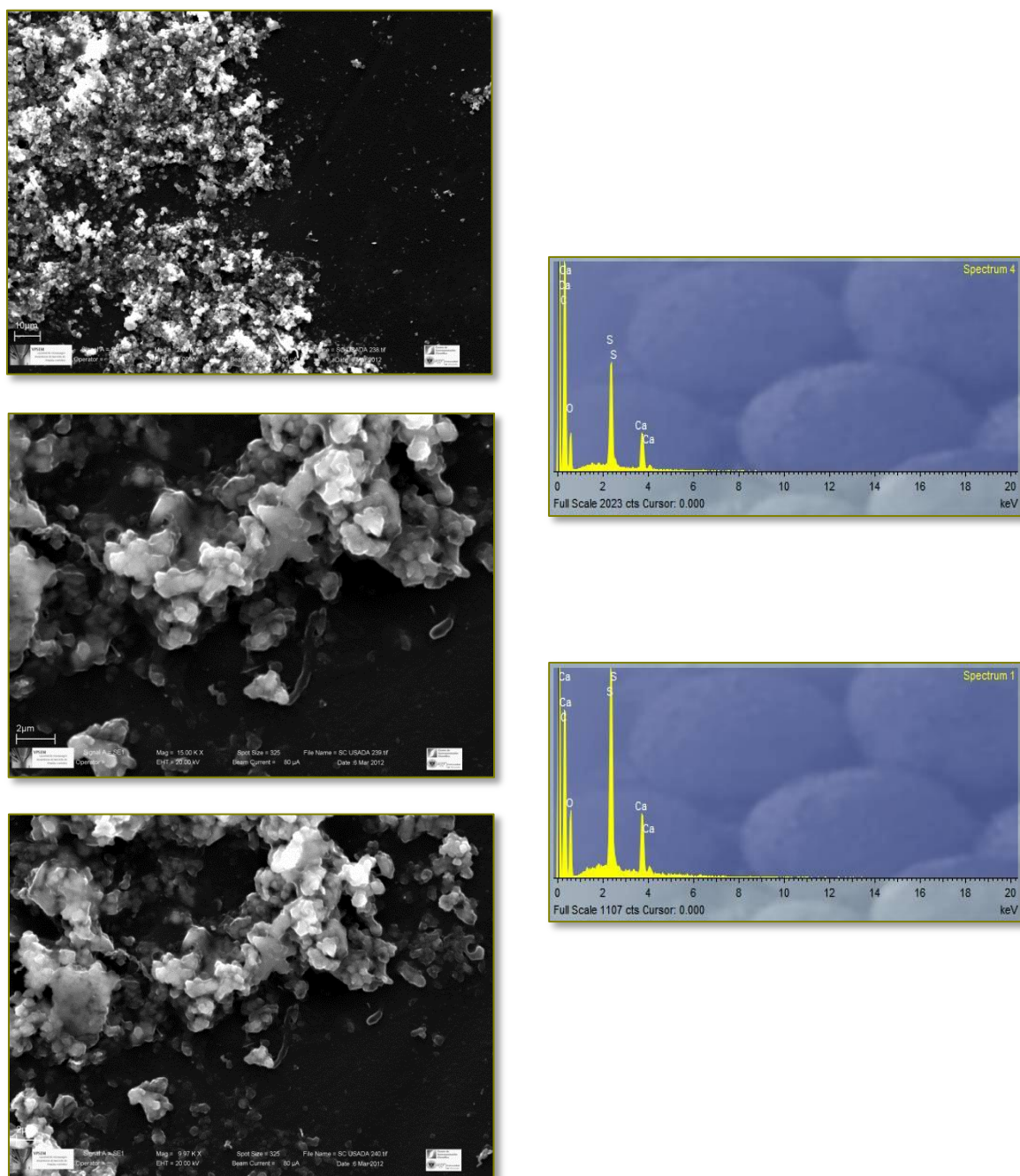


Fig. 4.IV.2. Análisis HR-SEM (paneles izquierdos: panel superior (5x), medio (10x) e inferior 15x) de la capa activa de la membrana SC (OI) tras ensayo a 25 bar, 22 °C y 5,09 m/s.

En la **Fig. 4.IV.2** se muestra la membrana SC (OI) colmatada al final del ensayo en semicontinuo a mayor velocidad tangencial (5,09 m/s), en las mismas condiciones operativas anteriores restantes (paneles izquierdos). Se observó una capa gel de menor espesor, menos uniforme y de mayor porosidad aparente que tras en ensayo a menor velocidad tangencial. Se pueden apreciar zonas donde la membrana está colmatada y otras zonas no lo está, observándose mayor fouling localizado en las zonas próximas a los nódulos del espaciador de la alimentación (zonas de menor turbulencia).

El microanálisis del fouling muestra la composición de la capa de fouling, en la que se observa al igual que anteriormente la presencia de materia orgánica, así como iones de calcio. Esto indica la presencia de incrustaciones de carbonato cálcico, y tampoco se debe olvidar que los iones de calcio tienden a formar enlaces inter e intramoleculares con la materia orgánica, agregándola (Elimelech *et al.*, 1997; Peng y Escobar, 2003; Sangyoun Lee *et al.*, 2006; Zhu y Elimelech, 1997). Es importante señalar que se apreció una presencia menos notable de hierro en la superficie de la membrana, pudiendo la mayor turbulencia aplicada arrastrar el hierro coloidal e hidróxido férrico con la corriente de influente, evitando en mayor medida su aparición en la capa activa (ver paneles derechos).

En la **Fig. 4.IV.3** se muestra la membrana AK (OI) colmatada tras ensayos en semicontinuo (8 bar, 22 °C y velocidad tangencial 2,55 m/s). El microanálisis del fouling señala también para esta membrana la presencia de materia orgánica y hierro coloidal e hidróxido férrico, así como precipitados de carbonato y cloruro cálcico, potásico y magnésico. Se observó menor espesor de capa gel, advirtiendo posible formación de fouling por bloqueo de defectos de superficie de manera previa. Igual composición se advirtió en los depósitos de la membrana de NF (DK) (**Fig. 4.IV.4**), apreciándose mayor formación de estos tras los ensayos a presión superior a la del flujo sostenible (panel A) en comparación con los ensayos a presión igual a la del flujo sostenible (panel B).

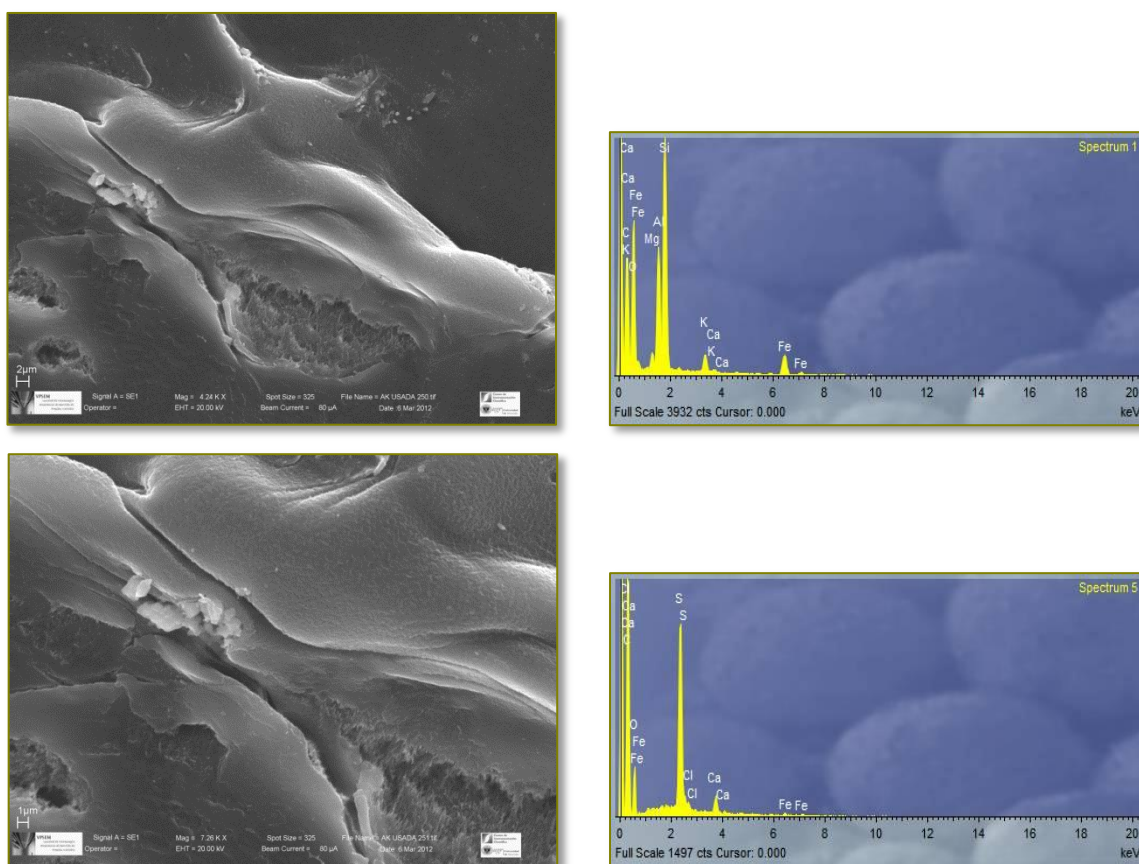
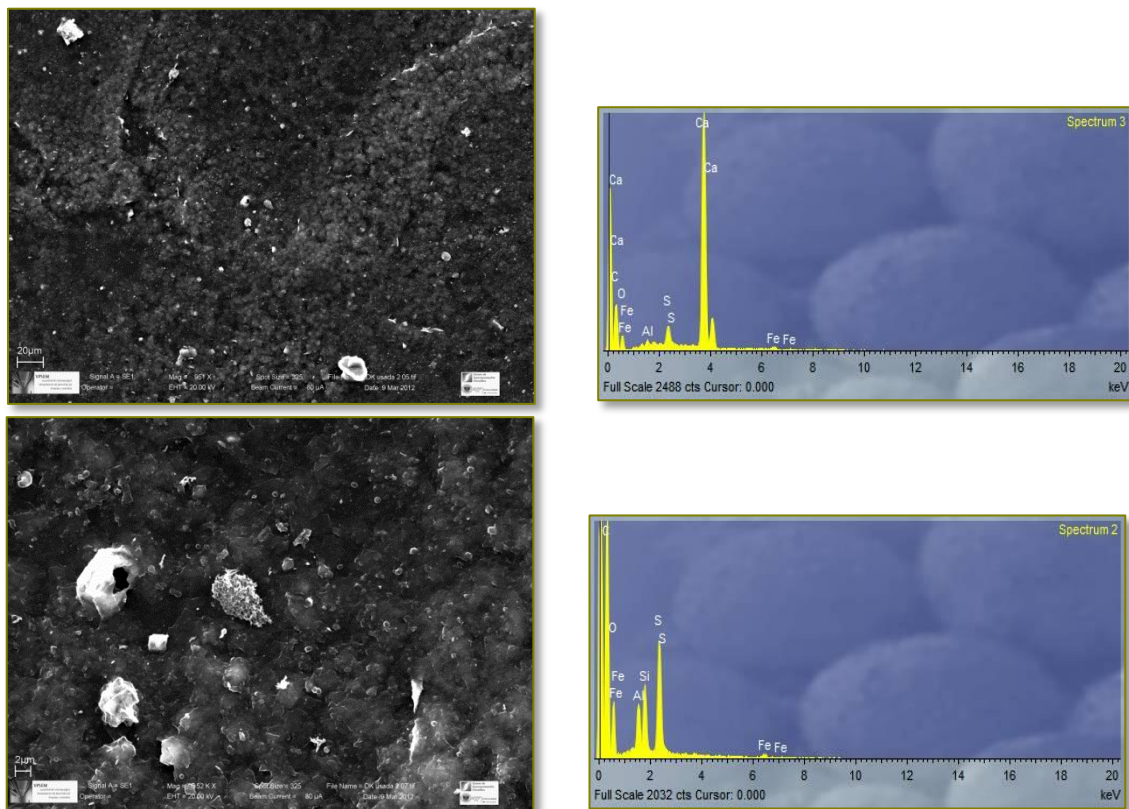


Fig. 4.IV.3. Análisis HR-SEM (paneles izquierdos: panel superior (5x), medio (10x) e inferior 15x) de la capa activa de la membrana AK (OI) tras ensayo a 8 bar, 22 °C y 2,55 m/s

A)



B)

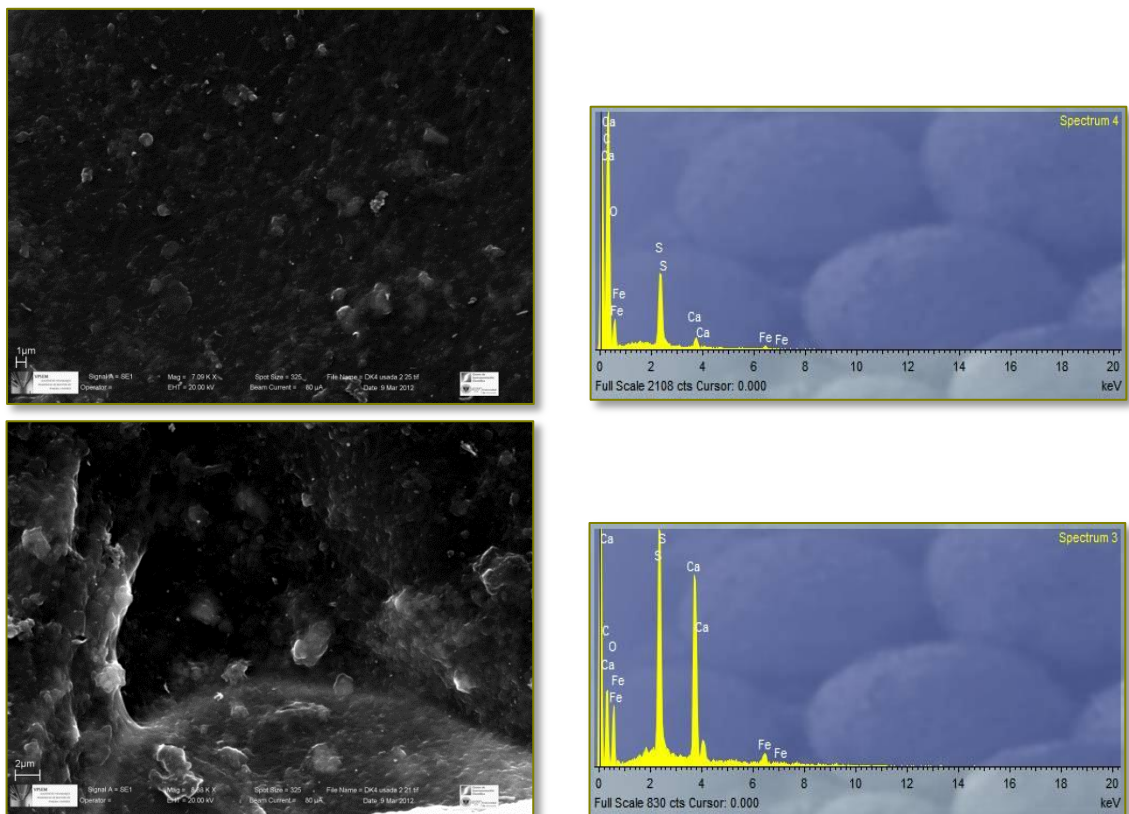


Fig. 4.IV.4. Análisis HR-SEM (izq.) y microanálisis (derecha) de la capa activa de la membrana DK (NF) tras ensayos a presión superior (panel A) e igual (panel B) a la del flujo sostenible ($P_{th} - J_{th}$).

4.IV.2. Estudio del tiempo, temperatura y velocidad tangencial de limpieza hidráulica

Se llevaron a cabo ensayos de limpieza hidráulica con la membrana SC (OI) a presión 2,7 bar, ensayando distintos parámetros de operación de la limpieza: velocidad tangencial sobre la membrana (1,5 - 4 m/s), temperatura (15 - 35 °C) así como tiempo de limpieza hidráulica (5 - 30 min).

En primer lugar se realizaron ensayos de limpieza hidráulica en condiciones operacionales de limpieza fijas - temperatura de lavado 22 °C, presión 2,7 bar y tiempo 10 min - y se observó el efecto de la velocidad tangencial de la limpieza hidráulica (1,5, 2,5 y 4 m/s) en el factor de recuperación final de la permeabilidad hidráulica de la membrana (FR_{Kw}). Los resultados se muestran en la **Tabla 4.IV.1** y **Fig. 4.IV.5**.

Tabla 4.IV.1

Influencia de la velocidad tangencial en la eficiencia del lavado hidráulico.

F_l , L/h	v_t , m/s	$N_{Reynolds}$	FR_{Kw} , %
1,8	1,52	$0,8 \cdot 10^4$	1,33
3,0	2,55	$1,3 \cdot 10^4$	4,04
4,8	4,01	$2,1 \cdot 10^4$	5,08

* v_t : velocidad tangencial de lavado; * F_l : caudal de lavado;

* FR_{Kw} : factor recuperación permeabilidad; condiciones lavado: 2,7 bar, 22 °C y 10 min.

Como se observa, el mayor porcentaje de recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana se consigue a la mayor velocidad tangencial ensayada (4 m/s, correspondiente a una turbulencia igual a $N_{Re} = 2,1 \cdot 10^4$). Una mayor velocidad tangencial de la limpieza hidráulica sobre la membrana genera una mayor fuerza de cizalla, permitiendo un mejor arrastre de los depósitos adheridos débilmente a su superficie.

A continuación se procede a realizar una serie de ensayos para estudiar el tiempo (5 - 30 min) y temperatura (15 - 35 °C) óptimos del lavado hidráulico. Se selecciona la velocidad tangencial óptima encontrada (4 m/s) y se fija la presión de nuevo en el valor mínimo de 2,7 bar. En la **Fig. 4.IV.6** y **Tabla 4.IV.2** se muestra la influencia de la temperatura y tiempo en la eficiencia del lavado hidráulico, y en la **Fig. 4.IV.7** se observa el factor de recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana a los 15 min de lavado hidráulico a las temperaturas ensayadas (15 - 35 °C).

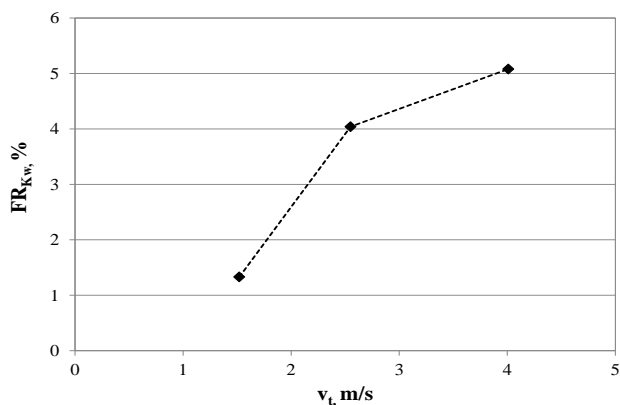


Fig. 4.IV.5. Influencia de la velocidad tangencial en la eficiencia del lavado hidráulico (FR_{Kw} = factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana); condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 22 °C, 10 min. Membrana SC (OI).

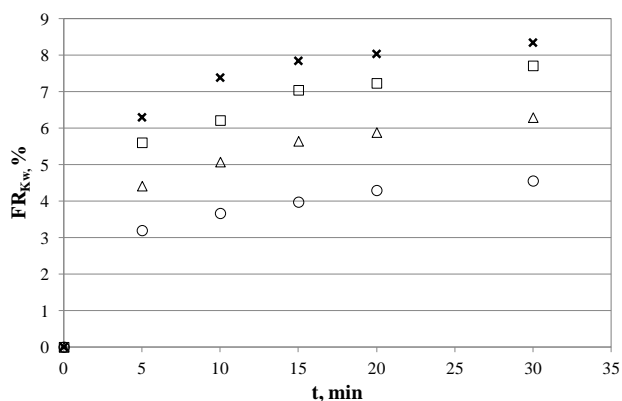


Fig. 4.IV.6. Influencia de la temperatura y tiempo en la eficiencia del lavado hidráulico (FR_{Kw} = factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana); condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 4,01 m/s: o = 15 °C (L_{H1}); Δ = 22 °C (L_{H2}); \square = 30 °C (L_{H3}); \times = 35 °C (L_{H4}). Membrana SC (OI). * L_H : limpieza hidráulica.

Tabla 4.IV.2

Influencia de la temperatura y tiempo en la eficiencia del lavado hidráulico.

t, min	FR_{Kw} , %			
	T = 15 °C	T = 22 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
5	0	0	0	0
10	3,2	4,42	5,61	6,3
15	3,67	5,08	6,22	7,39
20	3,98	5,65	7,05	7,85
30	4,3	5,89	7,24	8,04

Condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 4,01 m/s.

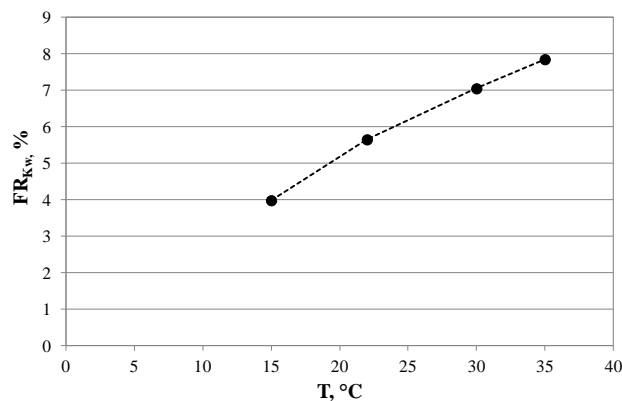


Fig. 4.IV.7. Influencia de la temperatura en la eficiencia del lavado hidráulico a los 15 min (FR_{Kw} = factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana); condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 4,01 m/s. Membrana SC (OI).

Se puede denotar una mayor recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana (FR_{Kw}) cuanto mayor es la temperatura del lavado hidráulico (**Fig. 4.IV.7**). Se observa también que, a partir de un tiempo de lavado de 15 min, el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana tiende a hacerse asintótico, es decir, el porcentaje de recuperación es cada vez menor (**Fig. 4.IV.6**). Para un tiempo de lavado hidráulico de 15 min, a las temperaturas de 15, 22, 30 y 35 °C, el FR_{Kw} es 3,7, 5,1, 6,2 y 7,4 % respectivamente, mientras que al final del ensayo de lavado hidráulico (30 min) el FR_{Kw} es 4,3, 5,9, 7,2 y 8,1 % para las respectivas temperaturas de lavado. Por tanto, se toma como tiempo de lavado hidráulico el comprendido entre 10 y 15 min, a una temperatura de lavado entre 30 - 35 °C.

4.IV.3. Limpieza química: estudio de la composición química y concentración óptimas de la disolución de limpieza

A continuación se procedió al estudio de la limpieza química de las membranas. Un protocolo de limpieza eficiente reside en una correcta elección del agente o agentes químicos de limpieza, así como de unas condiciones de limpieza adecuadas, ambas en base a tener en cuenta dos mecanismos importantes como son (i) la reacción química entre los agentes de limpieza y los depósitos de fouling, y (ii) la transferencia de materia de dichos agentes químicos de limpieza desde hasta la fase acuosa de alimentación hasta la capa de fouling y de los contaminantes desde dicha capa de fouling hacia la fase acuosa de alimentación.

Del modo anteriormente descrito, se estudió en primer lugar la influencia de la concentración inicial de cada reactivo de limpieza - ácido cítrico 1-hidrato ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), ácido clorhídrico (HCl, 37% v/v), ácido nítrico (HNO_3 70% v/v), ácido sulfúrico (H_2SO_4 95-98% v/v),

hidróxido sódico (NaOH), SDS (dodecil sulfato de sodio, $C_{12}H_{25}NaO_4S$) y EDTA- Na_2 2-hidrato ($C_{10}H_{14}N_2 Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) - en el factor de recuperación del flujo de permeado (concentración de los reactivos de limpieza 0,05 - 0,5 % p/v), en condiciones operacionales de limpieza fijas: tiempo 10 min, temperatura $22 \pm 0,1$ °C, presión 2,7 bar y velocidad tangencial 4 m/s. Los resultados se reportan en la **Fig. 4.IV.8** y **Fig. 4.IV.9**, así como en la **Tabla 4.IV.3**.

El ácido nítrico (HNO_3), ácido fuerte ($pK_a = -2$), mostró una eficiencia en la eliminación de los materiales depositados sobre la superficie de la membrana relativamente baja, aumentando su capacidad de limpieza ligeramente a mayor concentración del mismo ($FR_{Kw} = 8,7 - 9,9$ % para concentraciones entre 0,25 - 0,5 % p/v). Del mismo modo ocurrió para el ácido sulfúrico (H_2SO_4), también ácido fuerte ($pK_a = -6,62$) que mostró una eficiencia similar aunque ligeramente inferior al HNO_3 , e igualmente a mayor concentración exhibió una ligera mayor eficiencia de limpieza ($FR_{Kw} = 4,5 - 8$ % para concentraciones entre 0,05 - 0,25 % p/v), si bien a la mayor concentración vio reducida su capacidad de limpieza ($FR_{Kw} = 8 - 6,9$ % para concentración de ácido 0,25 - 0,5 % p/v). Por tanto, la concentración óptima para el H_2SO_4 fue 0,25 % p/v, mientras que para el HNO_3 fue 0,5% p/v.

Tabla 4.IV.3

Influencia de la concentración inicial del agente de limpieza en el FR_{Kw} . Membrana SC (OI).

Conc ^{ón} , % p/v Agente	0,05	0,1	0,25	0,5
HCl	19,2	21,2	27,8	41,2
HNO_3	3,3	6,1	8,7	9,9
H_2SO_4	4,5	7,4	8	6,9
ác. cítrico 1-hidrato	14,4	15,1	18,3	29,3
SDS	20,8	33,1	18	15,6
EDTA- Na_2 2-hidrato	4,2	11,5	21,3	27,4
NaOH	34,1	46,4	51,5	53,1
EDTA- Na_2 2-hidrato + NaOH	39,2	41,9	55,5	57,1
NaOH + SDS	52,8	82,1	66,2	61,1
(i) ác. cítrico + (ii) NaOH + SDS	53,1	85,1	80	73,8

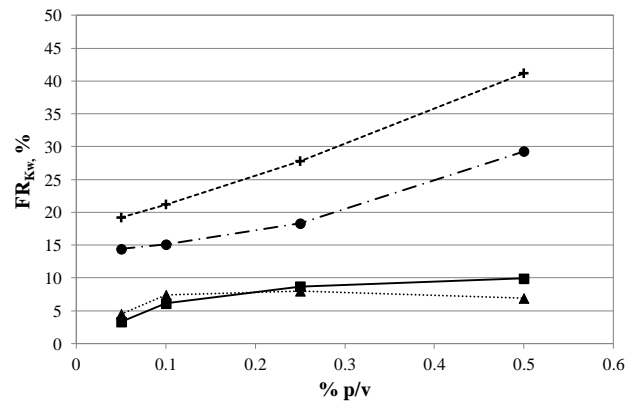


Fig. 4.IV.8. Influencia de la concentración del agente de limpieza en el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana (FR_{Kw}): ▲ = H₂SO₄; ■ = HNO₃; + = HCl; ● = ác. cítrico 1-hidrato; condiciones de limpieza: 2,7 bar, 4,01 m/s, 22 °C, 10 min. Membrana SC (OI).

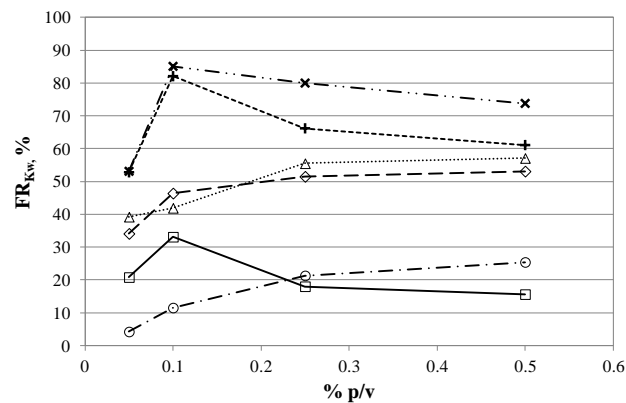


Fig. 4.IV.9. Influencia de la concentración del agente de limpieza en el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana (FR_{Kw}): □ = SDS; ○ = EDTA-Na₂ 2-hidrato; ◇ = NaOH; Δ = EDTA-Na₂ 2-hidrato + NaOH; + = SDS + NaOH; x = (i) ác. cítrico 1-hidrato + (ii) SDS + NaOH; condiciones de limpieza: 2,7 bar, 4,01 m/s, 22 °C, 10 min. Membrana SC (OI).

En este respecto, los ácidos (**Fig. 4.IV.8**) pueden eliminar las incrustaciones e hidróxido de hierro, disolviéndolos de tal modo que la corriente tangencial los arrastre de la superficie de la membrana. Los agentes ácidos también pueden hidrolizar algunos compuestos orgánicos como proteínas y polisacáridos. No debemos olvidar tampoco que algunas especies iónicas tales como los iones de calcio (Ca^{2+}) tienden a promover formación de puentes inter e intramoleculares y agregación de materia orgánica, lo que da lugar a una capa de fouling más densa y más fuertemente adherida a la membrana (Elimelech *et al.*, 1997; Peng y Escobar, 2003; Sangyoun Lee *et al.*, 2006; Zhu y Elimelech, 1997). Como se observa, una mayor

concentración de estos agentes ácidos se traduce en mayor capacidad para la eliminación de todos estos contaminantes. En el caso del H_2SO_4 , concentraciones muy elevadas empobrecen la capacidad de limpieza de dichos contaminantes, probablemente debido a la descomposición, a esas altas concentraciones de ác. sulfúrico, de algunos materiales depositados en la superficie de la membrana que pueden dar lugar a la formación de solutos que provoquen mayor fouling durante la limpieza (fouling secundario).

En ese sentido, el ácido clorhídrico (HCl) mostró la mayor eficacia de limpieza entre los agentes ácidos ($\text{FR}_{\text{Kw}} = 41,2\%$ para concentración inicial $[\text{HCl}]_0 = 0,5 \%$ p/v), y dicha eficacia aumenta a mayor concentración inicial del mismo ($\text{FR}_{\text{Kw}} = 21,2 - 41,2 \%$ para concentraciones entre 0,1 - 0,5 % p/v). Como se ha señalado, una evaluación de la constante de solubilidad (K_s) así como de la concentración iónica y alcalinidad (ver apartados 4.1.2.9-12) del influente (agua residual oleícola pretratada) nos indica que los depósitos de fouling en la superficie de la membrana pueden contener incrustaciones de CaCO_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Esto se confirma en los microanálisis realizados en la autopsia de las membranas tras los ensayos de OI en semicontinuo. El carbonato cálcico tiene propiedades básicas y no es soluble en agua. El ácido clorhídrico (ác. fuerte $\text{pK}_a = -6,2$) es, por tanto, capaz de eliminar completamente estas precipitaciones con la ventaja añadida sobre otros ácidos, como el HNO_3 y el H_2SO_4 , de no degradar la materia orgánica. Dicha degradación de materia orgánica puede dar pie a la formación de fouling secundario. Además, las sales derivadas del HCl son más solubles comparadas con la de otros ácidos (Greenwood y Earnshaw, 1997).

Con respecto a los ácidos como agentes de limpieza de los depósitos de fouling de las membranas, las eficiencias de limpieza superiores al 100% deben analizarse detenidamente. Si la permeabilidad de la membrana después del protocolo de limpieza es mayor que la inicial, podría haberse dañado la membrana. Esto conllevará a una pérdida drástica de la capacidad de rechazo de la membrana (prácticamente hasta cero). Por tanto, si sucede esto hay que comprobar que no ha habido una caída del rechazo de la membrana después de la limpieza química. Si el rechazo no ha variado, quiere decir que la mayor permeabilidad post lavado no se debe a daños en la membrana, sino a una mayor hidrofiliidad de la misma en virtud del contacto con la solución ácida (Madaeni *et al.*, 2001).

Por último, el ácido cítrico (ácido débil, $\text{pK}_a = 3,15$) posee una eficacia de limpieza inferior a la del HCl, pero superior ($\text{FR}_{\text{Kw}} = 29,3\%$ para concentración inicial $[\text{ác. cítrico}]_0 = 0,5 \%$ p/v) a las del HNO_3 y el H_2SO_4 . Igualmente, su eficacia de limpieza mejora al aumentar la concentración del mismo ($\text{FR}_{\text{Kw}} = 15,1 - 29,3 \%$ para concentraciones entre 0,1 - 0,5 % p/v). El ácido cítrico es muy efectivo para la limpieza de membranas con depósitos de hierro coloidal e

hidróxido de hierro, puesto que no sólo disuelve los precipitados sino que también forma complejos con el hierro, dando lugar con el Fe^{3+} a un complejo bidentado mononuclear (Madaeni *et al.*, 2001), facilitándose de este modo su arrastre de la superficie de la membrana. Lo que es más, es capaz de hidrolizar algunos compuestos orgánicos como proteínas y polisacáridos.

Como agente de limpieza alcalino se ha utilizado hidróxido de sodio (NaOH). Éste tiene características cáusticas que facilitan la eliminación de partículas depositadas o adheridas a la superficie de la membrana. Como se observa en la **Fig. 4.IV.9**, la eficacia de limpieza del hidróxido de sodio aumenta con su concentración: $\text{FR}_{\text{Kw}} = 34,1 - 53,1$ % para concentraciones entre 0,05 - 0,5 % p/v. La limpieza alcalina resultó más efectiva que las limpiezas ácidas. Las soluciones de limpieza alcalinas son útiles para eliminar microorganismos y materia orgánica depositados en las membranas. Sus características cáusticas tienen doble función de hidrólisis y solubilización de la capa orgánica de fouling. La presencia de iones hidroxilo en las soluciones cáusticas ayudan a disgregar la capa de fouling por los siguientes mecanismos: (i) aumento de la fuerza iónica, (ii) aumento de la solubilidad de los contaminantes orgánicos, y (iii) aumento del pH (Madaeni *et al.*, 2001). El aumento del pH da lugar a un incremento de la carga negativa de la materia orgánica depositada sobre la superficie de la membrana, en virtud de la desprotonación de los grupos fenólicos y carboxílicos (Al-Amoudi y Lovitt, 2007; Zondervan y Roffel, 2007). Esto mejora la repulsión y arrastre de los depósitos orgánicos de la superficie de la membrana.

Las limpiezas cáusticas pueden hidrolizar solutos orgánicos como polisacáridos y proteínas, así como partículas de grasa y aceite que pueden reaccionar con el hidróxido de sodio mediante saponificación, dando lugar a micelas jabonosas solubles en agua. Además, como se ha indicado, las sustancias húmicas presentes contienen grupos funcionales que son ácidos orgánicos, cuya acidez varía desde $\text{pK}_a = 1,2$ (ác. oxálico) hasta 12 (fenol), con un pK_a medio de 4,2 (Thurman, 1985). Durante las limpiezas cáusticas, el pH de la solución de limpieza se encuentra en valores de pH hasta 11. A estos valores de pH, como se ha dicho, la carga negativa de las moléculas orgánicas experimenta un gran aumento, y en consecuencia su solubilidad. La porción hidrofílica de las moléculas orgánicas posee una gran fuerza de adhesión a la superficie de las membranas. De este modo se debilita la adhesión entre la membrana y los depósitos de materia orgánica. Además, las moléculas orgánicas presentes se caracterizan por tener una configuración lineal y compacta debido a la repulsión entre grupos funcionales cargados negativamente (Stumm y Morgan, 1996; Hong y Elimelech, 1997). Este cambio en la configuración de las moléculas orgánicas da lugar a una capa de fouling menos densa, lo cual facilita la penetración de los agentes químicos de limpieza, aumentando la transferencia de materia y mejorando la eficiencia de limpiezas.

Se comprobó también la eficiencia de limpieza con agentes quelantes, seleccionando para ello EDTA- Na_2 2-hidrato. En la molécula de EDTA existen seis posiciones moleculares que pueden formar enlaces de hidrógeno y complejarse con los contaminantes de la capa de fouling de la membrana (Madaeni *et al.*, 2001). Los resultados de las limpiezas químicas con EDTA- Na_2 2-hidrato muestran un factor de recuperación (FR_{Kw}) de la permeabilidad inicial de la membrana que aumenta desde 11,5 - 27,4 % para concentración inicial del agente de limpieza quelante entre 0,1 - 0,5 % (**Fig. 4.IV.9**). Los resultados demuestran que el EDTA- Na_2 2-hidrato es un agente químico de limpieza moderado en las condiciones de fouling generadas por el agua residual oleícola pretratada. Teniendo en cuenta que la mayor fuente de fouling de estas aguas reside en materia orgánica remanente del pretratamiento, el EDTA- Na_2 2-hidrato no pudo eliminarlas, puesto que es un agente quelante para sustancias inorgánicas. A ese respecto, sí resulta efectivo al pH de nuestra agua residual (pH = 7,8 - 8,2), eliminando algunas especies iónicas tales como los iones de calcio (Ca^{2+}), que tienden a promover formación de puentes inter e intramoleculares y agregación de materia orgánica, generando a una capa de fouling más densa y más fuertemente adherida a la membrana (Elimelech *et al.*, 1997; Peng y Escobar, 2003; Sangyoun Lee *et al.*, 2006; Zhu y Elimelech, 1997), así como hierro coloidal. Madaeni *et al.* (2001) obtuvieron resultados similares con otras aguas residuales.

Como agente surfactante se utilizó dodecil sulfato de sodio (SDS). En la **Fig. 4.IV.5** podemos ver que este surfactante aniónico tiene una eficiencia de limpieza máxima, en las condiciones ensayadas, de 33,1% para una concentración inicial de SDS de 0,1 % p/v. La eficiencia de limpieza del SDS se vio incrementada desde 20,8 a 33,1% al aumentar la concentración inicial del mismo desde 0,05 a 0,1 % p/v, y posteriormente la eficiencia de limpieza cayó al aumentar dicha concentración inicial ($\text{FR}_{\text{Kw}} = 33,1 - 15,6$ % al aumentar la concentración inicial de SDS de 0,1 - 0,5% p/v).

Esto se debe a la concentración micelar crítica (CMC), que se define como la concentración de surfactante por encima de la cual se forman espontáneamente micelas. En este punto de concentración, la agregación de los surfactantes en forma de micelas provoca que el área de contacto de la parte hidrofóbica del surfactante con el agua disminuya notablemente. A concentraciones de SDS entre 0,1 - 0,25 % p/v nos encontramos próximos a la concentración micelar crítica del SDS, que es igual a 8,2 mM para agua pura a 25 ° C (Rosen, 1989). A concentraciones altas de SDS, la elevada presencia de micelas reduce la eficiencia de limpieza, en parte debido a la obstrucción que éstas generan a la permeabilidad del solvente a través de la membrana. Para concentraciones por encima a la concentración micelar crítica aumenta el número de micelas, siendo importante llevar a cabo el protocolo de limpieza a concentraciones de SDS por debajo de este valor (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

EL SDS es un surfactante anfifílico/anfipático, es decir es un compuesto que posee estructura hidrofóbica e hidrofílica, por tanto las interacciones surfactante-membrana estarán dominadas por reacciones ambas hidrofílica e hidrofóbica. El SDS puede reducir de la tensión superficial de las moléculas adyacentes (Madaeni *et al.*, 2001; Rosen, 1989), y de ésta manera favorece la eliminación y arrastre de los depósitos.

Complementariamente, se llevaron a cabo protocolos de limpieza con agentes combinados, en las mismas condiciones operacionales fijas que las indicadas para las limpiezas con un solo agente de lavado. En primer lugar se llevó a cabo la limpieza con disolución de NaOH + EDTA-Na₂ 2-hidrato, asociándose de esta manera la capacidad cáustica del primero sobre los depósitos orgánicos con la acción quelante respecto del fouling inorgánico del segundo. Se alcanzó así una recuperación máxima de la permeabilidad de la membrana del 57,1 % para una concentración de ambos reactivos del 0,5 % p/v (**Fig. 4.IV.5**).

En siguiente lugar se procedió a evaluar la eficiencia de limpieza de una disolución de NaOH + SDS. Esta limpieza consiguió una recuperación de la permeabilidad de la membrana máxima del 82,1 % para una concentración del 0,1 % p/v de ambos reactivos. La limpieza óptima de una membrana colmatada de depósitos de fouling orgánico requiere ambos agentes surfactante y alcalino (Madaeni *et al.*, 2001). Li *et al.* (2005) comprobaron que la eficacia de limpieza de una disolución de SDS + NaOH era mayor que la de ambos reactivos por separado. La eficiencia de limpieza mejoró del 52,8 % al 82,1% al aumentar la concentración inicial de ambos agentes de limpieza del 0,05% al 0,1 % p/v, aumentando la capacidad detergente del SDS junto con la de hidrólisis y solubilización del NaOH. La presencia de los iones hidroxilo del NaOH origina un incremento de la carga negativa de la materia orgánica, viéndose favorecida la limpieza de dichos depósitos ya que, además, se induce una disminución de la tensión superficial por acción de la adición del surfactante. Esto da lugar a un incremento de la solubilidad de los depósitos orgánicos (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

Se constata, por tanto, un efecto sinérgico entre ambos agentes alcalino y surfactante. Sin embargo, al aumentar progresivamente la concentración de ambos reactivos por encima del 0,1%, el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana (FR_{Kw}) empeoró ($FR_{Kw} = 66,2 - 61,1$ % al aumentar la concentración inicial de ambos reactivos a 0,25 - 0,5% p/v). Como se ha indicado anteriormente, a concentraciones de SDS cercanas a 0,25% p/v nos encontramos próximos a la concentración micelar crítica del surfactante, lo que reduce la eficiencia de la limpieza del mismo.

En último lugar se efectuó una limpieza sobre la membrana en dos etapas: (i) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato seguida de (ii) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (**Fig. 4.IV.9**). Se enjuagó (“rinsing”) la membrana con agua MilliQ® (18 MΩ·cm)

entre cada una de las etapas, para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre su superficie.

Mediante este protocolo de limpieza se llegó a recuperar hasta un 85,1 % la permeabilidad inicial de la membrana, para una concentración inicial de la terna de reactivos de 0,1 % p/v. Este protocolo se mostró como el más eficiente de los ensayados, ligeramente por encima del protocolo con disolución NaOH + SDS. Al igual que para dicho protocolo, al aumentar la concentración de los reactivos de limpieza desde un 0,05 a 0,1 % p/v mejoró notablemente la eficiencia de lavado ($FR_{Kw} = 53,1 - 85,1$ %), para luego disminuir al seguir incrementado la concentración de reactivos ($FR_{Kw} = 80 - 73,8$ % al aumentar la concentración inicial de ambos reactivos a 0,25 - 0,5% p/v) debido a que, como decíamos, se superó la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante. Mediante esta limpieza de dos etapas combinadas se consigue la eliminación de incrustaciones ($CaCO_3$) e hidróxido de hierro (etapa ácida), junto con la disgregación de los depósitos orgánicos (por acción de NaOH + SDS).

4.IV.4. Limpieza química: efecto de los parámetros de operación de limpieza

Debido a que la limpieza de las membranas implica una serie de reacciones químicas entre los agentes de limpieza y los depósitos de fouling, la eficiencia de limpieza estará condicionada por una serie de factores que afectarán a la transferencia de materia y las reacciones químicas. Estos factores, aparte de la concentración de los reactivos ya estudiada, serán la temperatura, tiempo y condiciones hidrodinámicas (presión, velocidad tangencial) del protocolo de limpieza.

A continuación se estudiaron dichos parámetros de operación para el protocolo de limpieza que previamente mostró mayor eficiencia en el estudio de la composición química y concentración óptimas de la disolución de limpieza, basado en dos etapas: (i) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v), enjuagando (“rinsing”) la membrana con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) al inicio y entre cada una de las etapas para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre su superficie (5-10 min, 2,7 bar y 30 °C, modo recirculación). La presión de operación de la limpieza química se mantuvo en el mínimo ofrecido por el equipo (2,7 bar), pues a mayor presión se puede provocar la compactación de la capa de fouling sobre la membrana (aumento de la resistencia, taponamiento y bloqueo de poros), haciendo más difícil su eliminación e incluso dando lugar a la irreversibilidad (Fane, 1990).

A continuación se procede a realizar una serie de ensayos para estudiar la temperatura (15 - 35 °C), velocidad tangencial (1,5 - 5,1 m/s) y el tiempo (5 - 30 min) óptimos de la limpieza química.

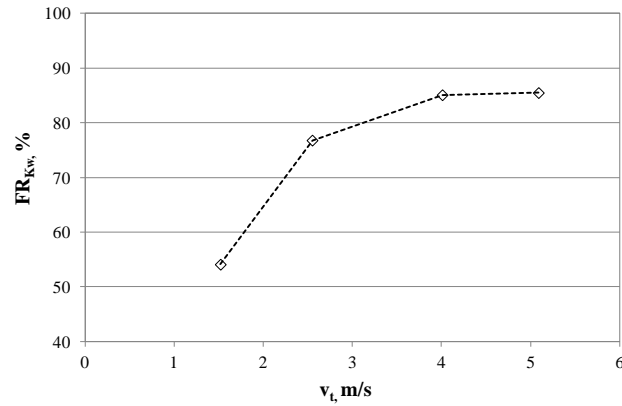


Fig. 4.IV.10. Influencia de la velocidad tangencial en la eficiencia del lavado químico (FR_{Kw} = factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana); condiciones de limpieza química: 2,7 bar, 22 °C, 10 min. Membrana SC (OI).

Tabla 4.IV.4

Influencia de la velocidad tangencial en la eficiencia del lavado químico. Membrana SC (OI).

Condiciones de limpieza química: 2,7 bar, 22 °C, 10 min.

F_l , L/h	v_t , m/s	$N_{Reynolds}$	FR_{Kw} , %
1,8	1,52	$0,8 \cdot 10^4$	54,1
3,0	2,55	$1,3 \cdot 10^4$	76,8
4,8	4,01	$2,1 \cdot 10^4$	85,1
6,0	5,09	$2,6 \cdot 10^4$	85,5

* v_t : velocidad tangencial de lavado; * F_l : caudal de lavado;

* FR_{Kw} : factor recuperación permeabilidad; condiciones lavado: 2,7 bar, 22 °C y 10 min.

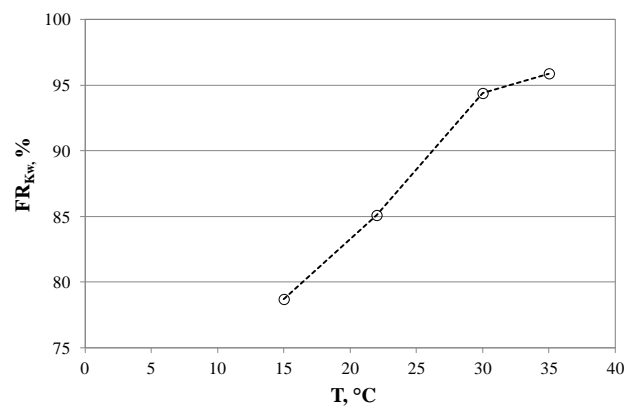


Fig. 4.IV.11. Influencia de la temperatura en la eficiencia del lavado químico (FR_{Kw} = factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana); condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 4,01 m/s, 10 min Membrana SC (OI).

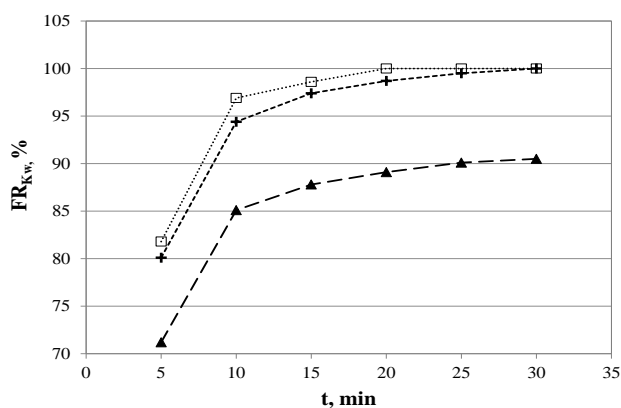


Fig. 4.IV.12. Influencia del tiempo de limpieza química en el factor de recuperación de la permeabilidad de la membrana (FR_{Kw}); condiciones de limpieza hidráulica: 2,7 bar, 4,01 m/s. \blacktriangle = 22 °C, \square = 30 °C y $+$ = 35 °C. Membrana SC (OI).

4.IV.4.1. Efecto de la velocidad tangencial

Se estudió el efecto de la velocidad tangencial (v_t) en la eficiencia de la limpieza química (FR_{Kw}) de la membrana, como se indicó anteriormente, fijando las demás condiciones operacionales de limpieza: presión 2,7 bar, temperatura de la disolución de limpieza 22 °C y tiempo total de limpieza 10 min (**Fig. 4.IV.10**).

Se observa que la velocidad tangencial tiene un efecto en la limpieza química similar al observado previamente en la limpieza hidráulica (**Tabla 4.IV.4**). Se constata que la recuperación de la permeabilidad de la membrana tras el lavado químico (FR_{Kw}) aumenta notablemente al incrementar la velocidad tangencial de la disolución de limpieza sobre la membrana: $FR_{Kw} = 54,1\%$ a una velocidad tangencial de 1,52 m/s, equivalente a una turbulencia en número de Reynolds (N_{Re}) de $0,8 \cdot 10^4$, mientras que $FR_{Kw} = 76,8\%$ a 2,55 m/s, equivalente a $N_{Re} 1,3 \cdot 10^4$. Sin embargo, la recuperación de la membrana se va haciendo asintótica al aumentar la velocidad tangencial de la disolución de limpieza sobre la membrana a valores próximos a 4 m/s ($FR_{Kw} = 85,1\%$), alcanzando su máximo a 5,1 m/s ($FR_{Kw} = 85,5\%$).

Se denota que la eficiencia de la limpieza química se incrementa considerablemente al aumentar la velocidad tangencial a valores desde 1,52 a 4 m/s, puesto que la turbulencia favorece el contacto para la reacción entre los depósitos de fouling y los agentes químicos de limpieza, aumentando así la transferencia de materia, junto con un efecto cizalla suficiente para impulsar el arrastre de ambos depósitos y agentes químicos de la superficie de la membrana hacia la fase acuosa de alimentación. Por otro lado, como se observa, un ulterior aumento de la velocidad tangencial (v_t) no ofrece una mejora considerable del factor de recuperación de la membrana tras la limpieza química (el FR_{Kw} aumenta desde 85,1% a una v_t de 4 m/s, hasta

85,5% a v_t de 5,1 m/s), puesto que no da lugar a una mejor transferencia de materia entre los agentes químicos y los contaminantes, ni un significativo mayor arrastre de estos últimos desde la superficie de la membrana (Al-Amoudi y Lovitt, 2007; Madaeni *et al.*, 2001).

4.IV.4.2. Efecto de la temperatura de limpieza

La temperatura afecta tanto al equilibrio como a la cinética de las reacciones, y por tanto puede jugar un papel importante en la eficiencia de limpieza química de las membranas, pudiendo favorecer la recuperación de la permeabilidad inicial de las mismas.

Se analizó por tanto la influencia de la temperatura de la disolución de limpieza en la eficiencia de la limpieza química (**Fig. 4.IV.11**). Se llevaron a cabo limpiezas químicas, según lo ya descrito, a temperaturas en un rango entre 15 - 35 °C, fijando las demás condiciones operacionales de limpieza: presión 2,7 bar, tiempo total de limpieza 10 min y velocidad tangencial de la disolución de limpieza sobre la membrana de 4 m/s.

Como decíamos, la temperatura puede afectar a la limpieza química de las membranas por (i) cambio de la constante de equilibrio de la reacción química contaminante-agente de limpieza, (ii) cambio de la cinética de dicha reacción o reacciones y (iii) cambio de la solubilidad de los depósitos de fouling, así como de los productos de reacción derivados de la limpieza (Sangyoun Lee *et al.*, 2006).

Se produjo una mejora exponencial del factor de recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana ($FR_{Kw} = 78,7 - 94,4 \%$) al aumentar la temperatura de la disolución de limpieza desde 15 a 30 °C, y posteriormente la eficiencia se incrementó en menor grado hasta alcanzar una recuperación máxima de 95,9 % a 35 °C. Como se advierte, un aumento de la temperatura de limpieza de 30 a 35 °C produce sólo una ligera mejora (1,5 %) de la eficiencia de la limpieza.

Una mayor temperatura de la disolución de limpieza da lugar a un aumento de la tasa de transferencia de materia, así como aumento de la solubilidad de los depósitos, salvo algunas excepciones como son el caso de los carbonatos de calcio y magnesio. Finalmente, hay que evitar siempre operar o limpiar a temperaturas por encima de la máxima tolerada por el material de la membrana.

4.IV.4.3. Efecto del tiempo de limpieza

Finalmente se estudió el efecto del tiempo de limpieza óptimo para el protocolo de limpieza químico de las membranas, puesto que es un parámetro importante en la eficiencia de limpieza de las mismas. Un tiempo de limpieza óptimo reducirá los costes de operación, así como los tiempos de parada.

Al igual que en el análisis del efecto de la velocidad tangencial y temperatura de la disolución de limpieza en la recuperación de la membrana, se llevó a cabo una limpieza química consistente en (i) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v), enjuagando (“rinsing”) la membrana con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) al inicio y entre cada una de las etapas para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre su superficie. Se examinó el efecto del tiempo en la eficiencia de la limpieza química de la membrana en condiciones hidrodinámicas de limpieza fijas: 2,7 bar de presión y velocidad tangencial de la disolución de limpieza 4 m/s, para las temperaturas de limpieza (22, 30 y 35 °C) que se observaron que, en el estudio del efecto de la temperatura en la eficiencia de la limpieza química, dieron un mayor FR_{Kw} (**Fig. 4.IV.12**).

Se advierte cómo un mayor tiempo de limpieza deriva en principio en una mayor eficiencia de la limpieza química. La eficiencia de la limpieza química (FR_{Kw}) aumenta considerablemente para todas las temperaturas al aumentar el tiempo de limpieza de 5 a 10 min (de 71,2 %, 80,1 % y 81,8 % a 22, 30 y 35 °C, hasta 85,5 %, 94,4 % y 96,9 % respectivamente), llegando a los 15 min hasta un valor de FR_{Kw} de 87,8 %, 97,4 % y 98,6 % a 22, 30 y 35 °C, respectivamente. Como se observa, al aumentar progresivamente el tiempo de limpieza por encima de los 15 min, el incremento de la recuperación de la permeabilidad membrana es cada vez menor, llegándose a alcanzar la recuperación total de la permeabilidad de la membrana ($FR_{Kw} = 100$ %) a los 30 y a los 20 min respectivamente para temperaturas de la disolución de limpieza de 30 y 35 °C. Sin embargo, para la temperatura de 22 °C la recuperación de la permeabilidad se hace asintótica ya a partir de los 10 minutos de limpieza, sin llegar a alcanzar la recuperación total ($FR_{Kw} = 90,1 - 90,5$ % a los 25 - 30 min).

Se aprecia por tanto también un efecto evidente de la temperatura en la cinética de la reacción entre agentes químicos de limpieza - depósitos de fouling: la recuperación de la permeabilidad de la membrana es más rápida a mayor temperatura de la disolución de limpieza, puesto que se alcanzan mayores FR_{Kw} a menores tiempos, llegando a la recuperación total de la permeabilidad de la membrana ($FR_{Kw} = 100$ %) a 20 min a 35 °C frente a tiempos de 30 minutos a 30 °C.

4.IV.5. Aplicación del protocolo de limpieza para la recuperación de las membranas en los ensayos en semicontinuo

A continuación se analizó la eficiencia del protocolo de limpieza - (i) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii) limpieza alcalina - detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v) a 2,7 bar, 4 m/s, 30 °C y 25 min, enjuagando (“rinsing”) la membrana con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) entre cada una de las etapas (2,7 bar, 4 m/s) para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre su superficie, así como de

manera previa y al final de la limpieza química - aplicándolo para la recuperación de la permeabilidad (K_w') de ambas membranas de OI (AK y SC, GE Water and Process Technologies, USA) al final de cada uno de los ensayos en semicontinuo (diafiltración).

Con respecto a la limpieza química de los depósitos de fouling de las membranas, las eficiencias de limpieza superiores al 100% deben analizarse detenidamente. Si la permeabilidad de la membrana después del protocolo de limpieza es mayor que la inicial, podría haberse dañado la membrana. Esto conllevará a una pérdida drástica de la capacidad de rechazo de ésta (prácticamente hasta cero).

Por tanto, si sucede esto hay que comprobar que no ha habido una caída del rechazo de la membrana después de la limpieza química. Si el rechazo no ha variado, quiere decir que la mayor permeabilidad post lavado no se debe a daños en la membrana, sino a una mayor hidrofiliidad de ésta debido al contacto con la solución ácida (Madaeni *et al.*, 2001).

En la **Tabla 4.IV.5** se pueden observar los valores del factor de recuperación (FR_{K_w}) de la permeabilidad de la membrana SC (OI) después del protocolo de limpieza óptimo estudiado, así como los valores de pérdida de flujo de permeado (ΔJ_p) al final de cada uno de los ensayos de OI en semicontinuo (modo diafiltración, D_c) llevados a cabo para el tratamiento del influente (agua residual oleícola pretratada), junto con los valores de pérdida de flujo de permeado (ΔJ_p) a 3/8 del tiempo de ensayo (D_c). Se observa una recuperación total de la membrana (SC) mediante la aplicación del protocolo de limpieza, bajo todas las condiciones de los ensayos de OI en semicontinuo llevados a cabo para el tratamiento del influente pretratado.

Sin embargo, para el ensayo de OI llevado a cabo en las condiciones de presión de operación máxima (35 bar) - demás parámetros de operación: velocidad tangencial del influente 2,55 m/s, 22 °C de temperatura y sin recirculación de permeado - la recuperación de la permeabilidad de la membrana no es total, evidenciándose una pérdida de la permeabilidad, aún después de la aplicación del protocolo de limpieza, del 25,5 %.

Este hecho apunta a la formación de fouling irreversible bajo dichas condiciones operativas. De hecho, en dichas condiciones se superó el 20 % de pérdida de flujo de permeado advertido por los fabricantes como máximo permisible antes de llevar a cabo el protocolo de limpieza de la membrana para evitar la el desarrollo de fouling irreversible, así como evitar que el fouling reversible pueda dar lugar asimismo a fouling irreversible.

La capa inicial de fouling reversible puede transformarse en una capa fouling irreversible debido a la formación de una matriz fuerte de fouling con los materiales disueltos y/o por compactación (debido a altas presiones) de la capa de fouling durante la filtración (Chen *et al.*, 1997), así como bloqueo intermedio o parcial de defectos de superficie o poros de la membrana.

Tabla 4.IV.5

Recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana (FR_{Kw}) después del protocolo de limpieza optimizado. Membrana SC (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	N_{Re}	$-\Delta J_{p\ 3/8 D_c}$, %	$-\Delta J_{p\ final\ D_c}$, %	FR_{Kw} , %
2,55	35	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	24,7	-	74,5
2,55	25	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	20	30,6	100
2,55	15	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	20,7	-	100
5,09	25	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	8,7	11,7	100
5,09	25	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	0,6	14,7	100,4
5,09	25	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	8,3	10,6	100,7
5,09	25	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	7,3	9,3	100
5,09	25	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	7,7	10,3	100
5,09	25	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	7,4	9,4	100,5
5,09	25	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	7,1	8	101,1

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

* D_1 y D_3 se pararon a $3/8 D_c$ por haberse superado el 20% de pérdida de flujo de permeado.

Protocolo de limpieza consistente en: (i) limpieza hidráulica de la membrana 10 min con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) a 2,7 bar, 4,01 m/s y 30 °C, seguida de (ii) limpieza química consistente en (ii.a) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii.b) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v). Condiciones operativas de limpieza química: 2,7 bar, 4 m/s, 30 °C y 25 min, enjuagando (“rinsing”) la membrana 5 min con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) entre cada una de las etapas de la limpieza química y al final del protocolo. Modo recirculación.

Contrariamente, la recuperación de la permeabilidad de la membrana es total ($FR_{Kw} = 100$ %) tras el ensayo de OI a 25 bar en las mismas condiciones restantes de operación que el anterior a 35 bar (2,55 m/s, 22 °C y sin recirculación de permeado), aunque la pérdida de permeabilidad superó también el 20 % (pérdida de permeabilidad final de 30,6 %). Sin embargo, en este caso no se evidenció fouling irreversible, recuperándose con éxito la permeabilidad inicial de la membrana.

Esto se debe a que la fuerza de arrastre (*drag force*) es una fuerza controlante del depósito de componentes de la alimentación en la superficie de la membrana. La mayor permeación de agua a través de la membrana a presiones mayores (35 bar vs. 25 bar) da lugar a una rápida formación de una capa de ensuciamiento debido al transporte compulsivo de solutos

(“foulants”) en la superficie (capa activa) de la membrana a causa de la fuerza de arrastre del flujo de permeado, formándose así una capa de ensuciamiento en menor tiempo. Además, la mayor presión de operación provoca una mayor compactación de los depósitos de fouling, favoreciendo la formación de fouling irreversible. Por ello, la capa de fouling desarrollada en el ensayo a 35 bar tiene un considerable porcentaje de irreversibilidad, mientras que a 25 bar el fouling formado tiene carácter reversible y se elimina completamente con el protocolo de limpieza.

Finalmente, las eficiencias de limpieza superiores al 100% se analizaron detenidamente, y se comprobó que no hubo disminución del rechazo de la membrana después de la limpieza química. Esto nos indica que la mayor permeabilidad de la membrana después del lavado no se debe a daños en la membrana, sino a una mayor hidrofiliidad de la misma debida al contacto con la solución ácida de limpieza (Madaeni *et al.*, 2001).

De manera complementaria, se evaluó la eficiencia de la limpieza química combinada alcalina-detergente (NaOH + SDS 0,1 % p/v) con las condiciones operativas de limpieza óptimas estudiadas (2,7 bar, 4 m/s y 30 °C) para la recuperación de la permeabilidad de la membrana SC al final de los ensayos de OI en semicontinuo con el agua oleícola pretratada. Se siguió el mismo protocolo que el indicado anteriormente para la limpieza ácida/alcalina-detergente.

La recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana tras los ensayos con el efluente oleícola pretratado realizados a menor velocidad tangencial (2,55 m/s) no fue posible ($FR_{Kw} = 70,1, 98,2$ y $98,5$ % tras los ensayos a presiones de 35, 25 y 15 bar, respectivamente). Sin embargo, la recuperación de la permeabilidad de la membrana fue total al aplicar dicho protocolo tras los ensayos en semicontinuo (diafiltración) con el agua oleícola pretratada llevados a cabo bajo una mayor velocidad tangencial (5,09 m/s, $N_{Re} = 2,6 \cdot 10^4$). Esto evidencia que, en los ensayos de OI en semicontinuo con el efluente oleícola pretratado, la mayor turbulencia desarrollada sobre la membrana puede conseguir el arrastre de materia orgánica, y también de las incrustaciones (principalmente $CaCO_3$) y depósitos de hierro coloidal e hidróxido férrico, evitando que se depositen sobre la superficie de la misma dando lugar a fouling abrasivo y de difícil reversibilidad.

De este modo, el fouling será reversible, y una limpieza simple con NaOH y SDS conseguirá eliminar totalmente los depósitos sobre la membrana. Así, bajo unas condiciones operativas adecuadas de los ensayos de OI en semicontinuo, se consigue ahorro de reactivos de limpieza, puesto que no será necesaria la adición de ácidos para eliminar precipitados e incrustaciones, con el consiguiente impacto en el proceso desde un punto de vista económico

(menor coste de reactivos) y operativo (supresión del tiempo del ciclo de limpieza ácido). Como indicábamos, la limpieza de las membranas debe ser una medida “correctiva”, y la mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen optimizando las condiciones operativas. Por consiguiente se reducirá la frecuencia de limpiezas minimizando el deterioro de las membranas y como consecuencia prolongando su vida media y evitando la discontinuidad que suponen las paradas.

Igualmente, en la **Tabla 4.IV.6** se reportan los valores del factor de recuperación (FR_{Kw}) de la permeabilidad inicial de la membrana AK (OI) después del protocolo de limpieza óptimo ácido/alcalino-detergente estudiado, junto con los valores de pérdida flujo de permeado (ΔJ_p) al final de cada uno de los ensayos de OI en semicontinuo (modo diafiltración, D_c) llevados a cabo con dicha membrana para el tratamiento del influente (agua residual oleícola pretratada) así como dichos valores a $3/8 D_c$.

Tabla 4.IV.6

Recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana (FR_{Kw}) después del protocolo de limpieza optimizado. Membrana AK (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	N_{Re}	$-\Delta J_p$ $3/8 D_c$, %	$-\Delta J_p$ final D_c , %	FR_{Kw} , %
2,55	8	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	20,3	28,2	85,3
2,55	5	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	30,9	-	82,4
5,09	8	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	16,6	23,8	92,4
5,09	8	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	19,5	27,5	90,7
5,09	8	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	17,5	26,7	89,2
5,09	8	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	16,7	24,3	90,1
5,09	8	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	13,9	19,8	94,1
5,09	8	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	13,5	17,1	94,6
5,09	8	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	9,4	13,3	98,7

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

*Los ensayos se pararon cuando se superó el 20% de pérdida de flujo de permeado, por tanto las R_f están referidas a un volumen de permeado de 1250 mL, excepto D_2 que se paró a $3/8 D_c$ (800 mL).

Protocolo de limpieza consistente en: (i) limpieza hidráulica de la membrana 10 min con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) a 2,7 bar, 4,01 m/s y 30 °C, seguida de (ii) limpieza química consistente en (ii.a) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii.b) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v). Condiciones operativas de limpieza química: 2,7 bar, 4 m/s, 30 °C y 25 min, enjuagando (“rinsing”) la membrana 5 min con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) entre cada una de las etapas de la limpieza química y al final del protocolo. Modo recirculación.

Se advierte que la recuperación de la permeabilidad de la membrana AK no es total tras el protocolo de limpieza. Esto evidencia que, en los ensayos con dicha membrana de OI en semicontinuo del efluente oleícola pretratado, existe fouling irreversible. Éste tiene su origen principalmente debido a incrustaciones (generalmente CaCO_3) y depósitos de hierro coloidal e hidróxido férrico sobre la superficie de la misma, que originan un fouling abrasivo y de difícil reversibilidad, así bloqueo parcial de defectos de superficie o matriz de la membrana por partículas orgánicas e inorgánicas.

Ésta es una membrana de “bajas presiones”, es decir, aún a presiones muy bajas tiene mucha mayor permeabilidad comparadas con la otra membrana (tipo TFC) de OI examinada (SC). Esto se debe, en líneas generales, a que es una membrana con mayor rugosidad. Algunos autores han relacionado una mayor rugosidad con una mayor permeabilidad y una incidencia de fouling más acusada (Elimelech *et al.*, 1997).

Es más, como se indica en la sección 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*, en esta membrana coexisten dos mecanismos que contribuyen a la formación del fouling, como son la formación de torta (“cake-enhanced concentración polarización”) y bloqueo intermedio o parcial de defectos de superficie o poros.

En consecuencia, este bloqueo intermedio de los defectos de poros y matriz de la membrana da lugar a una tipología de fouling mucho más complicada de eliminar que en el caso de la membrana SC. Esto se observa en los microanálisis de los depósitos de las microfotografías SEM, donde no se aprecia tras los ensayos de OI en semicontinuo una formación de capa gel o torta tan evidente como en el caso de la membrana SC, revelando que está sucediendo un mecanismo de bloqueo intermedio, altamente irreversible.

Finalmente, para la membrana de NF se aplica el protocolo de limpieza química combinada alcalina-detergente ($\text{NaOH} + \text{SDS}$ 0,1 % p/v) con las condiciones operativas de limpieza óptimas estudiadas (2,7 bar, 4 m/s y 30 °C). Se observa la recuperación total de la membrana de NF una vez aplicado dicho protocolo tras los ensayos en semicontinuo en condiciones de flujo sostenible.

Referencias

ASTM D4582 - 91, Standard Practice for Calculation and Adjustment of the Stiff and Davis Stability Index for Reverse Osmosis. ASTM International, West Conshohocken, United States, 2001.

Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science* 303 (10), 4-28.

Bartlett, M., Bird, M.R., Howell, J.A., 1995. An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. *J. Membr. Sci.* 105 (1), 147-157.

Boussu, K., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Snauwaert, J., Van Haesendonck, C., Vandecasteele, C., 2005. *J. Colloid Interf. Sci.* 286, 632-638.

Chen, V., Fane, A.G., Maedani, S., Wenten, I.G., 1997. Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *J. Membr. Sci.* 125, 109-122.

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A., Hong, S., 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 127, 101-109.

Fane, A.G., 1990. Fouling and cleaning in food processing. *J. Membr. Sci.*, 53 (3), 299-300.

Fariñas-Iglesias, M., 1998. Ósmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones. Ed. McGraw-Hill.

Greenwood, N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the elements*, Oxford, United Kingdom.

Gun, T., 1989. Membrane cleaning. *Desalination* 71 (3), 325-335.

Lee, S., Ang, W., Elimelech, M., 2006. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313-321.

Li, X., Li, J., Fu, X., Wickramasinghe, R., 2005. Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid. *Sep. Pur. Technol.* 42 (2), 181-187.

Madaeni, S.S., Mohammadi, T., Moghadam, M.K., 2001. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 134 (1-3), 77-82.

Mallevalle, J., Anselme, C., Marsigny, O., 1989. Effects of Humic Substances on Membrane Processes, in *Advances in Chemistry*. American Chemical Society, Denver, Colorado.

Rosen, M.J., 1989. *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley, New York.

Peng, W., Escobar, I.C., 2003. Rejection efficiency of water quality parameters by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Environ. Sci. & Technol.* 19, 4435-4441.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Ed., Wiley-Interscience Publication, New York.

Thurman, E. M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Boston, MA.

Yiantsios, S. G., Karabelas, A. J., 2002. An assessment of the Silt Density Index based on RO performance colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination* 151, 229-238.

Zhu, X., Elimelech, M., 1997. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3654-3662.

Zondervan, E., Roffel, B., 2007. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. *J. Membr. Sci.* 304 (1-2), 40-49.

4.V. Modelización

4.V.1. Modelo de resistencias en serie

4.V.1.1. Marco teórico

Los principales inconvenientes de la aplicación de la tecnología de membranas gobernadas por la presión en el tratamiento de aguas residuales derivan básicamente de los altos costes de capital del sistema de membranas en sí y de los costes operativos asociados a las rutinas de limpieza de las membranas debido al ensuciamiento de las mismas (Owen *et al.*, 1995). A pesar de las muchas ventajas de las membranas de ósmosis inversa, su operatividad ha estado limitada principalmente debido a la pérdida de flujo, ocasionada básicamente por la polarización y el ensuciamiento (Madireddi *et al.*, 1999; Murthy y Gupta, 1997).

Es necesario definir y distinguir polarización y ensuciamiento, aunque los dos están interrelacionados. La polarización por concentración hace referencia al incremento de concentración de los solutos contaminantes cerca de la superficie de la membrana, lo cual ocasiona una resistencia adicional, no sólo aumentando los costes de operación debido a la disminución del flujo de permeado sino también afectando de manera adversa a la calidad del agua producida. Por otro lado, el ensuciamiento o “fouling” es un fenómeno complejo en el que intervienen varios factores como bloqueo y obstrucción de poros de la membrana, degradación química, incremento de la concentración de contaminantes bacterianos (biofouling o ensuciamiento biológico), orgánicos (fouling orgánico) e inorgánicos (precipitación coloidal o scaling), provocando un descenso del flujo de permeado a largo plazo.

Son varios los estudios de investigación que se han centrado en la modificación y desarrollo de materiales de membrana con el fin de prevenir o reducir los fenómenos de ensuciamiento y concentración por polarización (Li y Wang, 2010; Lee *et al.*, 2011). Según estos estudios, las superficies de membrana hidrofílicas, eléctricamente neutras y lisas son por lo general las menos susceptibles al ensuciamiento.

En este sentido, no existe ningún trabajo en la bibliografía en referencia al estudio del ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa en el tratamiento de aguas residuales de la industria oleícola y la influencia de las condiciones de operación. Cabe destacar, sin embargo, el estudio de Turano *et al.* (2002), que analiza mediante el modelo de resistencias en serie el ensuciamiento de membranas de ultrafiltración (UF) en la depuración de agua residual oleícola de un sistema de extracción de tres fases, previamente pre-tratada por centrifugación.

Para explicar el descenso del flujo de permeado debido a varias resistencias, incluyendo la causada por la polarización, es de gran utilidad el modelo de resistencias en serie, que

subdivide las causas de la pérdida de flujo de permeado en (i) adsorción, (ii) polarización por concentración y (iii) ensuciamiento o “fouling” reversible (iii.a) e irreversible (iii.b) (Chen *et al.*, 1997; Cheryan, 1998; Dal-Cin *et al.*, 1995; De la Casa *et al.*, 2007; Jönsson, 1993):

$$R_t = R_m + R_{ad} + R_{cp} + R_f \quad (4.V.1)$$

donde la resistencia total a la filtración R_t se compone de la resistencia propia de la membrana R_m , la resistencia causada por la adsorción R_{ad} , la resistencia causada por la polarización por concentración R_{cp} , y la resistencia debida al ensuciamiento o “fouling” R_f . En la **Fig. 4.V.1** se muestra un esquema descriptivo del modelo de resistencias en serie.

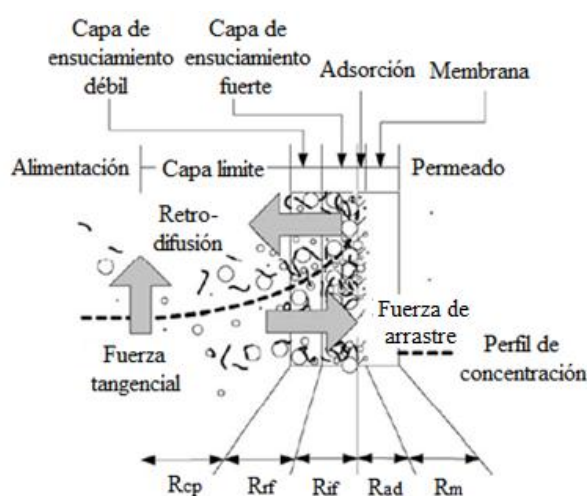


Fig. 4.V.1. Esquema del modelo de resistencias en serie describiendo las resistencias (Choi *et al.*, 2005).

Es necesario un procedimiento adecuado para distinguir estas distintas resistencias que se oponen a la filtración. Para investigar la tendencia al ensuciamiento de dichos materiales de membrana desarrollados o modificados, normalmente se lleva a cabo un test de adsorción por medio de métodos experimentales en ausencia de flujo de permeado, con dispositivos como el método de ensayo de disco (Ridgway y Safarik, 1991) o el reactor anular rotatorio (Roto-Torque) (Pasmore *et al.*, 2001).

Sin embargo, es esperable que la permeación de agua a través de la membrana dé lugar a una rápida formación de una capa de ensuciamiento debido al transporte compulsivo de solutos (“foulants”) en la superficie (capa activa) de la membrana a causa de la fuerza de arrastre (“drag force”) del flujo de permeado, formándose así una capa de ensuciamiento. Es conocido ampliamente que la fuerza de arrastre es una fuerza dominante que afecta al depósito inicial de componentes de la alimentación en la superficie de la membrana.

Ognier *et al.* (2002) completaron una serie de experimentos con y sin flujo de permeado, extrayendo como conclusión que la presencia de flujo de permeado causaba un alto nivel de ensuciamiento irreversible y que la resistencia a la filtración causada por adsorción de solutos en ausencia de flujo de permeado era despreciable. Debido a ello, puesto que los test de absorción sin flujo de permeado no son capaces de representar la verdadera tendencia al ensuciamiento de las membranas en aplicaciones reales, se debe investigar el papel de la presencia de flujo en el ensuciamiento de las mismas (modo dinámico).

Durante la filtración (**Fig. 4.V.1**), las partículas son transportadas hacia la superficie de la membrana por la fuerza de arrastre. La concentración de partículas alcanza su máximo valor después de un periodo inicial de filtración corto, empezándose a formar la capa de concentración por polarización y posteriormente la capa gel o torta. La resistencia debida a la polarización por concentración R_{cp} se define como la resistencia a la filtración correspondiente al cambio del flujo de permeado cuando se reemplaza la alimentación por agua MilliQ® (18 MΩ·cm). Los efectos adicionales en la pérdida de flujo de permeado, como la formación de capa gel o torta, encuentran su justificación en la resistencia debida al fouling R_f .

El factor más importante en relación a la pérdida de flujo de permeado es la resistencia debida al “fouling” R_f , que se puede mitigar mediante métodos apropiados como la filtración tangencial. El “fouling” o ensuciamiento se subdivide en reversible e irreversible de acuerdo a la fuerza de adhesión de los solutos a la superficie de la membrana. La resistencia debida al fouling reversible R_{rf} está causada por partículas contaminantes adheridas de manera débil a la superficie de la membrana y, por tanto, se pueden arrastrar de un modo relativamente sencillo por medio de fuerzas de cizalla altas, es decir, operando a velocidad tangencial elevada (e.g. 3,55 m/s), o por enjuague o lavado.

Sin embargo, la resistencia debida al fouling irreversible R_{if} tiene su origen en contaminantes fuertemente adheridos a la membrana, como biopelículas, formación de torta, formación de precipitados (“scaling”, por ejemplo hidróxido férrico o carbonatos de calcio) o bloqueo de poros, y se eliminan con dificultad con lavado a temperatura y/o concentraciones elevadas de la disolución de limpieza, e incluso dan lugar a que después del ciclo de lavado la permeabilidad original no se recupere totalmente. Lo que es más, la capa inicial de fouling reversible puede transformarse en una capa fouling irreversible debido a la formación de una matriz fuerte de fouling con los materiales disueltos y/o por compactación de la capa de fouling durante la filtración (Chen *et al.*, 1997).

Por otro lado, la resistencia debida a la adsorción R_{ad} es independiente de la presencia de flujo de permeado, siempre que transcurra el tiempo suficiente para que tenga lugar el equilibrio de adsorción de los contaminantes, puesto que tiene lugar al principio de la filtración, antes de la formación de las distintas capas de fouling (Dal-Cin *et al.*, 1995; Ognier *et al.*, 2002). Sin embargo, como se ha indicado, su valor es despreciable.

4.V.1.2. Tratamiento de los datos experimentales de las membranas de OI

Los resultados de los ensayos en semicontinuo (ver apartado 4.III.3.1. *Perfiles de flujo de permeado: efecto de las variables de operación*) con ambas membranas de OI (SC, apartado 4.III.3.1.1. *Membrana TFC de OI modelo SC de altas presiones*, y AK, apartado 4.III.3.1.2. *Membrana asimétrica de OI modelo AK de bajas presiones*) se analizaron por medio del *modelo de resistencias en serie*, que como se ha señalado subdivide las causas de la pérdida de flujo de permeado en (i) adsorción, (ii) polarización por concentración y (iii) ensuciamiento reversible (iii.a) e irreversible (iii.b).

En los apartados señalados, se observa que el perfil temporal del flujo de permeado para ambas membranas corresponde a una caída brusca inicial durante los primeros minutos de operación debido a la polarización por concentración en la capa activa de la membrana, seguido de un descenso gradual del flujo de permeado a causa de la polarización y/o ensuciamiento, tendiendo a alcanzarse finalmente un estado estacionario debido al equilibrio entre el depósito de solutos y su arrastre de la superficie de la membrana por efecto de la velocidad tangencial.

El modelo básico para determinar las resistencias a la permeación que tienen lugar durante el transporte a través de membranas hace referencia a la ley de Darcy:

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu \cdot R_t} \quad (4.V.2)$$

donde J_p es el flujo de permeado ($L/m^2 h$), ΔP la presión operativa (Pa), $\Delta\pi$ la diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa), μ la viscosidad dinámica del influente (Pa·s) y R_t la resistencia total a la permeación (m^{-1}).

Generalmente, la fuerza impulsora ($\Delta P - \Delta\pi$) y la resistencia total pueden cambiar a lo largo del tiempo de filtración debido a los fenómenos de polarización por concentración y ensuciamiento, dando como resultado una disminución del flujo de permeado. Se han utilizado diversos modelos para describir el perfil de flujo de permeado basados en diferentes teorías. Ko y Pellegrino (1992) explicaron que la resistencia a la filtración debida a la polarización por concentración justifica la reducción de la presión transmembrana efectiva debido al aumento de la presión osmótica.

Se procedió al cálculo de las resistencias de acuerdo con el modelo de resistencias en serie (Cheryan, 1998), según las ecuaciones 4.V.1 y 4.V.2. Para determinar la resistencia intrínseca de la membrana R_m , se midió el flujo de permeado al recircular agua MilliQ® (18 MΩ·cm) por el sistema (modo recirculación: se devuelven ambas corrientes de permeado y concentrado al tanque de alimentación), en el rango de presiones admisible para cada membrana, a una velocidad tangencial 2,55 m/s (régimen turbulento) y temperatura de $22 \pm 0,1$

°C (ver **Fig.3.II.7**, membrana SC, y **Fig.3.II.8**, membrana AK,). De la misma manera, se calculó la R_m a las otras dos temperaturas ensayadas (15 y 30 °C). Los valores de R_m , así como los de permeabilidad pura de la membrana K_w (L/hm²bar), se muestran en la **Tabla 4.V.1** y **Tabla 4.V.4** para las membranas SC y AK (OI) respectivamente.

La R_m se obtuvo como la inversa de la pendiente del ajuste de los datos de J_w (flujo de permeado de agua pura) vs. ΔP , puesto que $\Delta\pi = 0$ para agua MilliQ®, tal que:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_w} \quad (4.V.3)$$

La resistencia debida a la polarización por concentración R_{cp} se calculó para las distintas condiciones experimentales - presión operativa (15 - 35 bar y 5 - 8 bar para las membranas SC y AK respectivamente), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s), temperatura (15 - 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0 - 30%) - de la siguiente manera (De la Casa *et al.*, 2007):

$$R_{cp} = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu \cdot J_{po}} - R_m \quad (4.V.4)$$

donde J_{po} es el flujo inicial de permeado (L/m² h) de la OI de la alimentación (agua residual oleícola pretratada), evaluado por extrapolación lineal con los tres primeros datos de flujo de permeado obtenidos (Cheryan, 1998).

Para ello, en primer lugar se calculó la presión osmótica (**Tabla 4.II.1**) conforme a lo descrito en el apartado 4.II.3. *Permeabilidad de las membranas*. Los valores estimados de presión osmótica de la alimentación (agua residual oleícola) corresponden a 1,45, 1,49 and 1,52 bar para valores de temperatura de alimentación de 15, 22 y 30 °C respectivamente. Los valores de la resistencia por polarización y resistencia por polarización normalizada para las distintas condiciones de operación se muestran en la **Tabla 4.V.2** y **Tabla 4.V.5** para las membranas SC y AK (OI) respectivamente.

Igualmente, en la **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6** se reportan los resultados de las resistencias de fouling y resistencias de fouling normalizadas, así como el ratio temporal de desarrollo de la resistencia de fouling normalizado $\Delta(R_f / R_m) / \Delta t$ (min⁻¹), el cual nos da información con mayor precisión del ensuciamiento de la membrana con el tiempo de filtración. Los valores de la resistencia debida al fouling se calcularon análogamente, del siguiente modo:

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu \cdot J_{pf}} - R_m - R_{cp} \quad (4.V.5)$$

donde J_{pf} es el flujo de permeado al final de cada ensayo de OI ($L/m^2 h$), y R_m y R_{cp} la resistencia intrínseca de la membrana y la resistencia debida a la polarización, calculadas previamente.

Finalmente, se evaluó la resistencia de fouling irreversible para cada una de las distintas condiciones de operación ensayadas. Para ello, se efectuó al final de cada experimento el ciclo de limpieza de la membrana descrito anteriormente (apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*), después del cual se procedió a medir la permeabilidad de la membrana, comparándola con la permeabilidad que ésta presentaba inicialmente antes de cada ensayo de diafiltración correspondiente.

De esta manera se calcula el porcentaje de recuperación de la permeabilidad de la membrana tras el lavado, de tal modo que la permeabilidad no restaurada se atribuye a la resistencia de fouling irreversible R_{if} , debido a partículas fuertemente adheridas a la membrana. La diferencia entre la resistencia de fouling total R_f y la resistencia de fouling irreversible determina la resistencia de fouling reversible R_{rf} .

4.V.1.2.1. Membrana SC (OI)

Como indicábamos, en la siguiente **Tabla 4.V.1** se reporta la resistencia de la membrana SC calculada para distintas temperaturas (15, 22 y 30 °C) conforme al método descrito.

Asimismo, en las siguientes tablas (**Tablas 4.V.3.1 - 10**) se reportan los datos medidos de los perfiles de flujo de permeado en los experimentos de OI en semicontinuo con la membrana de OI modelo SC (de altas presiones TFC, *thin film composite*: membrana compuesta de capa delgada, de poliamida sobre polisulfona). Igualmente, se reportan los datos de resistencia total (R_t), resistencia de fouling (R_f) y resistencia de fouling normalizada (R_f / R_m) calculadas a lo largo del tiempo de operación de los experimentos en las distintas condiciones de operación: presión (15 - 35 bar), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a $N_{Reynolds}$ $1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15 - 30 °C) y recirculación de permeado (0 - 30%).

Tabla 4.V.1

Valores de R_m y K_w del agua de alimentación, membrana SC (OI).

T, °C	K_w , L/hm ² bar	R_m , m ⁻¹
15	1,08	$2,78 \cdot 10^{14}$
22	1,41	$2,57 \cdot 10^{14}$
30	2,02	$1,78 \cdot 10^{14}$

Condiciones de operación: 2,55 m/s, 3-35 bar.

Tabla 4.V.2

Resistencia por polarización R_{cp} para las distintas condiciones experimentales, membrana SC (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	μ alimentación, Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m ⁻¹	R_{cp}/R_m
2,55	35	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,05 \cdot 10^{14}$	0,92
2,55	25	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^{14}$	0,86
2,55	15	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^{14}$	0,57
5,09	25	15	s.r.p.	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,13 \cdot 10^{14}$	0,41
5,09	25	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^{14}$	0,64
5,09	25	30	s.r.p.	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^{14}$	0,72
5,09	25	30	20	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$7,68 \cdot 10^{13}$	0,43
5,09	25	15	10	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{14}$	0,40
5,09	25	15	20	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^{14}$	0,39
5,09	25	15	30	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$9,73 \cdot 10^{13}$	0,35

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

Tabla 4.V.3

Resistencia acumulada debida a fouling R_f para las distintas condiciones experimentales, membrana SC (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	N_{Re}	R_f , m ⁻¹	R_f/R_m	$\Delta(R_f/R_m)/\Delta t$, min ⁻¹
2,55	35	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^{14}$	0,60*	$1,07 \cdot 10^{-2}$
2,55	25	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	$1,82 \cdot 10^{14}$	0,71	$2,01 \cdot 10^{-3}$
2,55	15	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	$9,00 \cdot 10^{13}$	0,42*	$2,35 \cdot 10^{-3}$
5,09	25	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$5,25 \cdot 10^{13}$	0,19	$5,61 \cdot 10^{-4}$
5,09	25	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$5,39 \cdot 10^{13}$	0,24	$1,28 \cdot 10^{-3}$
5,09	25	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$3,76 \cdot 10^{13}$	0,21	$1,18 \cdot 10^{-3}$
5,09	25	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,15	$1,03 \cdot 10^{-3}$
5,09	25	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	$4,58 \cdot 10^{13}$	0,16	$4,90 \cdot 10^{-4}$
5,09	25	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	$4,08 \cdot 10^{13}$	0,15	$4,43 \cdot 10^{-4}$
5,09	25	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	$3,43 \cdot 10^{13}$	0,12	$3,77 \cdot 10^{-4}$

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

* D_1 y D_3 se pararon a $3/8D_c$ por haberse superado el 20% de pérdida de flujo de permeado.

Tabla 4.V.3.1

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,93 \cdot 10^{14}$	0	0
4,7	$4,28 \cdot 10^{14}$	$3,64 \cdot 10^{13}$	0,17
9,8	$4,37 \cdot 10^{14}$	$4,48 \cdot 10^{13}$	0,21
15,0	$4,4210^{14}$	$5,04 \cdot 10^{13}$	0,24
20,2	$4,51 \cdot 10^{14}$	$5,88 \cdot 10^{13}$	0,28
25,6	$4,58 \cdot 10^{14}$	$6,58 \cdot 10^{13}$	0,31
31,1	$4,65 \cdot 10^{14}$	$7,28 \cdot 10^{13}$	0,34
36,6	$4,72 \cdot 10^{14}$	$7,98 \cdot 10^{13}$	0,37
42,2	$4,77 \cdot 10^{14}$	$8,54 \cdot 10^{13}$	0,40
47,9	$4,83 \cdot 10^{14}$	$9,10 \cdot 10^{13}$	0,43
53,6	$4,90 \cdot 10^{14}$	$9,80 \cdot 10^{13}$	0,46
59,5	$4,97 \cdot 10^{14}$	$1,05 \cdot 10^{14}$	0,49
65,4	$5,03 \cdot 10^{14}$	$1,11 \cdot 10^{14}$	0,52
71,4	$5,10 \cdot 10^{14}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	0,55
77,4	$5,14 \cdot 10^{14}$	$1,22 \cdot 10^{14}$	0,57
83,6	$5,21 \cdot 10^{14}$	$1,29 \cdot 10^{14}$	0,60

D₁: condiciones de operación 2,55 m/s, 35 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.3.2

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$4,12 \cdot 10^{14}$	0	0
6,9	$4,40 \cdot 10^{14}$	$2,80 \cdot 10^{13}$	0,11
14,2	$4,60 \cdot 10^{14}$	$4,80 \cdot 10^{13}$	0,19
36,3	$4,69 \cdot 10^{14}$	$5,70 \cdot 10^{13}$	0,22
44,1	$4,70 \cdot 10^{14}$	$5,80 \cdot 10^{13}$	0,23
51,9	$4,71 \cdot 10^{14}$	$5,90 \cdot 10^{13}$	0,23
59,8	$4,92 \cdot 10^{14}$	$8,00 \cdot 10^{13}$	0,31
75,6	$4,99 \cdot 10^{14}$	$8,70 \cdot 10^{13}$	0,34
91,6	$5,07 \cdot 10^{14}$	$9,50 \cdot 10^{13}$	0,37
108,2	$5,15 \cdot 10^{14}$	$1,03 \cdot 10^{14}$	0,40
124,8	$5,16 \cdot 10^{14}$	$1,04 \cdot 10^{14}$	0,40
141,8	$5,36 \cdot 10^{14}$	$1,24 \cdot 10^{14}$	0,48
158,9	$5,35 \cdot 10^{14}$	$1,23 \cdot 10^{14}$	0,48
176,4	$5,38 \cdot 10^{14}$	$1,26 \cdot 10^{14}$	0,49
194,0	$5,44 \cdot 10^{14}$	$1,32 \cdot 10^{14}$	0,51
211,7	$5,55 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^{14}$	0,56
229,7	$5,54 \cdot 10^{14}$	$1,42 \cdot 10^{14}$	0,55
248,0	$5,55 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^{14}$	0,56
266,3	$5,73 \cdot 10^{14}$	$1,61 \cdot 10^{14}$	0,63
284,9	$5,72 \cdot 10^{14}$	$1,60 \cdot 10^{14}$	0,62
303,7	$5,83 \cdot 10^{14}$	$1,71 \cdot 10^{14}$	0,67
322,6	$5,82 \cdot 10^{14}$	$1,70 \cdot 10^{14}$	0,66
351,6	$5,94 \cdot 10^{14}$	$1,82 \cdot 10^{14}$	0,71

D₂: condiciones de operación 2,55 m/s, 25 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.3.3

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,44 \cdot 10^{14}$	0	0
9,6	$3,76 \cdot 10^{14}$	$3,24 \cdot 10^{13}$	0,15
20,0	$3,77 \cdot 10^{14}$	$3,36 \cdot 10^{13}$	0,16
30,5	$3,92 \cdot 10^{14}$	$4,86 \cdot 10^{13}$	0,23
41,4	$3,93 \cdot 10^{14}$	$4,92 \cdot 10^{13}$	0,23
52,3	$3,99 \cdot 10^{14}$	$5,52 \cdot 10^{13}$	0,26
63,4	$4,00 \cdot 10^{14}$	$5,64 \cdot 10^{13}$	0,26
74,5	$4,08 \cdot 10^{14}$	$6,48 \cdot 10^{13}$	0,30
85,9	$4,09 \cdot 10^{14}$	$6,54 \cdot 10^{13}$	0,31
97,2	$4,21 \cdot 10^{14}$	$7,68 \cdot 10^{13}$	0,36
108,9	$4,22 \cdot 10^{14}$	$7,80 \cdot 10^{13}$	0,37
120,6	$4,23 \cdot 10^{14}$	$7,92 \cdot 10^{13}$	0,37
132,4	$4,24 \cdot 10^{14}$	$8,04 \cdot 10^{13}$	0,38
144,2	$4,30 \cdot 10^{14}$	$8,58 \cdot 10^{13}$	0,40
156,1	$4,33 \cdot 10^{14}$	$8,88 \cdot 10^{13}$	0,42
168,1	$4,34 \cdot 10^{14}$	$9,00 \cdot 10^{13}$	0,42

D₃: condiciones de operación 2,55 m/s, 15 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.3.4

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$4,00 \cdot 10^{14}$	0	0
8,0	$4,08 \cdot 10^{14}$	$8,33 \cdot 10^{12}$	0,03
16,2	$4,15 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{13}$	0,05
24,4	$4,19 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,07
32,9	$4,23 \cdot 10^{14}$	$2,33 \cdot 10^{13}$	0,08
41,3	$4,25 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,09
49,8	$4,26 \cdot 10^{14}$	$2,58 \cdot 10^{13}$	0,09
58,3	$4,27 \cdot 10^{14}$	$2,67 \cdot 10^{13}$	0,10
66,9	$4,28 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,10
75,4	$4,31 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,11
84,0	$4,33 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	0,12
92,7	$4,34 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
101,4	$4,36 \cdot 10^{14}$	$3,58 \cdot 10^{13}$	0,13
118,8	$4,38 \cdot 10^{14}$	$3,75 \cdot 10^{13}$	0,13
127,6	$4,38 \cdot 10^{14}$	$3,83 \cdot 10^{13}$	0,14
145,1	$4,39 \cdot 10^{14}$	$3,92 \cdot 10^{13}$	0,14
153,9	$4,41 \cdot 10^{14}$	$4,08 \cdot 10^{13}$	0,15
162,7	$4,42 \cdot 10^{14}$	$4,25 \cdot 10^{13}$	0,15
171,6	$4,43 \cdot 10^{14}$	$4,33 \cdot 10^{13}$	0,16
189,3	$4,44 \cdot 10^{14}$	$4,50 \cdot 10^{13}$	0,16
207,2	$4,46 \cdot 10^{14}$	$4,67 \cdot 10^{13}$	0,17
225,0	$4,47 \cdot 10^{14}$	$4,75 \cdot 10^{13}$	0,17
242,9	$4,48 \cdot 10^{14}$	$4,83 \cdot 10^{13}$	0,17
260,9	$4,49 \cdot 10^{14}$	$4,92 \cdot 10^{13}$	0,18
278,9	$4,50 \cdot 10^{14}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,18
296,9	$4,51 \cdot 10^{14}$	$5,08 \cdot 10^{13}$	0,18
314,9	$4,52 \cdot 10^{14}$	$5,17 \cdot 10^{13}$	0,19
342,1	$4,53 \cdot 10^{14}$	$5,25 \cdot 10^{13}$	0,19

D₄: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C.

Tabla 4.V.3.5

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,11 \cdot 10^{14}$	0	0
5,2	$3,30 \cdot 10^{14}$	$1,90 \cdot 10^{13}$	0,08
10,7	$3,33 \cdot 10^{14}$	$2,20 \cdot 10^{13}$	0,10
16,2	$3,40 \cdot 10^{14}$	$2,90 \cdot 10^{13}$	0,13
21,9	$3,42 \cdot 10^{14}$	$3,10 \cdot 10^{13}$	0,14
27,6	$3,43 \cdot 10^{14}$	$3,20 \cdot 10^{13}$	0,14
33,3	$3,44 \cdot 10^{14}$	$3,30 \cdot 10^{13}$	0,15
39,1	$3,45 \cdot 10^{14}$	$3,40 \cdot 10^{13}$	0,15
44,8	$3,46 \cdot 10^{14}$	$3,50 \cdot 10^{13}$	0,16
50,6	$3,48 \cdot 10^{14}$	$3,70 \cdot 10^{13}$	0,17
56,4	$3,50 \cdot 10^{14}$	$3,90 \cdot 10^{13}$	0,17
62,2	$3,52 \cdot 10^{14}$	$4,10 \cdot 10^{13}$	0,18
68,1	$3,53 \cdot 10^{14}$	$4,20 \cdot 10^{13}$	0,19
74,0	$3,54 \cdot 10^{14}$	$4,30 \cdot 10^{13}$	0,19
79,9	$3,55 \cdot 10^{14}$	$4,50 \cdot 10^{13}$	0,20
85,8	$3,56 \cdot 10^{14}$	$4,51 \cdot 10^{13}$	0,20
91,7	$3,57 \cdot 10^{14}$	$4,60 \cdot 10^{13}$	0,21
103,6	$3,58 \cdot 10^{14}$	$4,70 \cdot 10^{13}$	0,21
115,6	$3,59 \cdot 10^{14}$	$4,80 \cdot 10^{13}$	0,21
139,5	$3,60 \cdot 10^{14}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,22
151,6	$3,61 \cdot 10^{14}$	$5,02 \cdot 10^{13}$	0,22
157,6	$3,62 \cdot 10^{14}$	$5,10 \cdot 10^{13}$	0,23
169,6	$3,63 \cdot 10^{14}$	$5,11 \cdot 10^{13}$	0,23
181,7	$3,64 \cdot 10^{14}$	$5,20 \cdot 10^{13}$	0,23
193,8	$3,65 \cdot 10^{14}$	$5,22 \cdot 10^{13}$	0,23
205,9	$3,66 \cdot 10^{14}$	$5,29 \cdot 10^{13}$	0,24
218,0	$3,67 \cdot 10^{14}$	$5,31 \cdot 10^{13}$	0,24
236,3	$3,68 \cdot 10^{14}$	$5,32 \cdot 10^{13}$	0,24

D₅: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.3.6

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,16 \cdot 10^{14}$	0	0
4,2	$3,19 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{12}$	0,01
8,5	$3,25 \cdot 10^{14}$	$8,75 \cdot 10^{12}$	0,05
12,8	$3,28 \cdot 10^{14}$	$1,37 \cdot 10^{13}$	0,08
17,2	$3,29 \cdot 10^{14}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	0,08
21,6	$3,30 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{13}$	0,08
26,0	$3,31 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{13}$	0,08
30,4	$3,34 \cdot 10^{14}$	$1,75 \cdot 10^{13}$	0,10
34,9	$3,35 \cdot 10^{14}$	$1,88 \cdot 10^{13}$	0,11
39,3	$3,38 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{13}$	0,12
43,8	$3,41 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,14
48,4	$3,43 \cdot 10^{14}$	$2,63 \cdot 10^{13}$	0,15
57,5	$3,44 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,15
62,1	$3,45 \cdot 10^{14}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	0,16
66,7	$3,45 \cdot 10^{14}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	0,16
71,3	$3,46 \cdot 10^{14}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,17
75,9	$3,47 \cdot 10^{14}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,17
80,6	$3,48 \cdot 10^{14}$	$3,12 \cdot 10^{13}$	0,18
89,8	$3,49 \cdot 10^{14}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,18
94,5	$3,50 \cdot 10^{14}$	$3,36 \cdot 10^{13}$	0,19
103,8	$3,51 \cdot 10^{14}$	$3,37 \cdot 10^{13}$	0,19
108,5	$3,52 \cdot 10^{14}$	$3,50 \cdot 10^{13}$	0,20
127,2	$3,53 \cdot 10^{14}$	$3,63 \cdot 10^{13}$	0,20
136,6	$3,52 \cdot 10^{14}$	$3,50 \cdot 10^{13}$	0,20
146,0	$3,53 \cdot 10^{14}$	$3,62 \cdot 10^{13}$	0,20
155,4	$3,53 \cdot 10^{14}$	$3,63 \cdot 10^{13}$	0,20
160,1	$3,54 \cdot 10^{14}$	$3,75 \cdot 10^{13}$	0,21
183,6	$3,55 \cdot 10^{14}$	$3,76 \cdot 10^{13}$	0,21

D_0 : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 30 °C.

Tabla 4.V.3.7

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$2,69 \cdot 10^{14}$	0	0
3,6	$2,70 \cdot 10^{14}$	$2,49 \cdot 10^{12}$	0,01
7,2	$2,71 \cdot 10^{14}$	$2,51 \cdot 10^{12}$	0,01
10,8	$2,76 \cdot 10^{14}$	$7,50 \cdot 10^{12}$	0,04
14,5	$2,78 \cdot 10^{14}$	$8,75 \cdot 10^{12}$	0,05
18,2	$2,80 \cdot 10^{14}$	$1,12 \cdot 10^{13}$	0,06
21,9	$2,83 \cdot 10^{14}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	0,08
25,7	$2,84 \cdot 10^{14}$	$1,62 \cdot 10^{13}$	0,09
29,5	$2,85 \cdot 10^{14}$	$1,63 \cdot 10^{13}$	0,09
33,3	$2,85 \cdot 10^{14}$	$1,64 \cdot 10^{13}$	0,09
40,9	$2,88 \cdot 10^{14}$	$1,88 \cdot 10^{13}$	0,11
44,8	$2,89 \cdot 10^{14}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,11
56,3	$2,90 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{13}$	0,12
64,1	$2,91 \cdot 10^{14}$	$2,25 \cdot 10^{13}$	0,13
75,7	$2,92 \cdot 10^{14}$	$2,36 \cdot 10^{13}$	0,13
83,5	$2,93 \cdot 10^{14}$	$2,38 \cdot 10^{13}$	0,13
91,3	$2,93 \cdot 10^{14}$	$2,39 \cdot 10^{13}$	0,13
95,2	$2,94 \cdot 10^{14}$	$2,47 \cdot 10^{13}$	0,14
103,0	$2,94 \cdot 10^{14}$	$2,49 \cdot 10^{13}$	0,14
110,9	$2,94 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,14
118,7	$2,94 \cdot 10^{14}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	0,14
122,6	$2,95 \cdot 10^{14}$	$2,63 \cdot 10^{13}$	0,15
142,3	$2,96 \cdot 10^{14}$	$2,74 \cdot 10^{13}$	0,15
150,2	$2,97 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,15

D₇: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 30 °C, 20% recirc. permeado.

Tabla 4.V.3.8

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,99 \cdot 10^{14}$	0	0
8,0	$4,06 \cdot 10^{14}$	$7,50 \cdot 10^{12}$	0,03
16,1	$4,14 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{13}$	0,05
24,4	$4,15 \cdot 10^{14}$	$1,58 \cdot 10^{13}$	0,06
32,7	$4,18 \cdot 10^{14}$	$1,83 \cdot 10^{13}$	0,07
41,1	$4,18 \cdot 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{13}$	0,07
49,4	$4,22 \cdot 10^{14}$	$2,25 \cdot 10^{13}$	0,08
57,8	$4,23 \cdot 10^{14}$	$2,42 \cdot 10^{13}$	0,09
66,3	$4,24 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,09
74,8	$4,26 \cdot 10^{14}$	$2,67 \cdot 10^{13}$	0,10
83,3	$4,27 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,10
91,8	$4,28 \cdot 10^{14}$	$2,83 \cdot 10^{13}$	0,10
100,4	$4,32 \cdot 10^{14}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,12
117,7	$4,32 \cdot 10^{14}$	$3,27 \cdot 10^{13}$	0,12
126,3	$4,33 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	0,12
143,6	$4,33 \cdot 10^{14}$	$3,34 \cdot 10^{13}$	0,12
160,9	$4,34 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
169,6	$4,35 \cdot 10^{14}$	$3,58 \cdot 10^{13}$	0,13
178,3	$4,35 \cdot 10^{14}$	$3,59 \cdot 10^{13}$	0,13
204,3	$4,36 \cdot 10^{14}$	$3,67 \cdot 10^{13}$	0,13
213,0	$4,37 \cdot 10^{14}$	$3,75 \cdot 10^{13}$	0,13
230,5	$4,38 \cdot 10^{14}$	$3,83 \cdot 10^{13}$	0,14
239,2	$4,39 \cdot 10^{14}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,14
256,8	$4,41 \cdot 10^{14}$	$4,17 \cdot 10^{13}$	0,15
265,6	$4,41 \cdot 10^{14}$	$4,18 \cdot 10^{13}$	0,15
283,3	$4,43 \cdot 10^{14}$	$4,33 \cdot 10^{13}$	0,16
301,0	$4,44 \cdot 10^{14}$	$4,42 \cdot 10^{13}$	0,16
327,6	$4,45 \cdot 10^{14}$	$4,57 \cdot 10^{13}$	0,16
336,5	$4,45 \cdot 10^{14}$	$4,58 \cdot 10^{13}$	0,16

D_g: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 10% recir. permeado.

Tabla 4.V.3.9

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,93 \cdot 10^{14}$	0	0
7,9	$4,07 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{13}$	0,05
16,0	$4,13 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,07
32,5	$4,14 \cdot 10^{14}$	$2,08 \cdot 10^{13}$	0,07
40,8	$4,18 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,09
49,2	$4,21 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,10
66,0	$4,22 \cdot 10^{14}$	$2,92 \cdot 10^{13}$	0,10
74,5	$4,22 \cdot 10^{14}$	$2,93 \cdot 10^{13}$	0,10
82,9	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,11
99,9	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,11
108,4	$4,24 \cdot 10^{14}$	$3,09 \cdot 10^{13}$	0,11
116,9	$4,25 \cdot 10^{14}$	$3,16 \cdot 10^{13}$	0,11
133,9	$4,25 \cdot 10^{14}$	$3,17 \cdot 10^{13}$	0,11
142,4	$4,26 \cdot 10^{14}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,12
150,9	$4,27 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	0,12
168,0	$4,28 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
176,5	$4,28 \cdot 10^{14}$	$3,43 \cdot 10^{13}$	0,12
193,6	$4,28 \cdot 10^{14}$	$3,44 \cdot 10^{13}$	0,12
202,2	$4,28 \cdot 10^{14}$	$3,49 \cdot 10^{13}$	0,13
210,7	$4,29 \cdot 10^{14}$	$3,50 \cdot 10^{13}$	0,13
227,9	$4,30 \cdot 10^{14}$	$3,58 \cdot 10^{13}$	0,13
245,1	$4,30 \cdot 10^{14}$	$3,67 \cdot 10^{13}$	0,13
253,7	$4,31 \cdot 10^{14}$	$3,75 \cdot 10^{13}$	0,13
270,9	$4,32 \cdot 10^{14}$	$3,83 \cdot 10^{13}$	0,14
279,5	$4,33 \cdot 10^{14}$	$3,92 \cdot 10^{13}$	0,14
296,8	$4,34 \cdot 10^{14}$	$4,07 \cdot 10^{13}$	0,14
314,2	$4,33 \cdot 10^{14}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,15
331,5	$4,35 \cdot 10^{14}$	$4,08 \cdot 10^{13}$	0,15

D_0 : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 20% recir. permeado.

Tabla 4.V.3.10

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana SC (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$3,89 \cdot 10^{14}$	0	0
7,8	$3,94 \cdot 10^{14}$	$5,00 \cdot 10^{12}$	0,02
15,7	$3,98 \cdot 10^{14}$	$9,17 \cdot 10^{12}$	0,03
23,6	$4,03 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{13}$	0,05
31,7	$4,07 \cdot 10^{14}$	$1,75 \cdot 10^{13}$	0,06
39,8	$4,10 \cdot 10^{14}$	$2,08 \cdot 10^{13}$	0,07
48,0	$4,15 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,09
64,6	$4,16 \cdot 10^{14}$	$2,72 \cdot 10^{13}$	0,10
81,3	$4,17 \cdot 10^{14}$	$2,74 \cdot 10^{13}$	0,10
89,6	$4,17 \cdot 10^{14}$	$2,75 \cdot 10^{13}$	0,10
98,0	$4,17 \cdot 10^{14}$	$2,76 \cdot 10^{13}$	0,10
114,6	$4,18 \cdot 10^{14}$	$2,92 \cdot 10^{13}$	0,10
123,0	$4,19 \cdot 10^{14}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,11
131,4	$4,21 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,11
165,0	$4,22 \cdot 10^{14}$	$3,17 \cdot 10^{13}$	0,11
190,3	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
198,8	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,31 \cdot 10^{13}$	0,12
224,1	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	0,12
232,6	$4,23 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	0,12
257,9	$4,24 \cdot 10^{14}$	$3,34 \cdot 10^{13}$	0,12
266,4	$4,24 \cdot 10^{14}$	$3,40 \cdot 10^{13}$	0,12
274,9	$4,24 \cdot 10^{14}$	$3,41 \cdot 10^{13}$	0,12
300,3	$4,25 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
317,2	$4,25 \cdot 10^{14}$	$3,42 \cdot 10^{13}$	0,12
325,7	$4,26 \cdot 10^{14}$	$3,43 \cdot 10^{13}$	0,12

D_{10} : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 30% recir. permeado.

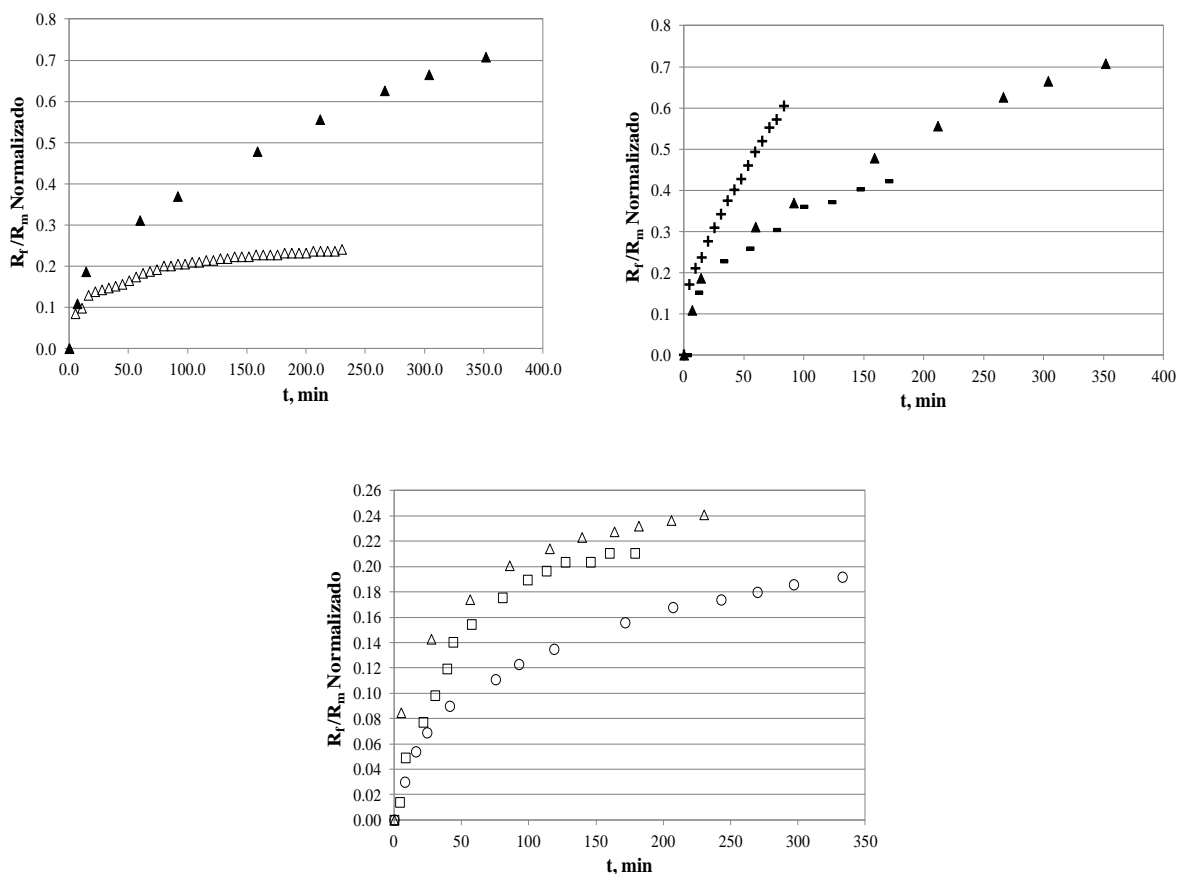


Fig. 4.V.2. Influencia en la resistencia de fouling normalizada de la velocidad tangencial (panel superior izq.), 22 °C, 25 bar: ▲ = 2,55 m/s (D₂); △ = 5,09 m/s (D₅); presión operativa (panel superior derecho), 22 °C, 2,55 m/s: + = 35 bar (D₁); ▲ = 25 bar (D₂); ■ = 15 bar (D₃); temperatura de la alimentación (panel inferior), 25 bar, 5,09 m/s: o = 15 °C (D₄); △ = 22 °C (D₅); □ = 30 °C (D₆). Membrana SC (OI).

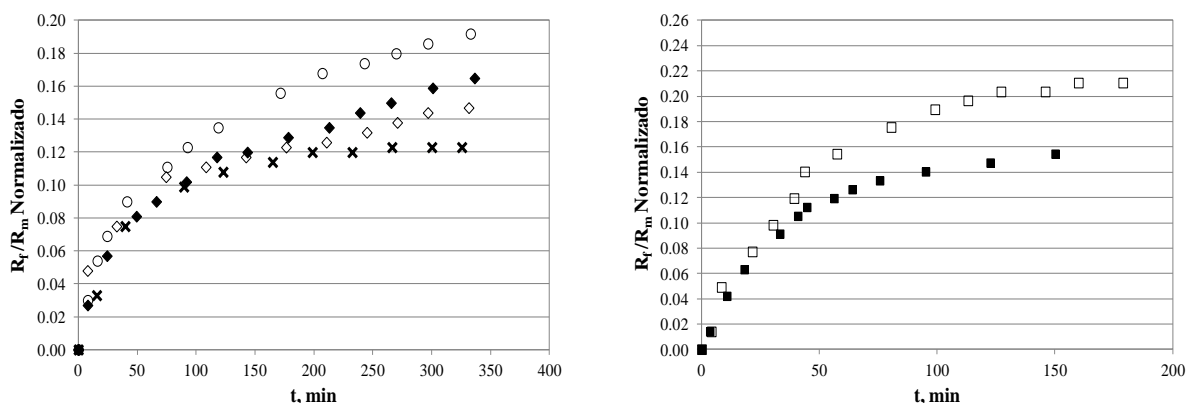


Fig. 4.V.3. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en la resistencia de fouling normalizada, 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s: o = sin recirculación de permeado (D₄); ◆ = 10% recirc. permeado (D₈); ◇ = 20% recirc. permeado (D₉); x = 30% recirc. permeado (D₁₀) (panel izquierdo); 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s: □ = sin recirculación de permeado (D₆); ■ = 20% recirc. permeado (D₇) (panel derecho). Membrana SC (OI).

4.V.1.2.2. Membrana AK (OI)

En la **Tabla 4.V.4** se reporta la resistencia de la membrana AK calculada para distintas temperaturas (15, 22 y 30 °C) y en la **Tabla 4.V.5** y **Tabla 4.V.6**, así como **Tabla 4.V.6.1 - 9**, se reportan los datos medidos de los perfiles de flujo de permeado en los experimentos de OI en semicontinuo con la membrana de OI modelo AK (asimétrica de poliamida).

Igualmente, se reportan los datos de resistencias total (R_t), de fouling (R_f) y de fouling normalizada (R_f/R_m) calculadas a lo largo del tiempo de operación de los experimentos en las distintas condiciones de operación: presión (5 - 8 bar), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15 - 30 °C) y recirculación de permeado (0 - 30%).

Tabla 4.V.4

Valores de R_m y K_w del agua de alimentación, membrana AK (OI).

T, °C	K_w , L/hm ² bar	R_m , m ⁻¹
15	4,23	$8,06 \cdot 10^{13}$
22	6,07	$5,92 \cdot 10^{13}$
30	8,06	$4,37 \cdot 10^{13}$

Condiciones de operación: 2,55 m/s, 3-8 bar.

4.V.1.3. Discusión de los resultados

4.V.1.3.1. Efecto de las condiciones de operación en la polarización por concentración

Si analizamos la **Tabla 4.V.2** y **Tabla 4.V.5**, se puede observar el efecto que tienen los parámetros de operación - presión operativa (15 - 35 bar para la membrana SC, 5 - 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y N_{Reynolds} $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15 - 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0 - 30%) - en la resistencia por polarización por concentración (R_{cp}) de las membranas SC y AK, respectivamente.

Para poder interpretar los datos correctamente, los valores de resistencia por polarización (R_{cp}) se normalizaron respecto de la resistencia intrínseca de cada membrana (R_m). Esto es necesario puesto que debemos tener en cuenta que la permeabilidad inicial de la membrana puede variar, debido a varios factores como que ésta se modifica con la temperatura (ver **Tabla 4.V.1** y **Tabla 4.V.4**), distinta recuperación tras el protocolo de limpieza e incluso

diversa permeabilidad inicial de la membrana virgen (puede variar hasta un 15 - 25 %) (Van Wagner *et al.*, 2009).

Para la membrana compuesta (TFC) de polisulfona sobre poliamida (SC) se observa que un aumento de la presión de operación (15 - 35 bar, ensayos D₁-D₃) se traduce en un aumento de la resistencia por polarización (R_{cp}). A mayores presiones, el transporte compulsivo de solutos (“foulants”) hacia la capa activa de la membrana es más marcado debido a la mayor fuerza de arrastre normal (“drag force”) del flujo de permeado (Ochando-Pulido *et al.*, 2012).

Sin embargo, un aumento de la presión (5 - 8 bar, D₁ vs. D₂) de operación de la membrana de bajas presiones (AK) no produce el mismo efecto. Al contrario, se observa menor resistencia por polarización por concentración (R_{cp}). En este caso la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta, 5 bar) es tan baja que se favorece la concentración de partículas en la capa activa de la misma debido a la menor permeación a través de la membrana (Ochando-Pulido *et al.*, 2012).

En cuanto al efecto de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a $N_{Reynolds}$ 1,3·10⁴ - 2,6·10⁴), se observa que un incremento de ésta se traduce para ambas membranas en una disminución de la resistencia por polarización (R_{cp}) del 25,6 % para la membrana SC (ensayos D₂ vs. D₅) y hasta un 50% en el caso de la membrana AK (ensayos D₁ vs. D₃) (ver **Tabla 4.V.2** y **Tabla 4.V.5**). El incremento de turbulencia permite un mayor arrastre de los solutos de la capa activa de la membrana hacia el influente.

Analizando el efecto de la temperatura (15 - 30 °C, ensayos D₄-D₆ membrana SC y ensayos D₃-D₅ membrana AK) se advierte, para ambas membranas, un aumento de la resistencia normalizada por polarización (R_{cp}/R_m) con el aumento de la temperatura (**Tabla 4.V.2** y **Tabla 4.V.5**). Como se explica en el apartado 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*, se observa mayor consistencia de los datos experimentales de la etapa inicial del perfil de flujo de permeado de ambas membranas con el modelo de bloqueo parcial o intermedio de poros o defectos de superficie a mayor temperatura, debido al menor tamaño medio de las partículas (d_p) (Jin *et al.*, 2009).

Por tanto, se potencia la difusividad de las mismas a través de la membrana y en particular a través de los defectos de poros de ésta (D_p) y por tanto aumenta la posibilidad ($0,1 < d_p/D_p < 10$) de que éstas puedan generar bloqueo parcial de los defectos de poros, tras la cual adviene la formación de una capa gel o torta (Hoek y Elimelech, 2003; Stoller y Bravi, 2007; Stoller, 2009 y 2011). Esto da lugar a una resistencia localizada opuesta por el fouling, que por otro lado puede obstaculizar el paso de solutos generando concentración por polarización (Hoek y Elimelech, 2003).

El mayor rechazo de solutos orgánicos (R_{DQO}) e inorgánicos (R_{iones} o $R_{conductividad}$) observado en los instantes iniciales de operación, así como el mayor rechazo respecto de ambos de la membrana asimétrica de bajas presiones (AK) frente a la compuesta (SC) avalan esta tesis. Por el contrario, el mayor tamaño de las partículas (d_p) a menor temperatura favorecerá en mayor medida aún que éstas sean arrastradas por la corriente (velocidad tangencial) desde la superficie de la membrana hacia el influente, lo que dará como resultado una mitigación del efecto de polarización por concentración sobre la superficie de la membrana.

Por último, se observa para ambas membranas que un aumento de la ratio de recirculación del permeado (0 - 30 %) induce un leve decremento de la polarización (ver **Tabla 4.V.2** y **Tabla 4.V.5**, ensayos D₄ y D₈-D₁₀ membrana SC, ensayos D₄ y D₇-D₉ membrana AK).

Esto se debe a la reducción del número de partículas del influente cuando se recircula parte del permeado, lo que conlleva además una disminución de la viscosidad de la alimentación (que como sabemos es inversamente proporcional al flujo de permeado y está controlada primariamente por el tipo de solvente y la naturaleza y composición del influente, así como la temperatura) que permite un mejor arrastre por la turbulencia de la velocidad tangencial (Ochando-Pulido *et al.*, 2011).

4.V.1.3.2. Efecto de las condiciones de operación en la resistencia de fouling

Si analizamos las **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6**, se puede observar el efecto que tienen los parámetros de operación - presión operativa (15 - 35 bar para la membrana SC, 5 - 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y $N_{Reynolds}$ $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15 - 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0 - 30%) - en la resistencia por fouling (R_f) de las membranas SC y AK, respectivamente. Con la intención de interpretar los datos con mayor precisión, los valores de resistencia por fouling (R_f) se presentan normalizados respecto de la resistencia intrínseca de cada membrana (R_m). Esto es necesario, como decíamos anteriormente, ya que debemos tener en cuenta que la permeabilidad inicial de la membrana puede variar debido a varios factores como que ésta se modifica con la temperatura (ver **Tabla 4.V.1** y **Tabla 4.V.4**), distinta recuperación tras el protocolo de limpieza e incluso diversa permeabilidad inicial de la membrana virgen (puede variar hasta un 25 %) (Van Wagener *et al.*, 2009).

Debemos tener en cuenta que, para membranas de menor resistencia hidráulica, como el caso de la membrana de bajas presiones (AK), la resistencia adicional a la permeación a través de la misma causada por el fouling tiene por tanto un impacto relativo mayor en el flujo de permeado.

Tabla 4.V.5

Resistencia por polarización R_{cp} para las distintas condiciones experimentales, membrana AK (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. Permeado, %	$\mu_{alimentación}$ Pa·s	N_{Re}	R_{cp} , m^{-1}	R_{cp}/R_m
2,55	8	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,59 \cdot 10^{13}$	0,44
2,55	5	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^4$	$3,94 \cdot 10^{13}$	0,62
5,09	8	15	s.r.p.	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,61 \cdot 10^{13}$	0,19
5,09	8	22	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^{13}$	0,22
5,09	8	30	s.r.p.	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,12 \cdot 10^{13}$	0,47
5,09	8	30	20	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^{13}$	0,46
5,09	8	15	10	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^{13}$	0,16
5,09	8	15	20	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^{13}$	0,15
5,09	8	15	30	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,09 \cdot 10^{13}$	0,13

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

Tabla 4.V.6

Resistencia acumulada debida a fouling R_f para las distintas condiciones experimentales, membrana AK (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. Permeado, %	N_{Re}	R_f , m^{-1}	R_f/R_m	$\Delta(R_f/R_m)/\Delta t$, min^{-1}
2,55	8	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	$3,97 \cdot 10^{13}$	0,67	$4,73 \cdot 10^{-3}$
2,55	5	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	$6,04 \cdot 10^{13}$	0,95*	$4,54 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$3,68 \cdot 10^{13}$	0,43	$2,11 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$3,52 \cdot 10^{13}$	0,55	$3,82 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	$3,53 \cdot 10^{13}$	0,79	$7,01 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,69	$6,16 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	$2,86 \cdot 10^{13}$	0,34	$1,87 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	$2,66 \cdot 10^{13}$	0,31	$1,26 \cdot 10^{-3}$
5,09	8	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	$2,27 \cdot 10^{13}$	0,27	$8,48 \cdot 10^{-4}$

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

*Los ensayos se pararon cuando se superó el 20% de pérdida de flujo de permeado, por tanto las R_f están referidas a un volumen de permeado de 1250 mL, excepto D_2 que se paró a $3/8 D_c$ (800 mL).

Tabla 4.V.6.1

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,01 \cdot 10^{14}$	0	0
4,9	$1,03 \cdot 10^{14}$	$2,39 \cdot 10^{12}$	0,04
10,0	$1,05 \cdot 10^{14}$	$3,76 \cdot 10^{12}$	0,06
15,1	$1,08 \cdot 10^{14}$	$7,52 \cdot 10^{12}$	0,13
20,3	$1,09 \cdot 10^{14}$	$8,21 \cdot 10^{12}$	0,14
25,7	$1,11 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{13}$	0,18
31,1	$1,12 \cdot 10^{14}$	$1,13 \cdot 10^{13}$	0,19
36,6	$1,14 \cdot 10^{14}$	$1,27 \cdot 10^{13}$	0,21
42,1	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,68 \cdot 10^{13}$	0,28
47,8	$1,19 \cdot 10^{14}$	$1,85 \cdot 10^{13}$	0,31
53,6	$1,20 \cdot 10^{14}$	$1,91 \cdot 10^{13}$	0,32
59,5	$1,20 \cdot 10^{14}$	$1,91 \cdot 10^{13}$	0,32
65,3	$1,20 \cdot 10^{14}$	$1,91 \cdot 10^{13}$	0,32
71,2	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,09 \cdot 10^{13}$	0,35
77,1	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,12 \cdot 10^{13}$	0,36
83,1	$1,27 \cdot 10^{14}$	$2,56 \cdot 10^{13}$	0,43
89,2	$1,27 \cdot 10^{14}$	$2,60 \cdot 10^{13}$	0,44
95,4	$1,31 \cdot 10^{14}$	$2,97 \cdot 10^{13}$	0,50
101,8	$1,31 \cdot 10^{14}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,51
108,2	$1,34 \cdot 10^{14}$	$3,32 \cdot 10^{13}$	0,56
114,7	$1,35 \cdot 10^{14}$	$3,38 \cdot 10^{13}$	0,57
121,3	$1,37 \cdot 10^{14}$	$3,66 \cdot 10^{13}$	0,62
128,0	$1,37 \cdot 10^{14}$	$3,66 \cdot 10^{13}$	0,62
134,7	$1,40 \cdot 10^{14}$	$3,93 \cdot 10^{13}$	0,66
142,0	$1,41 \cdot 10^{14}$	$3,97 \cdot 10^{13}$	0,67

D₁: condiciones de operación 2,55 m/s, 8 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.6.2

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,35 \cdot 10^{14}$	0	0
11,2	$1,42 \cdot 10^{14}$	$7,60 \cdot 10^{12}$	0,12
23,1	$1,46 \cdot 10^{14}$	$1,16 \cdot 10^{13}$	0,18
35,3	$1,53 \cdot 10^{14}$	$1,86 \cdot 10^{13}$	0,29
48,1	$1,54 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,30
60,9	$1,57 \cdot 10^{14}$	$2,24 \cdot 10^{13}$	0,35
74,0	$1,65 \cdot 10^{14}$	$3,02 \cdot 10^{13}$	0,48
87,8	$1,68 \cdot 10^{14}$	$3,34 \cdot 10^{13}$	0,53
102,0	$1,71 \cdot 10^{14}$	$3,58 \cdot 10^{13}$	0,56
116,6	$1,75 \cdot 10^{14}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,63
131,3	$1,77 \cdot 10^{14}$	$4,20 \cdot 10^{13}$	0,66
146,5	$1,83 \cdot 10^{14}$	$4,80 \cdot 10^{13}$	0,76
161,8	$1,84 \cdot 10^{14}$	$4,88 \cdot 10^{13}$	0,77
177,6	$1,90 \cdot 10^{14}$	$5,48 \cdot 10^{13}$	0,86
193,9	$1,95 \cdot 10^{14}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0,95
210,1	$1,99 \cdot 10^{14}$	$6,04 \cdot 10^{13}$	0,95

D₂: condiciones de operación 2,55 m/s, 5 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.6.3

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,18 \cdot 10^{14}$	0	0
7,6	$1,22 \cdot 10^{14}$	$4,53 \cdot 10^{12}$	0,05
15,3	$1,24 \cdot 10^{14}$	$6,13 \cdot 10^{12}$	0,07
23,0	$1,25 \cdot 10^{14}$	$7,47 \cdot 10^{12}$	0,09
30,8	$1,27 \cdot 10^{14}$	$9,33 \cdot 10^{12}$	0,11
38,8	$1,28 \cdot 10^{14}$	$1,07 \cdot 10^{13}$	0,13
46,8	$1,30 \cdot 10^{14}$	$1,23 \cdot 10^{13}$	0,14
54,9	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{13}$	0,16
63,1	$1,32 \cdot 10^{14}$	$1,47 \cdot 10^{13}$	0,17
71,4	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,57 \cdot 10^{13}$	0,18
79,7	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,65 \cdot 10^{13}$	0,19
88,1	$1,35 \cdot 10^{14}$	$1,79 \cdot 10^{13}$	0,21
96,6	$1,37 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,23
105,1	$1,38 \cdot 10^{14}$	$2,08 \cdot 10^{13}$	0,24
113,8	$1,40 \cdot 10^{14}$	$2,24 \cdot 10^{13}$	0,26
122,5	$1,41 \cdot 10^{14}$	$2,35 \cdot 10^{13}$	0,28
131,3	$1,43 \cdot 10^{14}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	0,29
140,2	$1,44 \cdot 10^{14}$	$2,64 \cdot 10^{13}$	0,31
149,2	$1,46 \cdot 10^{14}$	$2,80 \cdot 10^{13}$	0,33
158,3	$1,47 \cdot 10^{14}$	$2,93 \cdot 10^{13}$	0,34
167,5	$1,48 \cdot 10^{14}$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,36
176,8	$1,50 \cdot 10^{14}$	$3,20 \cdot 10^{13}$	0,38
186,1	$1,52 \cdot 10^{14}$	$3,41 \cdot 10^{13}$	0,40
195,6	$1,53 \cdot 10^{14}$	$3,57 \cdot 10^{13}$	0,42
205,2	$1,54 \cdot 10^{14}$	$3,68 \cdot 10^{13}$	0,43

D₃: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C.

Tabla 4.V.6.4

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$9,29 \cdot 10^{13}$	0	0
5,2	$9,44 \cdot 10^{13}$	$1,50 \cdot 10^{12}$	0,02
10,4	$9,50 \cdot 10^{13}$	$2,11 \cdot 10^{12}$	0,03
15,7	$9,74 \cdot 10^{13}$	$4,51 \cdot 10^{12}$	0,07
21,1	$9,98 \cdot 10^{13}$	$6,92 \cdot 10^{12}$	0,11
26,6	$1,02 \cdot 10^{14}$	$9,32 \cdot 10^{12}$	0,15
32,3	$1,03 \cdot 10^{14}$	$9,62 \cdot 10^{12}$	0,15
37,9	$1,03 \cdot 10^{14}$	$9,92 \cdot 10^{12}$	0,16
43,6	$1,03 \cdot 10^{14}$	$9,92 \cdot 10^{12}$	0,16
49,3	$1,06 \cdot 10^{14}$	$1,32 \cdot 10^{13}$	0,21
55,2	$1,06 \cdot 10^{14}$	$1,35 \cdot 10^{13}$	0,21
61,1	$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	0,22
67,0	$1,08 \cdot 10^{14}$	$1,53 \cdot 10^{13}$	0,24
73,0	$1,12 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,30
79,3	$1,13 \cdot 10^{14}$	$2,01 \cdot 10^{13}$	0,32
85,5	$1,15 \cdot 10^{14}$	$2,26 \cdot 10^{13}$	0,36
91,9	$1,16 \cdot 10^{14}$	$2,32 \cdot 10^{13}$	0,37
98,4	$1,18 \cdot 10^{14}$	$2,47 \cdot 10^{13}$	0,39
104,9	$1,20 \cdot 10^{14}$	$2,68 \cdot 10^{13}$	0,42
111,5	$1,19 \cdot 10^{14}$	$2,65 \cdot 10^{13}$	0,42
118,1	$1,19 \cdot 10^{14}$	$2,65 \cdot 10^{13}$	0,42
124,7	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,89 \cdot 10^{13}$	0,46
131,5	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,92 \cdot 10^{13}$	0,46
138,3	$1,25 \cdot 10^{14}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,51
145,2	$1,28 \cdot 10^{14}$	$3,52 \cdot 10^{13}$	0,55

D₄: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 22 °C.

Tabla 4.V.6.5

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$9,64 \cdot 10^{13}$	0	0
4,0	$9,92 \cdot 10^{13}$	$2,80 \cdot 10^{12}$	0,06
8,2	$1,00 \cdot 10^{14}$	$4,00 \cdot 10^{12}$	0,09
12,3	$1,02 \cdot 10^{14}$	$5,20 \cdot 10^{12}$	0,12
16,6	$1,02 \cdot 10^{14}$	$6,00 \cdot 10^{12}$	0,13
20,8	$1,04 \cdot 10^{14}$	$7,20 \cdot 10^{12}$	0,16
25,2	$1,04 \cdot 10^{14}$	$7,20 \cdot 10^{12}$	0,16
29,5	$1,05 \cdot 10^{14}$	$8,40 \cdot 10^{12}$	0,19
33,8	$1,08 \cdot 10^{14}$	$1,16 \cdot 10^{13}$	0,26
38,3	$1,10 \cdot 10^{14}$	$1,32 \cdot 10^{13}$	0,30
42,9	$1,10 \cdot 10^{14}$	$1,36 \cdot 10^{13}$	0,30
47,5	$1,11 \cdot 10^{14}$	$1,48 \cdot 10^{13}$	0,33
52,1	$1,12 \cdot 10^{14}$	$1,60 \cdot 10^{13}$	0,36
56,8	$1,13 \cdot 10^{14}$	$1,68 \cdot 10^{13}$	0,38
61,5	$1,16 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,43
66,3	$1,17 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{13}$	0,46
71,2	$1,17 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{13}$	0,46
76,1	$1,19 \cdot 10^{14}$	$2,28 \cdot 10^{13}$	0,51
81,0	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,52 \cdot 10^{13}$	0,56
86,1	$1,24 \cdot 10^{14}$	$2,72 \cdot 10^{13}$	0,61
91,3	$1,25 \cdot 10^{14}$	$2,84 \cdot 10^{13}$	0,64
96,5	$1,26 \cdot 10^{14}$	$2,96 \cdot 10^{13}$	0,66
101,7	$1,27 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,69
107,0	$1,30 \cdot 10^{14}$	$3,32 \cdot 10^{13}$	0,74
112,4	$1,31 \cdot 10^{14}$	$3,53 \cdot 10^{13}$	0,79

D₅: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 30 °C.

Tabla 4.V.6.6

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$9,56 \cdot 10^{13}$	0	0
4,1	$1,00 \cdot 10^{14}$	$4,76 \cdot 10^{12}$	0,11
8,3	$1,02 \cdot 10^{14}$	$6,76 \cdot 10^{12}$	0,15
12,6	$1,03 \cdot 10^{14}$	$7,16 \cdot 10^{12}$	0,16
16,9	$1,03 \cdot 10^{14}$	$7,56 \cdot 10^{12}$	0,17
21,2	$1,04 \cdot 10^{14}$	$8,76 \cdot 10^{12}$	0,20
25,5	$1,05 \cdot 10^{14}$	$9,16 \cdot 10^{12}$	0,20
29,9	$1,05 \cdot 10^{14}$	$9,56 \cdot 10^{12}$	0,21
34,3	$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,12 \cdot 10^{13}$	0,25
38,7	$1,08 \cdot 10^{14}$	$1,28 \cdot 10^{13}$	0,29
43,2	$1,10 \cdot 10^{14}$	$1,48 \cdot 10^{13}$	0,33
47,8	$1,12 \cdot 10^{14}$	$1,64 \cdot 10^{13}$	0,37
52,5	$1,13 \cdot 10^{14}$	$1,72 \cdot 10^{13}$	0,38
57,2	$1,13 \cdot 10^{14}$	$1,76 \cdot 10^{13}$	0,39
61,9	$1,14 \cdot 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{13}$	0,41
66,7	$1,15 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,43
71,4	$1,16 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{13}$	0,46
76,3	$1,18 \cdot 10^{14}$	$2,20 \cdot 10^{13}$	0,49
81,2	$1,19 \cdot 10^{14}$	$2,32 \cdot 10^{13}$	0,52
86,1	$1,20 \cdot 10^{14}$	$2,48 \cdot 10^{13}$	0,55
91,1	$1,22 \cdot 10^{14}$	$2,64 \cdot 10^{13}$	0,59
96,2	$1,23 \cdot 10^{14}$	$2,72 \cdot 10^{13}$	0,61
101,3	$1,24 \cdot 10^{14}$	$2,80 \cdot 10^{13}$	0,63
106,5	$1,25 \cdot 10^{14}$	$2,96 \cdot 10^{13}$	0,66
111,7	$1,26 \cdot 10^{14}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	0,69

D_6 : condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 30 °C, 20% recir. permeado.

Tabla 4.V.6.7

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,16 \cdot 10^{14}$	0	0
6,8	$1,19 \cdot 10^{14}$	$2,92 \cdot 10^{12}$	0,03
13,6	$1,21 \cdot 10^{14}$	$5,25 \cdot 10^{12}$	0,06
20,5	$1,22 \cdot 10^{14}$	$6,71 \cdot 10^{12}$	0,08
27,5	$1,23 \cdot 10^{14}$	$7,58 \cdot 10^{12}$	0,09
34,5	$1,24 \cdot 10^{14}$	$8,46 \cdot 10^{12}$	0,10
41,6	$1,25 \cdot 10^{14}$	$9,04 \cdot 10^{12}$	0,11
48,8	$1,26 \cdot 10^{14}$	$1,02 \cdot 10^{13}$	0,12
56,0	$1,27 \cdot 10^{14}$	$1,11 \cdot 10^{13}$	0,13
63,2	$1,28 \cdot 10^{14}$	$1,22 \cdot 10^{13}$	0,14
70,5	$1,29 \cdot 10^{14}$	$1,34 \cdot 10^{13}$	0,16
77,9	$1,30 \cdot 10^{14}$	$1,46 \cdot 10^{13}$	0,17
85,4	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,55 \cdot 10^{13}$	0,18
92,9	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,69 \cdot 10^{13}$	0,20
100,5	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,81 \cdot 10^{13}$	0,21
108,1	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,87 \cdot 10^{13}$	0,22
115,8	$1,36 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{13}$	0,24
123,6	$1,38 \cdot 10^{14}$	$2,19 \cdot 10^{13}$	0,26
131,4	$1,39 \cdot 10^{14}$	$2,33 \cdot 10^{13}$	0,27
139,4	$1,40 \cdot 10^{14}$	$2,39 \cdot 10^{13}$	0,28
147,4	$1,41 \cdot 10^{14}$	$2,48 \cdot 10^{13}$	0,29
155,4	$1,41 \cdot 10^{14}$	$2,54 \cdot 10^{13}$	0,30
163,5	$1,43 \cdot 10^{14}$	$2,68 \cdot 10^{13}$	0,31
171,6	$1,43 \cdot 10^{14}$	$2,77 \cdot 10^{13}$	0,33
179,8	$1,44 \cdot 10^{14}$	$2,86 \cdot 10^{13}$	0,34

D₇: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C, 10% recir. permeado.

Tabla 4.V.6.8

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,17 \cdot 10^{14}$	0	0
7,5	$1,19 \cdot 10^{14}$	$1,83 \cdot 10^{12}$	0,02
15,1	$1,21 \cdot 10^{14}$	$3,39 \cdot 10^{12}$	0,04
22,8	$1,23 \cdot 10^{14}$	$5,74 \cdot 10^{12}$	0,07
30,7	$1,25 \cdot 10^{14}$	$7,56 \cdot 10^{12}$	0,09
38,7	$1,26 \cdot 10^{14}$	$8,60 \cdot 10^{12}$	0,10
46,7	$1,26 \cdot 10^{14}$	$8,60 \cdot 10^{12}$	0,10
54,8	$1,29 \cdot 10^{14}$	$1,17 \cdot 10^{13}$	0,14
63,0	$1,30 \cdot 10^{14}$	$1,28 \cdot 10^{13}$	0,15
71,4	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{13}$	0,16
79,7	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,41 \cdot 10^{13}$	0,17
88,1	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,54 \cdot 10^{13}$	0,18
96,6	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,62 \cdot 10^{13}$	0,19
105,1	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,69 \cdot 10^{13}$	0,20
113,7	$1,35 \cdot 10^{14}$	$1,77 \cdot 10^{13}$	0,21
122,3	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1,83 \cdot 10^{13}$	0,21
131,0	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1,85 \cdot 10^{13}$	0,22
139,7	$1,37 \cdot 10^{14}$	$2,01 \cdot 10^{13}$	0,24
148,5	$1,38 \cdot 10^{14}$	$2,03 \cdot 10^{13}$	0,24
157,3	$1,38 \cdot 10^{14}$	$2,11 \cdot 10^{13}$	0,25
166,1	$1,39 \cdot 10^{14}$	$2,19 \cdot 10^{13}$	0,26
175,0	$1,40 \cdot 10^{14}$	$2,27 \cdot 10^{13}$	0,27
184,0	$1,41 \cdot 10^{14}$	$2,32 \cdot 10^{13}$	0,27
193,0	$1,41 \cdot 10^{14}$	$2,37 \cdot 10^{13}$	0,28
202,0	$1,42 \cdot 10^{14}$	$2,42 \cdot 10^{13}$	0,28
211,0	$1,42 \cdot 10^{14}$	$2,45 \cdot 10^{13}$	0,29
220,1	$1,42 \cdot 10^{14}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,29
229,2	$1,43 \cdot 10^{14}$	$2,56 \cdot 10^{13}$	0,30
238,3	$1,43 \cdot 10^{14}$	$2,61 \cdot 10^{13}$	0,31
247,5	$1,44 \cdot 10^{14}$	$2,66 \cdot 10^{13}$	0,31

Dg: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C, 20% recir. permeado.

Tabla 4.V.6.9

Resistencia por fouling R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
0	$1,15 \cdot 10^{14}$	0	0
7,2	$1,17 \cdot 10^{14}$	$1,87 \cdot 10^{12}$	0,02
14,5	$1,17 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{12}$	0,03
21,9	$1,18 \cdot 10^{14}$	$3,20 \cdot 10^{12}$	0,04
29,3	$1,19 \cdot 10^{14}$	$4,27 \cdot 10^{12}$	0,05
36,7	$1,20 \cdot 10^{14}$	$4,80 \cdot 10^{12}$	0,06
44,2	$1,21 \cdot 10^{14}$	$5,33 \cdot 10^{12}$	0,06
51,8	$1,21 \cdot 10^{14}$	$6,13 \cdot 10^{12}$	0,07
59,3	$1,22 \cdot 10^{14}$	$6,67 \cdot 10^{12}$	0,08
67,0	$1,23 \cdot 10^{14}$	$8,27 \cdot 10^{12}$	0,10
74,7	$1,25 \cdot 10^{14}$	$9,33 \cdot 10^{12}$	0,11
82,5	$1,25 \cdot 10^{14}$	$9,87 \cdot 10^{12}$	0,12
90,3	$1,26 \cdot 10^{14}$	$1,04 \cdot 10^{13}$	0,12
98,1	$1,26 \cdot 10^{14}$	$1,12 \cdot 10^{13}$	0,13
106,0	$1,27 \cdot 10^{14}$	$1,17 \cdot 10^{13}$	0,14
114,0	$1,27 \cdot 10^{14}$	$1,20 \cdot 10^{13}$	0,14
121,9	$1,28 \cdot 10^{14}$	$1,25 \cdot 10^{13}$	0,15
129,9	$1,29 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{13}$	0,16
138,0	$1,30 \cdot 10^{14}$	$1,44 \cdot 10^{13}$	0,17
146,1	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,55 \cdot 10^{13}$	0,18
154,2	$1,31 \cdot 10^{14}$	$1,60 \cdot 10^{13}$	0,19
162,4	$1,32 \cdot 10^{14}$	$1,65 \cdot 10^{13}$	0,19
170,7	$1,32 \cdot 10^{14}$	$1,68 \cdot 10^{13}$	0,20
178,9	$1,32 \cdot 10^{14}$	$1,71 \cdot 10^{13}$	0,20
187,2	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,76 \cdot 10^{13}$	0,21
195,5	$1,33 \cdot 10^{14}$	$1,79 \cdot 10^{13}$	0,21
203,8	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{13}$	0,22
212,1	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{13}$	0,22
220,5	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,87 \cdot 10^{13}$	0,22
228,9	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,87 \cdot 10^{13}$	0,22

Tabla 4.V.6.9 (continuación)

R_f y normalizada R_f/R_m , membrana AK (OI).

t, min	R_t, m^{-1}	R_f, m^{-1}	R_f/R_m
237,2	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{13}$	0,23
245,6	$1,35 \cdot 10^{14}$	$1,97 \cdot 10^{13}$	0,23
254,1	$1,35 \cdot 10^{14}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,23
262,5	$1,35 \cdot 10^{14}$	$2,03 \cdot 10^{13}$	0,24
271,0	$1,36 \cdot 10^{14}$	$2,08 \cdot 10^{13}$	0,24
279,5	$1,36 \cdot 10^{14}$	$2,11 \cdot 10^{13}$	0,25
288,0	$1,37 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{13}$	0,25
296,5	$1,37 \cdot 10^{14}$	$2,19 \cdot 10^{13}$	0,26
305,1	$1,38 \cdot 10^{14}$	$2,24 \cdot 10^{13}$	0,26
313,7	$1,39 \cdot 10^{14}$	$2,27 \cdot 10^{13}$	0,27

D_0 : condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C, 30% recir. permeado.

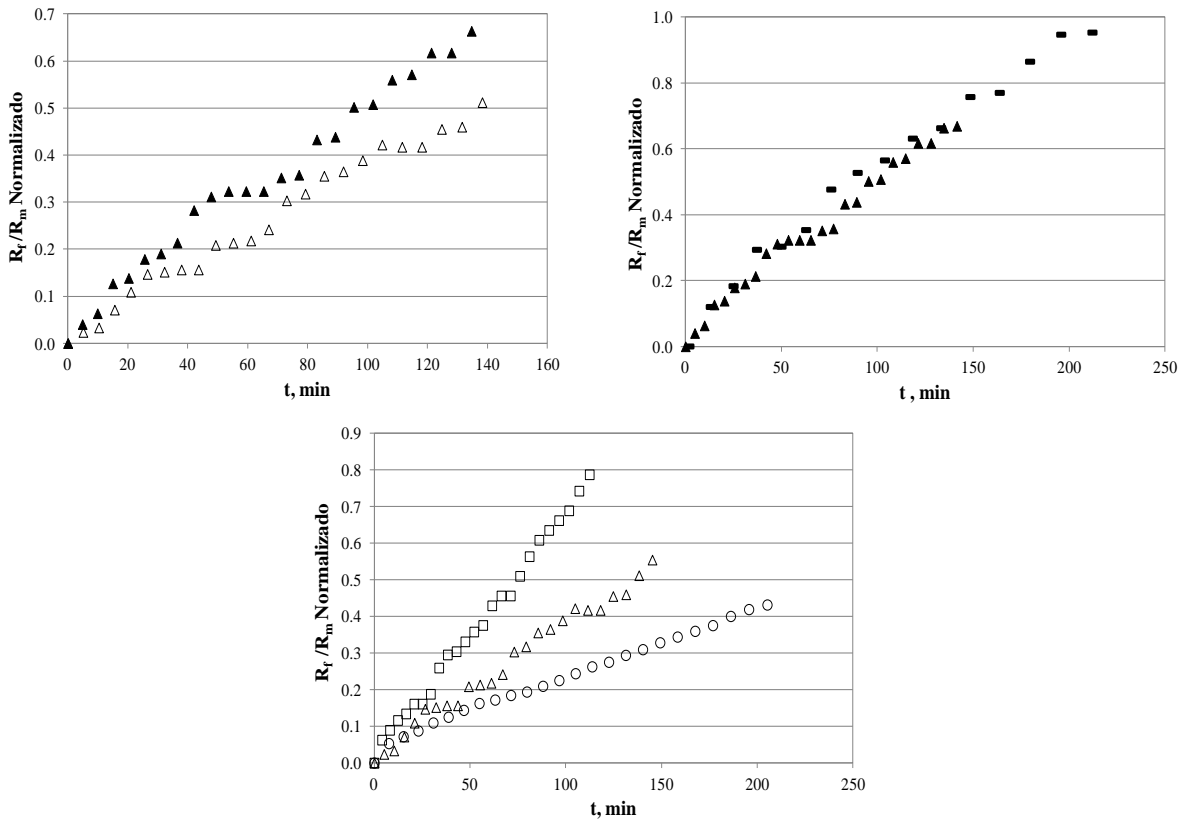


Fig. 4.V.4. Influencia en la resistencia de fouling normalizada de: velocidad tangencial (panel superior izq.), 22 °C, 8 bar: \blacktriangle = 2,55 m/s (D_1); \triangle = 5,09 m/s (D_4); presión operativa (panel superior derecho), 22 °C, 2,55 m/s: \blacktriangle = 8 bar (D_1); \blacksquare = 5 bar (D_2); temperatura de la alimentación (panel inferior), 8 bar, 5,09 m/s: \circ = 15 °C (D_3); \triangle = 22 °C (D_4); \square = 30 °C (D_5). Membrana AK (OI).

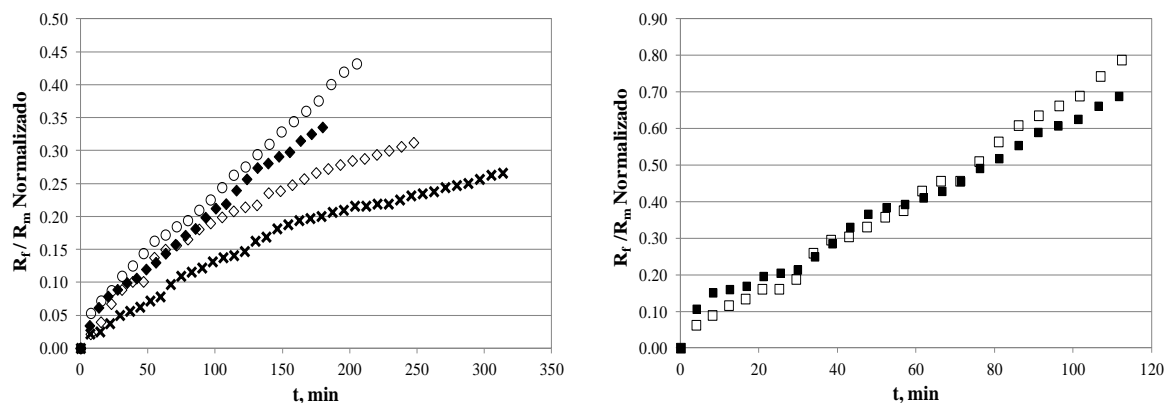


Fig. 4.V.5. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en la resistencia de fouling normalizada, 15 °C, 8bar, 5,09 m/s: o = sin recirculación de permeado (D₃); ♦ = 10% recirc. permeado (D₇); ◇ = 20% recirc. permeado (D₈); x = 30% recirc. permeado (D₉) (panel izq.); 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s: □ = sin recirculación de permeado (D₆); ■ = 20% recirc. permeado (D₇). Membrana AK (OI) (panel derecho). Membrana AK (OI).

Examinamos el comportamiento de la membrana compuesta (TFC) de OI (SC) con la presión de operación. Se observa que un aumento de la misma (15 - 35 bar, ensayos D₁-D₃) se traduce en términos generales, comparando hasta el minuto 100 de operación donde se supera el 20 % de pérdida de flujo de permeado que los fabricantes advierten como máximo antes de parar para llevar a cabo el protocolo de limpieza a fin de evitar la irreversibilidad del fouling de la membrana, en una mayor resistencia normalizada de fouling (R_f/R_m , **Fig. 4.V.2**, panel derecho).

Como se ha explicado ya, esto se fundamenta en el incremento del transporte compulsivo de solutos (“foulants”) hacia la capa activa de la membrana a mayor presión debido a la mayor fuerza de arrastre (“drag force”) del flujo de permeado (Ochando-Pulido *et al.*, 2012). Además, a mayor presión de operación aumenta la compactación de la resistencia de fouling. Sin embargo, entre las presiones de 15 a 25 bar se observa una resistencia de fouling similar en los primeros instantes de operación (**Fig. 4.V.2**, panel derecho), en los primeros 100 minutos, con una tasa de aumento de la resistencia de fouling normalizada (ver **Tabla 4.V.3**) de $2,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 15 bar frente a $2,01 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 25 bar, si bien en los instantes finales (estado estacionario) la resistencia de fouling a menor presión (15 bar) empieza a crecer en menor grado.

En cuanto a la membrana asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), un aumento de la presión de operación (5 - 8 bar, ensayos D₁ vs. D₂) no da lugar a un aumento significativo de la resistencia de fouling (ver **Fig. 4.V.4**, panel derecho). Analizando la **Tabla 4.V.6** podemos ver que la tasa de formación de fouling (normalizada, R_f/R_m) es de $4,73 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ frente a $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a 8 y 5 bar, respectivamente. De hecho, si observamos la **Fig. 4.V.4** (panel derecho) y confrontamos las **Tabla 4.V.6.1** vs. **Tabla 4.V.6.2** podemos constatar que, hasta el minuto 210 aproximadamente, instante en que finaliza en ensayo a 5 bar (D₂), se desarrolla una ligera mayor resistencia de fouling (normalizada, R_f/R_m) a ésta menor presión.

Al igual que a la menor presión (15 bar) con la membrana SC, este hecho se debe a la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta), tan baja que se favorece la concentración de partículas en la capa activa de la misma debido a la menor permeación a través de la membrana. Sin embargo, en el estado estacionario a mayor presión (8 bar), factores como la mayor compactación de la capa de fouling y el incremento del transporte de solutos hacia la capa activa de la membrana, ya indicados, termina por actuar en contraposición (**Tabla 4.V.6**).

Estudiando la influencia de otra variable de operación, el efecto del incremento de la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) da lugar a una disminución de la resistencia de fouling para ambas membranas (ver **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6** y **Fig. 4.V.2**, panel izq. y **Fig. 4.V.4**, panel izq., ensayos D_2 vs. D_5 y D_1 vs. D_3 , membranas SC y AK respectivamente). Ésta reducción es del orden del 36,3 % para la membrana compuesta (SC) y del 19,3 % para la membrana asimétrica (AK). El aumento de turbulencia genera un mejor arrastre de los solutos de la capa activa de la membrana hacia el influente.

Sin embargo, como vemos la reducción del fouling con el incremento de la turbulencia es menor en el caso de la membrana AK, al presentar una morfología más irregular en su capa activa. Esto dificulta el efecto cizalla y de arrastre de solutos en las regiones “valle” de su estructura rugosa de “valles y colinas”, “valles” donde además el flujo localizado es mayor y por tanto el transporte de solutos, siendo zonas de por sí más tendentes si cabe a la formación de fouling.

En cuanto respecta al efecto de la temperatura (15 - 30 °C, **Fig. 4.V.2** y **Fig. 4.V.4** (paneles inferiores), ensayos D_4 - D_6 con la membrana SC y ensayos D_3 - D_5 con la membrana AK respectivamente), observamos para la membrana compuesta (TFC, SC) que un aumento de la misma (de 22 a 30 °C) da lugar a una disminución de la resistencia de fouling (ver **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6**), debido a que la disminución del tamaño medio de las partículas (d_p) que tiene lugar al incrementarse la temperatura (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2007; Ochando-Pulido *et al.*, 2011), como se ha comentado en varias ocasiones, favorece la difusión de éstas a través de la membrana y un aumento de la porosidad (ε) de los depósitos. Inverso comportamiento se observa para la membrana asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), en todo el rango de temperaturas (15 - 30 °C). Este efecto es debido al mayor impacto que produce el menor tamaño medio de las partículas (d_p) con el incremento de la temperatura en el bloqueo parcial o intermedio de los defectos de superficie o poros de ésta membrana (ver apartado 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*), al estar en el rango próximo ($0,1 < d_p/D_p < 10$), lo que aumenta la probabilidad de que los solutos de tamaño similar a dichos defectos de superficie o poros provoquen bloqueos parciales en la entrada de los mismos (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2007; Ochando-Pulido *et al.*, 2011).

En una línea similar, para la membrana compuesta (SC) se observa una disminución de la resistencia de fouling a la menor temperatura (15 °C) (ver **Tabla 4.V.3**) respecto a 22 °C, puesto que el incremento del tamaño de las partículas (d_p) a menor temperatura favorece un mejor arrastre de las mismas por la turbulencia de la velocidad tangencial sobre la membrana y evita mecanismos de bloqueo parcial o intermedio.

Por último, analizamos el efecto de la recirculación del permeado (0 - 30%) en la resistencia por fouling de ambas membranas. Un incremento de la ratio de recirculación de permeado conduce a un leve decremento de la resistencia de fouling (normalizada R_f/R_m , ver **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6** así como **Fig. 4.V.3** y **Fig. 4.V.6**, ensayos D₄ y D₈-D₁₀ membrana SC, ensayos D₄ y D₇-D₉ membrana AK, respectivamente).

Como se ha señalado previamente, esto se debe a la reducción del número de partículas (tanque de alimentación) cuando se recircula parte del permeado, lo que además conlleva una disminución de la viscosidad del influente a la membrana (Ochando-Pulido *et al.*, 2011). Esta disminución de la resistencia de fouling normalizada es, en incremento relativo adicional, del 12,7 %, 9,6% y 14,9% para la membrana SC y del 11,4 %, 32,6 % y 32,7 % para la membrana AK, para un ratio creciente de recirculación del permeado del 10 al 30% (ver **Tabla 4.V.3** y **Tabla 4.V.6**). Se observa, por tanto, que el efecto de la recirculación del permeado en la reducción de la resistencia de fouling es más patente para la membrana asimétrica de alta productividad (AK).

De manera ulterior, se evaluó la resistencia de fouling irreversible R_{if} para cada una de las distintas condiciones de operación ensayadas, conforme a lo descrito en el epígrafe *marco teórico*: después de cada ciclo de limpieza de la membrana al final de cada experimento se procedió (ver apartado 4.IV. *Protocolo de limpieza de las membranas*) a medir la permeabilidad de la misma, comparándola con la permeabilidad que tenía inicialmente antes de cada ensayo de diafiltración, de manera que la permeabilidad no restaurada se atribuye a la resistencia de fouling irreversible R_{if} , debido a partículas fuertemente adheridas a la membrana. La diferencia entre la resistencia de fouling total R_f y la resistencia de fouling irreversible R_{if} determina la resistencia de fouling reversible R_{rf} .

En este sentido, si examinamos las **Tabla 4.V.7** y **Tabla 4.V.8** podemos observar el factor de recuperación (FR_{Kw} , %) de las membranas SC y AK, respectivamente, después del ciclo de limpieza al final de cada experimento, y por tanto la resistencia de fouling irreversible R_{if} . Para la membrana SC, no se aprecia fouling irreversible cualesquiera sean las condiciones de operación, salvo para la presión más alta (35 bar), bajo la cual se aprecia un 25,5 % de fouling no eliminable (R_{if}) tras el protocolo de limpieza (**Tabla 4.V.7**).

Por el contrario, la membrana AK (**Tabla 4.V.8**) exhibe un porcentaje de fouling irreversible bajo todas las condiciones de operación. Esto se debe, como decíamos, a su morfología más irregular. La estructura rugosa de “valles y colinas” de su capa activa dificulta el efecto cizalla y de arrastre de solutos en las regiones “valle”, donde además el flujo localizado es mayor y por tanto el transporte de solutos, siendo zonas de por sí más tendientes si cabe a la formación de fouling. Estas zonas de mayor flujo puntual localizado pueden hacer las veces de “defectos de superficie o poros”, siendo susceptibles de mecanismos de fouling por bloqueo parcial o intermedio en las etapas iniciales y de transición de los ensayos de diafiltración (D_c) (Madaeni y Samieirad, 2011; Stoller, 2009 y 2011; Vincent Vela *et al.*, 2011; Wang y Tarabara, 2008).

Este bloqueo de los defectos de poros o de superficie está generado por partículas de tamaño (d_p) similar a los mismos (D_p), lo que le confiere efectos altamente irreversibles (ver apartado 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*) puesto que son difícilmente evitables por la fuerza de arrastre turbulenta de la velocidad tangencial y además complicados de eliminar completamente por las limpiezas químicas (Choi *et al.*, 2005; Madaeni y Samieirad, 2011; Stoller, 2009 y 2011; Vincent Vela *et al.*, 2011; Wang y Tarabara, 2008). Esto da lugar a la pérdida parcial de la permeabilidad de la membrana incluso tras cada protocolo de limpieza ($FR_{Kw} \neq 100\%$) que termina por acortar sensiblemente la productividad y vida media de la membrana. En este sentido, si analizamos la **Tabla 4.V.8** se denota la generación de menor fouling irreversible a mayor presión (8 vs. 5 bar), debido a la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta, 5 bar) tan baja que favorece la concentración de partículas en la capa activa de la misma debido a la menor permeación a través de la membrana (AK).

Por otro lado, el aumento de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a $N_{Reynolds}$ $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$) produce, como efecto de la mayor turbulencia, una importante disminución (48,3 %) de la resistencia de fouling irreversible, puesto que se evitan así también fenómenos de adsorción en base a la mayor fuerza cizalla de arrastre, que barre las partículas de la capa activa de la membrana.

En lo que respecta a la temperatura de operación, un aumento (15 - 30 °C) se traduce en una mayor resistencia de fouling irreversible (ver **Tabla 4.V.8**). Como decíamos en el apartado 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*, a menor temperatura de operación (15 °C) se observa, una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, que el modelo de bloqueo intermedio o parcial de los defectos de superficie o poros se da en menor grado, así como en un periodo cronológico de filtración más corto (ver **Fig. V.28** y **Tabla 4.V.9** del apartado 4.V.2. *Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling*) que a mayores temperaturas.

Este hecho, como ya hemos explicado en varias ocasiones, es debido a que a menores temperaturas el mayor tamaño de las partículas (d_p) impide el bloqueo intermedio de dichos defectos de superficie en los instantes iniciales de operación (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2007; Ochando-Pulido *et al.*, 2011) y mejora el arrastre por la velocidad tangencial, mientras que por el contrario a altas temperaturas el tamaño de los solutos es tal que pueden penetrar en los mismos, generando bloqueo parcial localizado a la entrada de estos. Esto da lugar a un fouling de naturaleza más irreversible (R_{if}).

Muy importante es destacar la minimización del fouling irreversible (R_{if}) con el incremento de la ratio de recirculación de la corriente de permeado, de capital importancia en lo que respecta a la membrana de OI modelo AK. Se observó una disminución de la resistencia de fouling irreversible del 1,1 % al recircular un 20 % de la corriente de permeado en el ensayo a la mayor temperatura (30 °C). Del mismo modo, en el ensayo a la menor temperatura de operación (15 °C) se registró una reducción del 1,7 %, 2,2 % y 6,3 % (15 °C) al recircular un 10 %, 20 % y 30 % de la corriente de permeado, respectivamente.

Como ya se ha subrayado en varias ocasiones, la recirculación del permeado como parámetro de operación puede resultar de capital importancia para el control del fouling de las membranas de OI durante la purificación final del efluente oleícola (OMW) pretratado. Esto tendrá un importante impacto en la economía del proceso (ahorro energético asociado a costes de operación), permitiendo no sólo obtener una mayor productividad (caudal de flujo de permeado en estado estacionario), sino también trabajar durante periodos más largos sin sufrir fouling sobre la membrana, lo que conllevará menor número de paradas para llevar a cabo ciclos de limpieza y lavado. Por tanto, también implicará un ahorro de reactivos de limpieza. El menor fouling de la membrana, especialmente aquél de tipo irreversible, junto con la menor frecuencia de limpiezas alargará la vida útil de las membranas.

Esto puede ser especialmente relevante en el caso de la membrana de OI modelo AK, la cual es capaz de ofrecer mayores caudales de permeado, en base a su menor resistencia y mayor rugosidad, a presiones mucho menores que la membrana SC (OI). Sin embargo, como se ha podido comprobar, el fouling sufrido por esta membrana (AK) de OI conlleva una pérdida importante del flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación, en parte debido a su mayor rugosidad superficial. Por tanto, la adopción de una ratio de recirculación de permeado es clave, puesto que reduce no sólo el fouling reversible sino también el fouling irreversible (R_{if} del 1,3 % cuando se recirculó un 30 % de la corriente de permeado). Esto asegurará caudales de permeado altos y constantes en estado estacionario (J_{ss}) para esta membrana, a bajas presiones (8 bar): 28,5 L/m²h a 30 °C y 20 % de recirculación permeado, así como 16,7 - 17,4 L/m²h a 15 °C y 20 - 30% de recirculación permeado, respectivamente.

Tabla 4.V.7

Resistencia de fouling irreversible respecto de la resistencia de fouling total (R_{if}/R_f , %). Membrana SC (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	N_{Re}	FR _{Kw} , %	R_{if}/R_f , %
2,55	35	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	74,5	25,5
2,55	25	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	100	0
2,55	15	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	100	0
5,09	25	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	100	0
5,09	25	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	100,4	0
5,09	25	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	100,7	0
5,09	25	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	100	0
5,09	25	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	100	0
5,09	25	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	100,5	0
5,09	25	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	101,1	0

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

* D_1 y D_3 se pararon a $3/8 D_c$ por haberse superado el 20% de pérdida de flujo de permeado.

Tabla 4.V.8

Resistencia de fouling irreversible respecto de la resistencia de fouling total (R_{if}/R_f , %). Membrana AK (OI).

v_t , m/s	P, bar	T, °C	Recirc. permeado, %	N_{Re}	FR _{Kw} , %	R_{if}/R_f , %
2,55	8	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	85,3	14,7
2,55	5	22	s.r.p.	$1,3 \cdot 10^4$	82,4	17,6
5,09	8	15	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	92,4	7,6
5,09	8	22	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	90,7	9,3
5,09	8	30	s.r.p.	$2,6 \cdot 10^4$	89,2	10,8
5,09	8	30	20	$2,6 \cdot 10^4$	90,1	9,9
5,09	8	15	10	$2,6 \cdot 10^4$	94,1	5,9
5,09	8	15	20	$2,6 \cdot 10^4$	94,6	5,4
5,09	8	15	30	$2,6 \cdot 10^4$	98,7	1,3

v_t : velocidad tangencial; N_{Re} : número de Reynolds; s.r.p.: sin recirculación de permeado.

*Los ensayos se pararon cuando se superó el 20% de pérdida de flujo de permeado, por tanto las R_f están referidas a un volumen de permeado de 1250 mL, excepto D_2 que se paró a $3/8 D_c$ (800 mL).

4.V.2. Modelos de bloqueo y torta: mecanismos de fouling

4.V.2.1. Leyes de bloqueo de la filtración

El ensuciamiento o “fouling” de las membranas es un problema que constituye un factor económico y técnico clave en los procesos tangenciales de ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF). El fouling depende básicamente de las características del influente (naturaleza y concentración), así como de la membrana y de las condiciones hidrodinámicas sobre ésta, y se traduce en una inestabilidad y pérdida del flujo de permeado y rendimiento de rechazo con el tiempo (Cheryan y Alvarez, 1995).

La modelización del perfil de flujo de permeado, por tanto de la relación *fouling de la membrana-pérdida de flujo*, es de capital importancia desde el punto de vista económico-técnico. Como solución a este problema, los modelos semi-empíricos se erigen como una alternativa apropiada para conseguir una predicción precisa del perfil temporal de flujo de permeado, es decir, de la pérdida de flujo de permeado con el tiempo debido al fouling de la membrana.

Existen multitud de estudios que tratan la descripción del perfil de flujo de permeado de las membranas por medio de modelos puramente empíricos, que si bien pueden llegar a ser muy precisos, no pueden explicar sin embargo de manera acertada los mecanismos de fouling que suceden de manera inherente en los procesos de filtración por membranas. Por otro lado, los modelos teóricos sólo pueden explicar los fenómenos de fouling parcialmente, puesto que para ello precisan de datos experimentales para la estimación de al menos uno de los parámetros del modelo. Los modelos totalmente teóricos han fracasado, hasta día de hoy, en el intento de predecir con precisión por sí mismos el comportamiento de las membranas con aguas residuales reales (Vincent Vela *et al.*, 2009).

Las leyes del bloqueo de la filtración fueron propuestas inicialmente por Hermans y Breede (1936) y desarrolladas posteriormente por Gonsalves (1950) y en última instancia por Hermia (1982). Dichas leyes de bloqueo de la filtración describen el fouling de las membranas por partículas coloidales en base a cuatro posibles mecanismos: (i) bloqueo completo de poros (también conocido como sellado de poros), (ii) bloqueo de poros estándar (también llamado constricción de poros), (iii) bloqueo intermedio de poros y (iv) formación de torta o capa gel. En la **Fig. 4.V.6** se muestran gráficamente los cuatro modelos posibles.

Como decíamos, la estructura de la membrana y las características de los solutos del influente juegan un papel importante en el perfil de flujo de permeado (Chen *et al.*, 1997; Field y Pearce, 2011). Si la membrana presenta poros y las moléculas de los solutos del influente son de mayor tamaño que dichos poros, éstos pueden dar lugar al taponamiento (sellado) de dichos poros (i) o acumularse sobre la superficie de la membrana dando lugar a una torta o capa gel

(iv). Al contrario, si las moléculas de los solutos del influente son de menor tamaño que los poros de la membrana, dichos solutos pueden penetrar en el interior de los poros, llegando a provocar fenómenos de fouling irreversible por constricción de los mismos (ii). También puede ocurrir que existan partículas de tamaño similar al de los poros de la membrana, lo cual puede generar un bloqueo parcial de los mismos (iii).

En otras palabras, el *bloqueo completo* de poros supone que cada partícula que llega a la superficie de la membrana bloquea un poro sin superponerse sobre otras partículas (sellado del poro). El *bloqueo estándar*, por otra parte, asume que las partículas se depositan en el interior de los poros de la membrana, y por tanto el volumen de dichos poros se va viendo reducido proporcionalmente al volumen de partículas depositadas (constricción del poro). El *modelo de la formación de la capa gel o torta de filtración* (“cake-filtration”) supone que las partículas que se depositan sobre la superficie de la membrana no bloquean poros, bien porque la membrana es densa y no hay poros disponibles que bloquear (en teoría es el caso de las membranas de OI) o porque los poros ya están cubiertos por otras partículas y por tanto ya no son susceptibles de ser bloqueados. Finalmente, el *bloqueo intermedio* considera que algunas partículas se depositan sobre la superficie de la membrana o sobre otras, mientras que otras bloquean algunos poros.

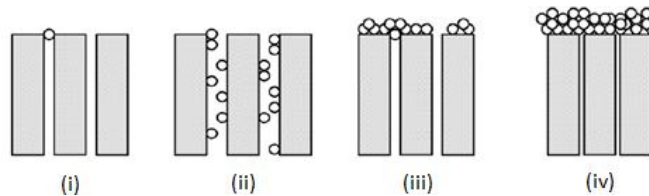


Fig. 4.V.6. Esquema gráfico de los cuatro posibles modelos de formación de fouling: (i) bloqueo completo o sellado de poros, (ii) bloqueo estándar o constricción de poros, (iii) bloqueo intermedio o parcial y (iv) formación de torta.

Para condiciones de presión transmembrana constante, flujo normal y solutos con forma esférica, las ecuaciones que describen la relación entre el volumen total filtrado V y tiempo de filtración t para cada uno de los cuatro mecanismos de fouling anteriormente descritos son las siguientes (Gonsalves, 1950; Hermans y Breede, 1936; Hermia, 1982):

$$K_b \cdot V = J_{p0} \cdot (1 - e^{-K_b \cdot t}) \quad (i)$$

$$\frac{K_s \cdot t}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{J_{p0}} \quad (ii)$$

$$K_i \cdot V = \ln(1 + K_i \cdot J_{p0} \cdot t) \quad (iii)$$

$$K_c \cdot V = \frac{2t}{V} - \frac{2}{J_{p0}} \quad (iv)$$

donde J_{p0} corresponde al flujo inicial de permeado y K es una constante cuyo sufijo indica el tipo de mecanismo de bloqueo (b: bloqueo completo o sellado, s: bloqueo estándar, i: bloqueo intermedio y c: formación de torta (cake-filtration) o capa gel).

Hermia (1982) llevó a cabo una descripción analítica unificada de los cuatro mecanismos de bloqueo, obteniendo una ecuación característica común para todos ellos, obtenida por diferenciación de las ecuaciones (i-iv):

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (v)$$

donde k es una constante de cada tipo de mecanismo y n el índice de bloqueo con valor igual a $n = 2$ si el modelo es bloqueo completo, $n = 1,5$ si es estándar, $n = 1$ si es intermedio y/o $n = 0$ si el mecanismo es formación de torta, respectivamente.

Las leyes de bloqueo se concibieron en un inicio para describir la filtración a través de poros cilíndricos paralelos. Sin embargo, también han servido para predecir de manera eficiente los perfiles de flujo de permeado en aplicaciones con membranas poliméricas de morfología irregular (Blankert *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2008; Hwang y Lin, 2002; Vincent Vela *et al.*, 2009 y 2011), describiendo con precisión los fenómenos de fouling de membranas porosas en la filtración de materia orgánica natural (Yuan *et al.*, 2002), agua natural (Iritani *et al.*, 2007) y filtración (MF) normal (“dead-end”) de agua residual (Suarez y Veza, 2000).

Es más, los mecanismos de bloqueo han sido utilizados para interpretar, modelizar y predecir también el comportamiento de los perfiles de flujo de permeado para membranas “no porosas” (NF y OI) en el tratamiento de aguas residuales en modo de flujo normal (Mohammadi *et al.*, 2003; Purkait *et al.*, 2005; Wang y Tarabara, 2007 y 2008) y tangencial (Madaeni y Samieirad, 2010). En este sentido, las leyes de bloqueo pueden ser de gran utilidad para describir y entender los fenómenos de fouling que tienen lugar en las membranas de NF y OI durante la purificación final del agua residual oleícola pretratada.

Como comentábamos, la ecuación característica (v) propuesta por Hermia (1982) ha sido utilizada para identificar los mecanismos de bloqueo que intervienen en el fouling de las membranas mediante la representación de d^2t/dV^2 frente a dt/dV (Iritani *et al.*, 2007; Madaeni y Samieirad, 2010; Mohammadi *et al.*, 2003; Purkait *et al.*, 2005; Suarez y Veza, 2000; Yuan *et al.*, 2002). Así, de esta manera relativamente sencilla se puede determinar, en base a una simple representación, la interpretación de los perfiles temporales de flujo de permeado a través de las leyes de bloqueo, identificando cuáles son los posibles mecanismos que gobiernan los fenómenos de fouling sobre la membrana en particular.

No obstante, la implementación directa de la ecuación general característica de Hermia (v) puede acarrear problemas debido a la alta sensibilidad del valor de la exponencial n (índice de bloqueo) respecto al “ruido” en los datos de flujo de permeado, y por tanto respecto del intervalo de tiempo seleccionado para la derivación de dicha ecuación (Blankert *et al.*, 2006; Iritani *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2002). Teniendo esto en cuenta, Grace (1956) propuso como alternativa para identificar los mecanismos de fouling por las leyes de bloqueo utilizar las formas integradas de las ecuaciones anteriormente descritas (i-iv).

Así, observó la existencia de dependencia lineal cuando los datos experimentales del perfil de flujo de permeado eran representados en la forma t/V frente a t , identificándolo como bloqueo estándar (ec. ii'). De igual manera, constató que cuando existe dependencia lineal al representar los datos experimentales del perfil de flujo de permeado en la forma t/V frente a V , el mecanismo de fouling dominante era la formación de capa gel o torta de filtración (“cake formation”, ec. iv') (Boerlage *et al.*, 1998; Sioutopoulos *et al.*, 2010; Tracey y Davis, 1994). Cabe destacar que, en ambos casos, los autores observaron que los datos de los perfiles de flujo de permeado en las etapas iniciales no se ajustaban a dichas linealizaciones, lo cual indicaba que otros mecanismos aparte de esos podrían estar implicados en la formación del fouling.

De este modo, diferenciando los datos del volumen filtrado $V(t)$ para obtener el flujo de permeado J_p los autores obtuvieron expresiones lineales también para los mecanismos de bloqueo completo e intermedio: observaron que si la exponencial del tiempo de filtración vs. volumen de permeado es lineal, o lo que es lo mismo, si el perfil de flujo de permeado frente al volumen filtrado es lineal el mecanismo de fouling controlante es el bloqueo completo (i'), mientras que si el logaritmo neperiano del tiempo de filtración vs. volumen de permeado es lineal, o lo que es lo mismo, si el inverso del perfil de flujo de permeado ($1/J_p$) frente al tiempo de filtrado es lineal el mecanismo dominante es el bloqueo intermedio (iii') (Madaeni y Samieirad, 2011; Wang y Tarabara, 2008).

$$J_p = J_{p0} - K_b \cdot V \quad (i')$$

$$\frac{1}{J_p} = \frac{1}{J_{p0}} + K_i \cdot t \quad (iii')$$

Estas linealizaciones facilitan el uso directo de las ecuaciones de Hermia, así como la interpretación rápida y sencilla de los resultados del perfil de flujo de permeado, pudiendo dilucidar los mecanismos por los que tiene lugar el fouling de la membrana simplemente mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados (cuyo coeficiente R^2 es fácilmente determinable), sin necesidad de procesar los datos de manera adicional.

De esta manera, en nuestro presente estudio se ajustaron los datos experimentales de los perfiles temporales de flujo de permeado obtenidos con ambas membranas de OI (modelos SC y AK, GE Water and Process Technologies, USA) en las distintas condiciones de operación ensayadas para ambas - presión operativa (15, 25 and 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - para identificar el mecanismo o mecanismos de fouling controlantes para cada membrana en función de las condiciones operativas.

Se utilizó para ello el método de ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales de flujo de permeado a las ecuaciones i', ii, iii' y iv, identificando y también evaluando la secuencia cronológica y la importancia relativa de cada uno de los mecanismos de fouling posibles. Esta tarea es muy importante puesto que la identificación y evaluación de los mecanismos por los cuales se desarrolla el fouling en las membranas es clave para elegir unas condiciones operativas óptimas, así como el protocolo de limpieza (Wang y Tarabara, 2008).

4.V.2.2. Procedimiento de ajuste de los datos experimentales a las leyes de bloqueo

Como se ha indicado, se utilizó el método de ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos experimentales de flujo de permeado a las ecuaciones de Hermia - i' (bloqueo completo), ii (bloqueo estándar), iii' (bloqueo intermedio) y iv (formación de capa gel o torta) - para identificar y evaluar la secuencia cronológica y la importancia relativa de cada uno de los mecanismos de fouling posibles.

Para cada uno de los ensayos en las diversas condiciones de operación con cada membrana de OI (SC y AK) el procedimiento que se siguió consistió, en primer lugar, en identificar una porción (núcleo) del perfil de flujo de permeado correspondiente que se ajuste por el método lineal de métodos cuadrados a una de las ecuaciones de Hermia (i-iv) con un coeficiente $R^2 \geq 0,99$ (Wang y Tarabara, 2008).

A continuación, se expandió dicho núcleo de ajuste lineal a los puntos adyacentes del perfil de flujo de permeado, procediendo a evaluar punto por punto si el siguiente punto adyacente al núcleo pertenecía al intervalo de confianza del 95 % mediante el análisis de la distribución de la t-student (Montgomery *et al.*, 2006). Así, si el siguiente punto del perfil de flujo de permeado se encontraba dentro del intervalo de confianza, dicho punto se incluyó en el núcleo, procediendo a un nuevo ajuste lineal por mínimos cuadrados, y así sucesivamente hasta que encontrar un punto adyacente no perteneciente al intervalo de confianza, en cuyo caso se finalizó el procedimiento de ajuste (Wang y Tarabara, 2008).

A continuación se reportan los ajustes de los perfiles de flujo de permeado para ambas membranas de OI (modelos SC, **Figs. 4.V.7-16** y AK, **Figs. 4.V.17-25**) en las condiciones de operación ensayadas, para identificar el mecanismo o mecanismos de fouling controlantes para cada membrana en función de las condiciones operativas.

4.V.2.3. Ajuste de los perfiles temporales de flujo de permeado a las leyes de bloqueo

4.V.2.3.1. Membrana SC

a) 35 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₁)

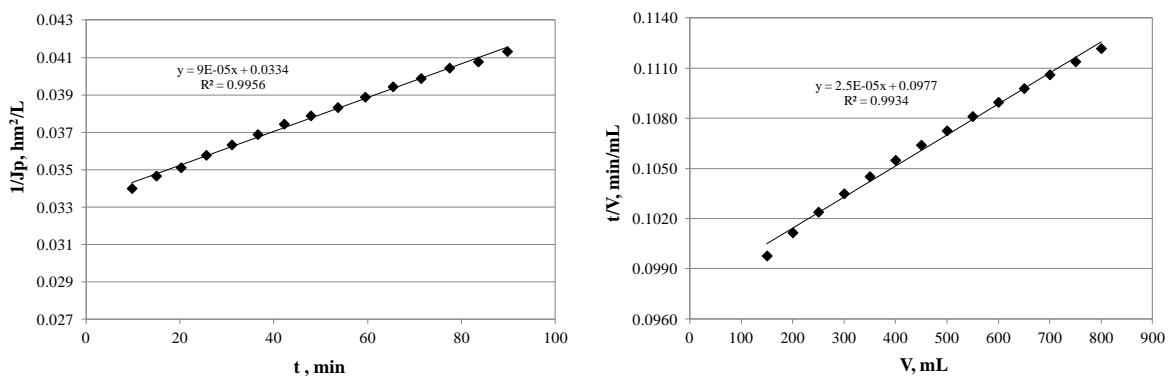


Fig. 4.V.7. Bloqueo intermedio (panel izquierdo), intervalo $3/8 D_c$; formación de torta (“cake filtration”) (panel derecho), intervalo $1/2 D_c$. 35 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₁).

b) 25 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₂)

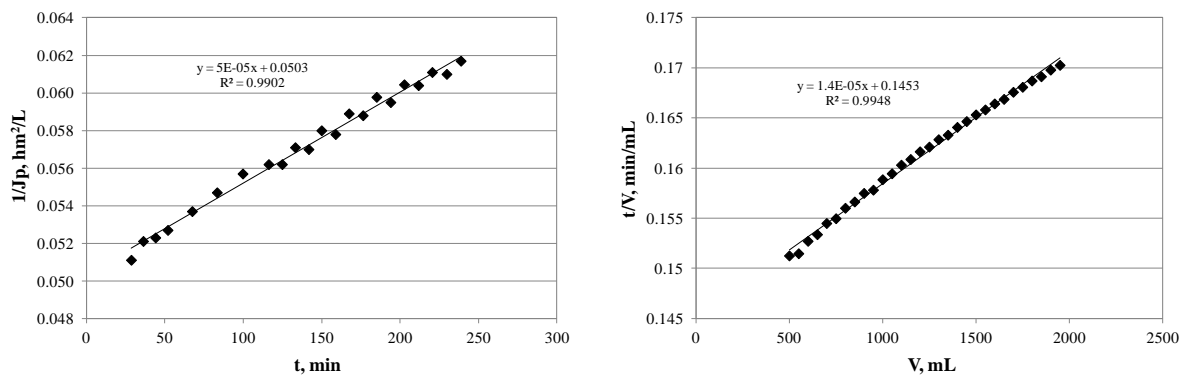


Fig. 4.V.8. Bloqueo intermedio (panel izquierdo), intervalo $1/8 D_c - 3/4 D_c$; formación de torta (“cake filtration”) (panel derecho), intervalo $1/4 D_c - D_c$. 25 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₂).

c) 15 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₃)

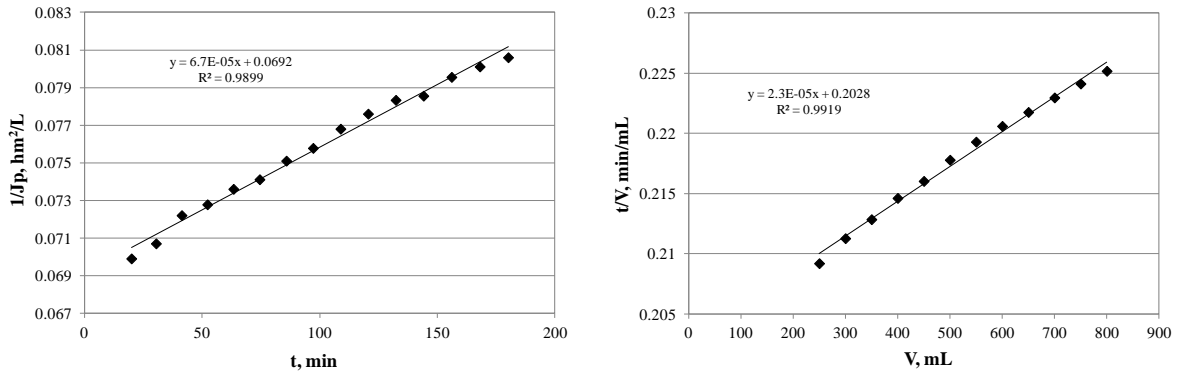
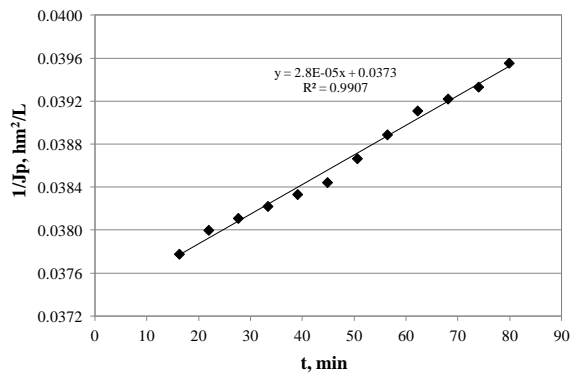


Fig. 4.V.9. Bloqueo intermedio (panel izquierdo), intervalo $3/8 D_c$; formación de torta (“cake filtration”) (panel derecho), intervalo $1/8 D_c - 1/2 D_c$. 15 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₃).

d) 25 bar, 5,09 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₅)

A)



B)

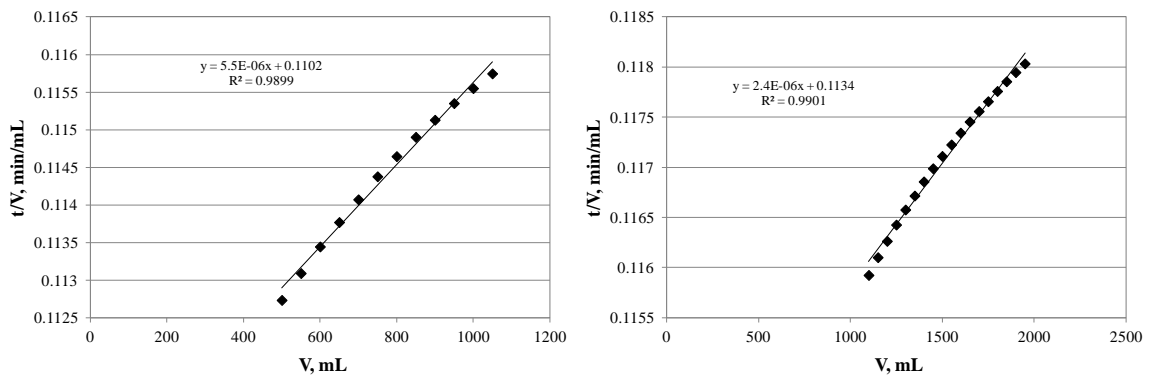
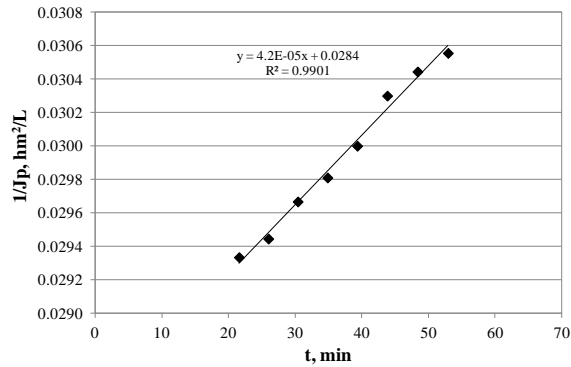


Fig. 4.V.10. Bloqueo intermedio (panel A), intervalo $3/8 D_c$; formación de torta (“cake filtration”) (panel B), intervalo $1/4 D_c - 1/2 D_c$; formación de torta (“cake filtration”) (panel B), intervalos intervalo $1/4 D_c - 1/2 D_c$ (panel B izq.) y $1/2 D_c - D_c$ (panel B derecho). 25 bar, 5,09 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₅).

e) 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, sin recirculación de permeado (D₆)

A)



B)

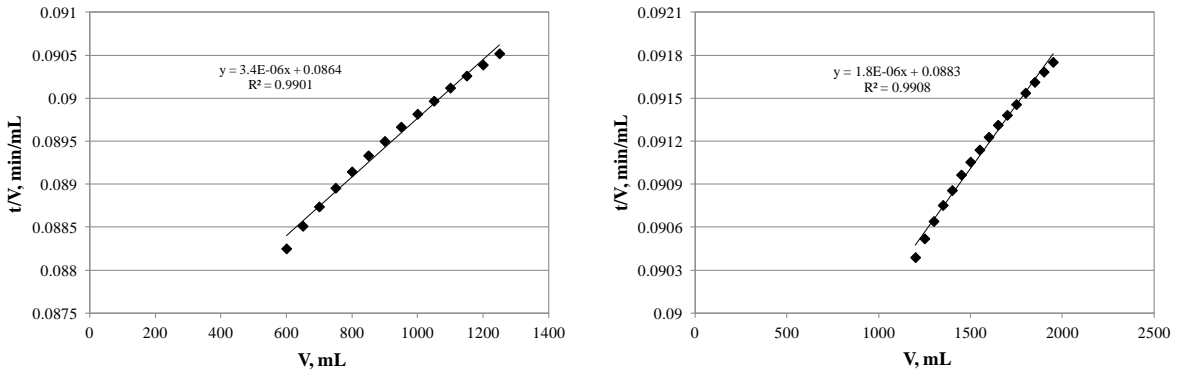


Fig. 4.V.11. Bloqueo intermedio, intervalo 3/8 D_c (panel A); formación de torta (“cake filtration”) (panel B), intervalo 1/4 D_c - 5/8 D_c (panel B derecho) y 5/8 D_c - D_c (panel B derecho). 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, sin recirculación de permeado (D₆).

f) 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20% recirculación de permeado (D₇)

A)

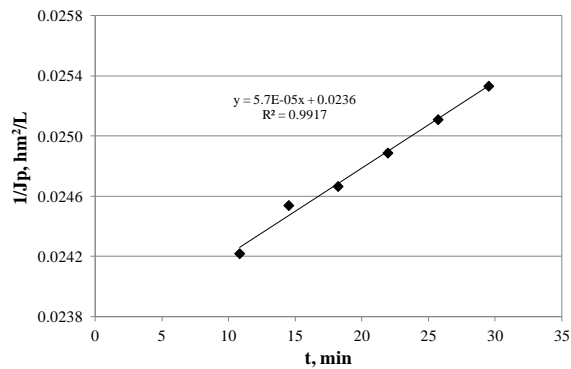


Fig. 4.V.12. Bloqueo intermedio (panel A), intervalo 1/4 D_c. 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20% recirc. permeado (D₇).

B)

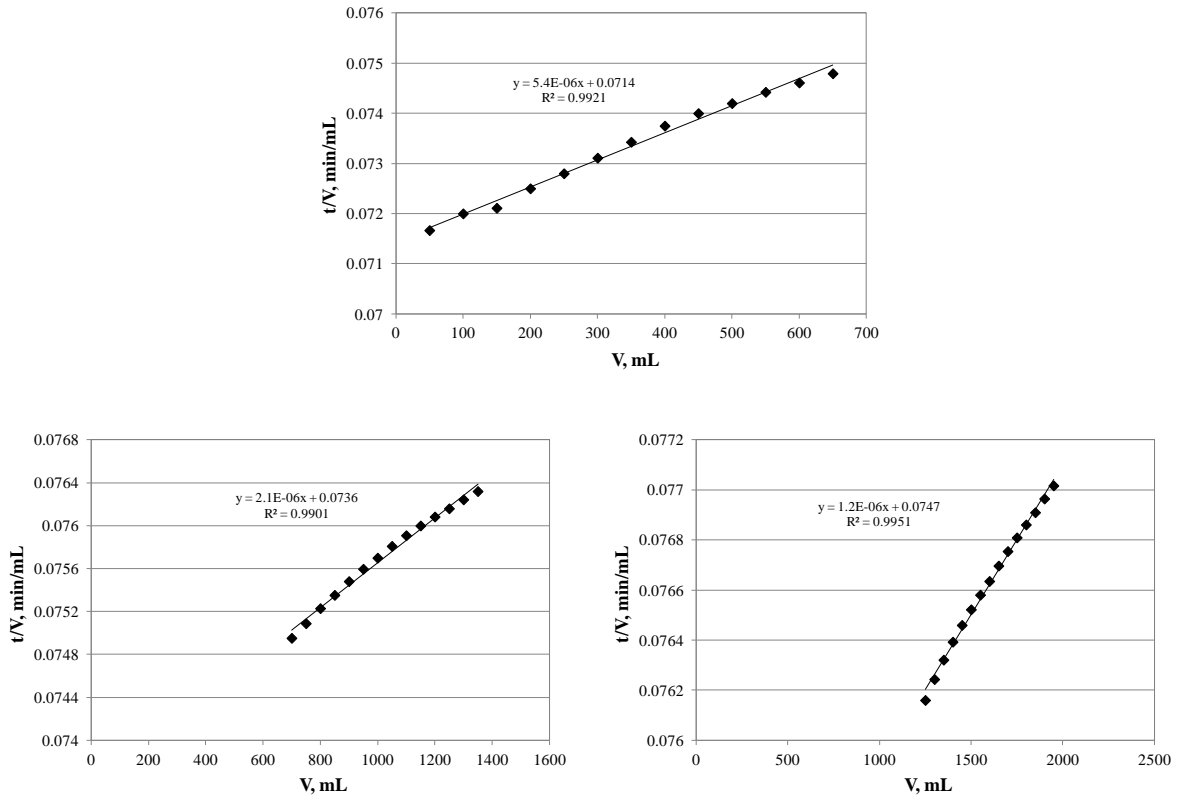


Fig. 4.V.12 (continuación). Formación de torta (“cake filtration”), intervalo $3/8 D_c$ (panel B superior); intervalo $3/8 D_c - 3/4 D_c$ (panel B inferior izq.); intervalo $3/4 D_c - D_c$ (panel B inferior derecha). 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20 % recirculación de permeado (D_7).

g) 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, sin recirculación de permeado (D_4)

A)

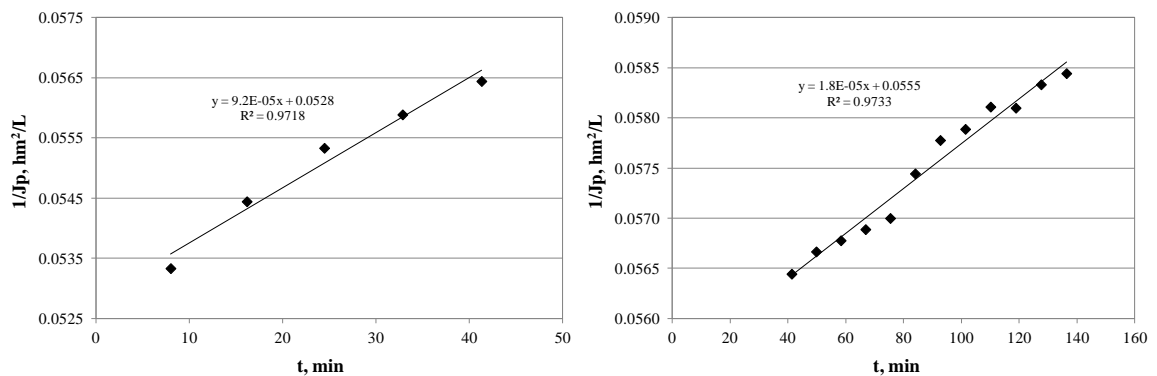


Fig. 4.V.13. Bloqueo intermedio, intervalo $1/8 D_c$ (panel A izq.); intervalo $1/8 D_c - 1/4 D_c$ (panel A derecho). 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, sin recirculación de permeado (D_4).

B)

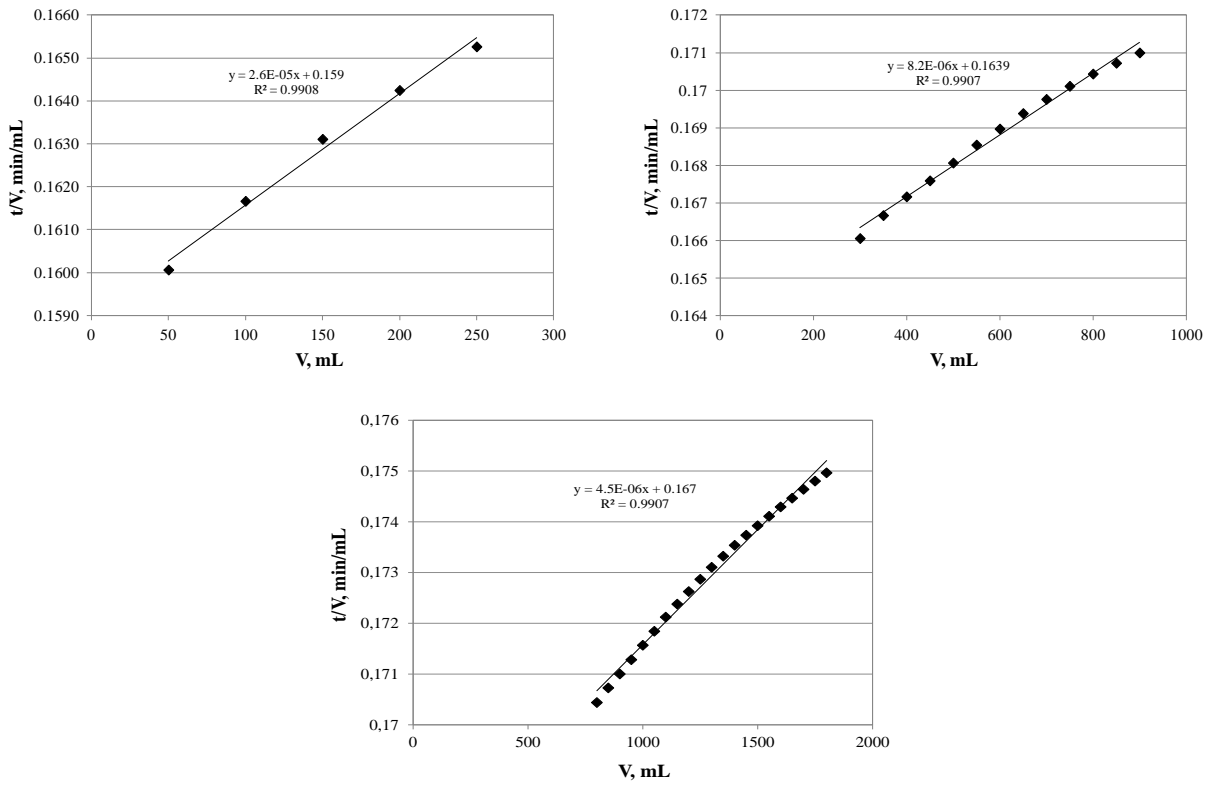


Fig. 4.V.13. (continuación). Formación de torta (“cake filtration”), intervalo $1/8 D_c$ (panel B superior izq.); intervalo $1/8 D_c - 1/2 D_c$ (panel B superior derecho); intervalo $3/8 D_c - D_c$ (panel B inferior). 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, sin recirculación de permeado (D_4).

h) 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 10% recirculación de permeado (D_8)

A)

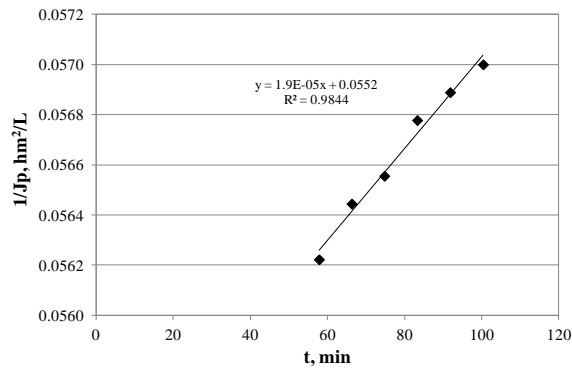


Fig. 4.V.14. Bloqueo intermedio (panel A), intervalo $1/8 D_c$. 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 10% recirculación de permeado (D_8).

B)

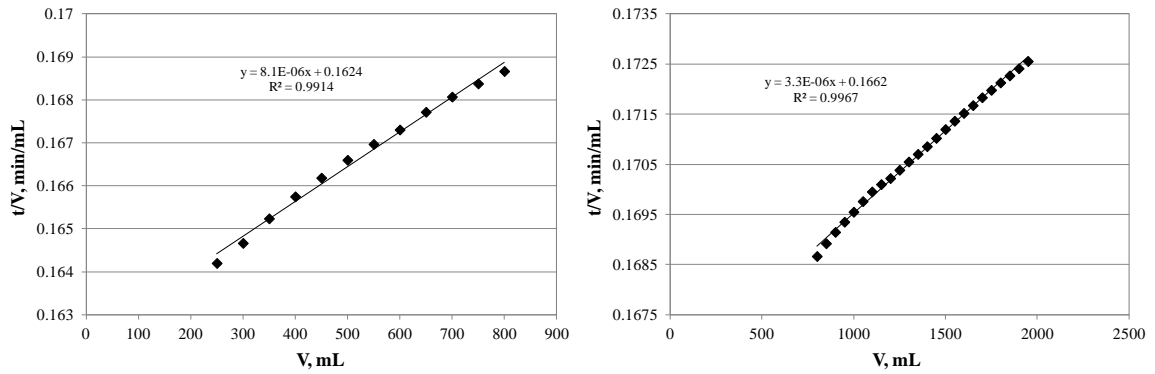
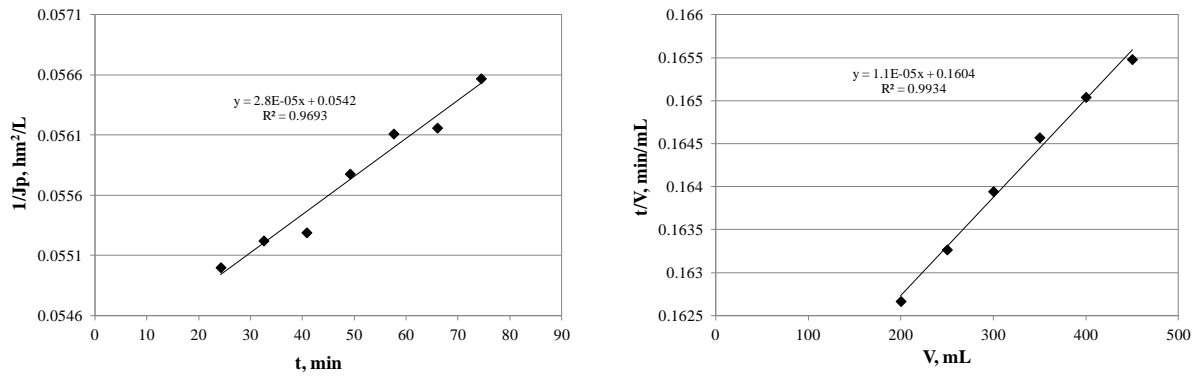


Fig. 4.V.14 (continuación). Formación de torta (“cake filtration”), intervalo $1/8 D_c - 3/8 D_c$ (panel B izq.); intervalo $3/8 D_c - D_c$ (panel B derecho). 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 10% recirculación de permeado (D_8).

i) 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 20% recirculación de permeado (D_9)

A)



B)

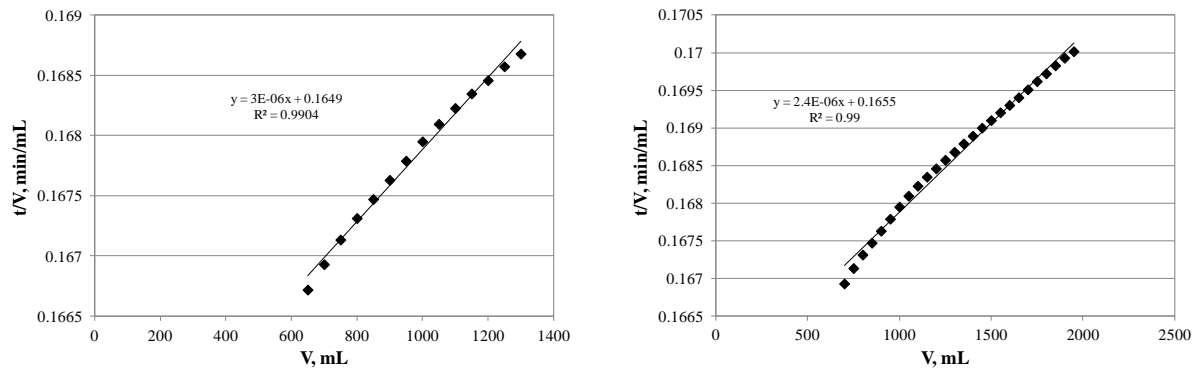
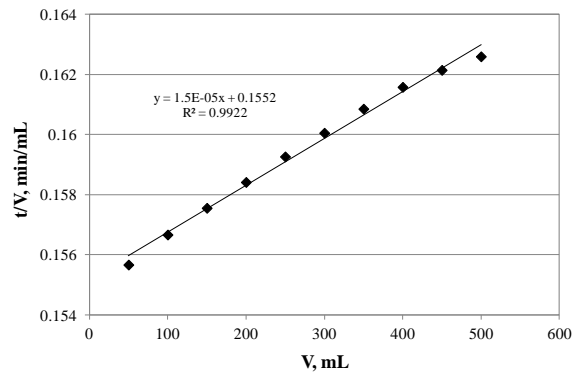
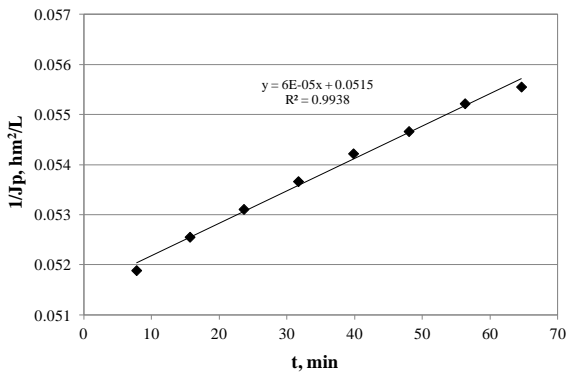


Fig. 4.V.15. Bloqueo intermedio (panel A izq.), intervalo $1/8 D_c - 1/4 D_c$; formación de torta (“cake filtration”), intervalo $1/8 D_c - 1/4 D_c$ (panel A derecho), intervalo $1/4 D_c - 5/8 D_c$ (panel B izq.), intervalo $3/8 D_c - D_c$ (panel B derecho). 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 20% recirculación de permeado (D_9).

j) 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 30% recirculación de permeado (D₁₀)

A)



B)

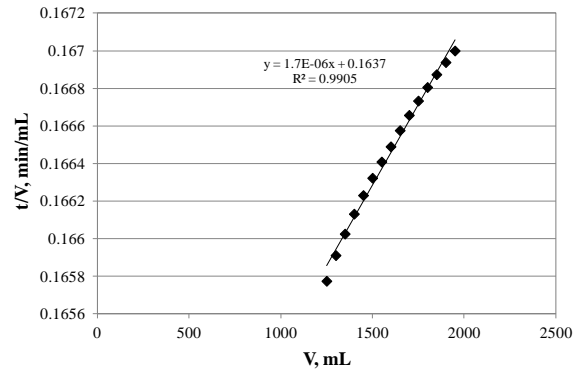
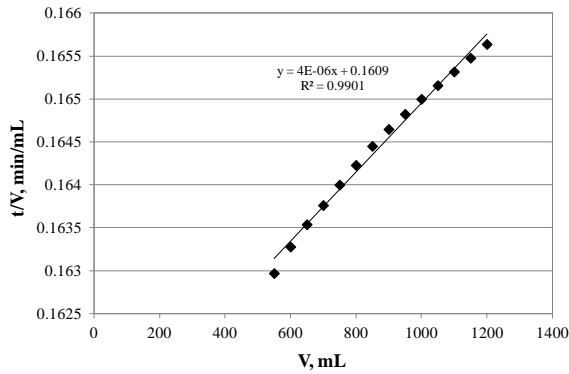


Fig. 4.V.16. Bloqueo intermedio (panel A izq.), intervalo $1/4 D_c$; formación de torta (“cake filtration”), intervalo $1/4 D_c$ (panel A izq.), intervalo $1/4 D_c - 5/8 D_c$ (panel A izq.), intervalo $5/8 D_c - D_c$ (panel A izq.). 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 30% recirculación de permeado (D₁₀).

4.V.2.3.2. Membrana AK

a) 8 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₁)

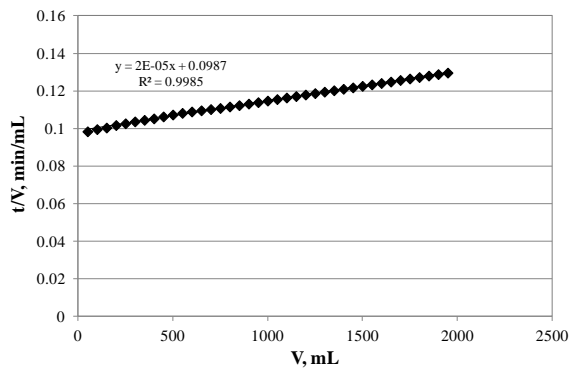
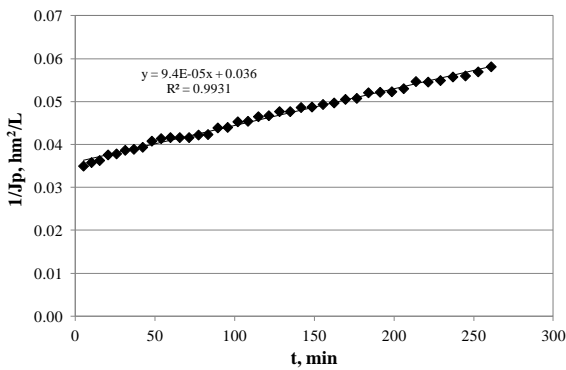


Fig. 4.V.17. Bloqueo intermedio, intervalo D_c (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo D_c (panel derecho) 8 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₁).

b) 5 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₂)

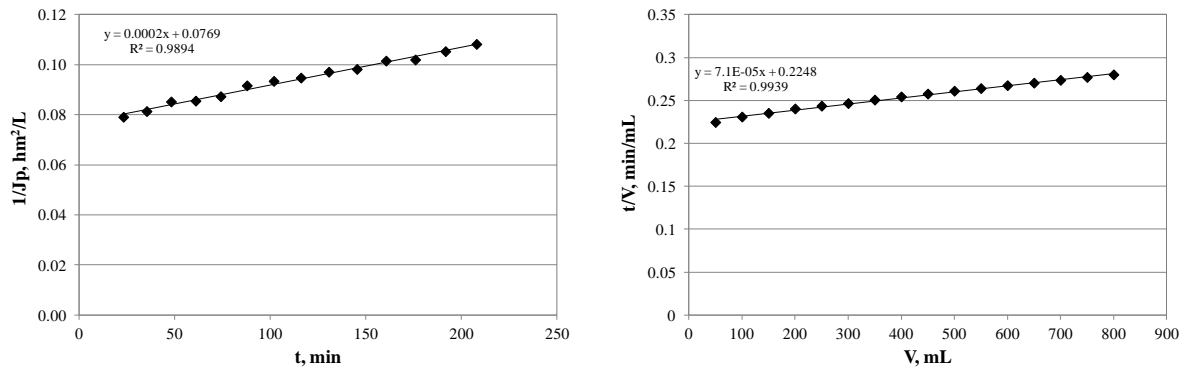


Fig. 4.V.18. Bloqueo intermedio, intervalo 3/8 D_c (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo 3/8 D_c (panel derecho). 5 bar, 2,55 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₂).

c) 8 bar, 5,09 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₄)

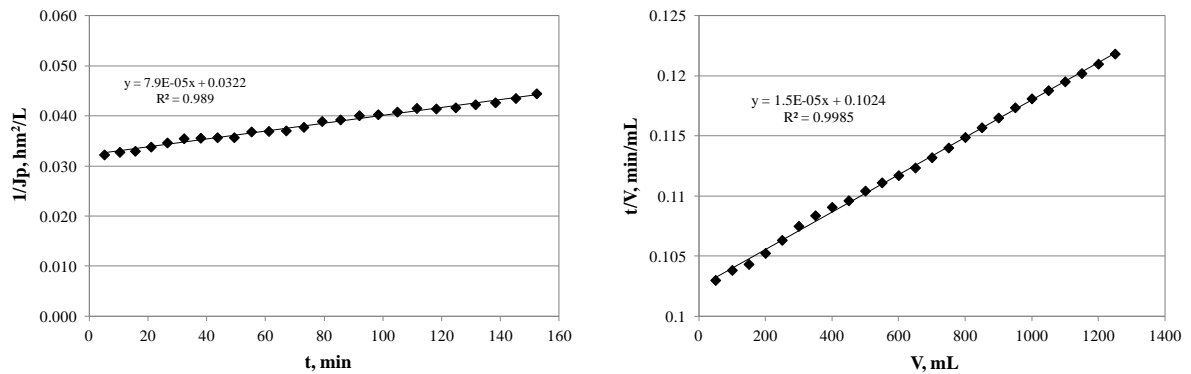


Fig. 4.V.19. Bloqueo intermedio, intervalo 5/8 D_c (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo 5/8 D_c (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 22 °C, sin recirculación de permeado (D₄).

d) 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, sin recirculación de permeado (D₅)

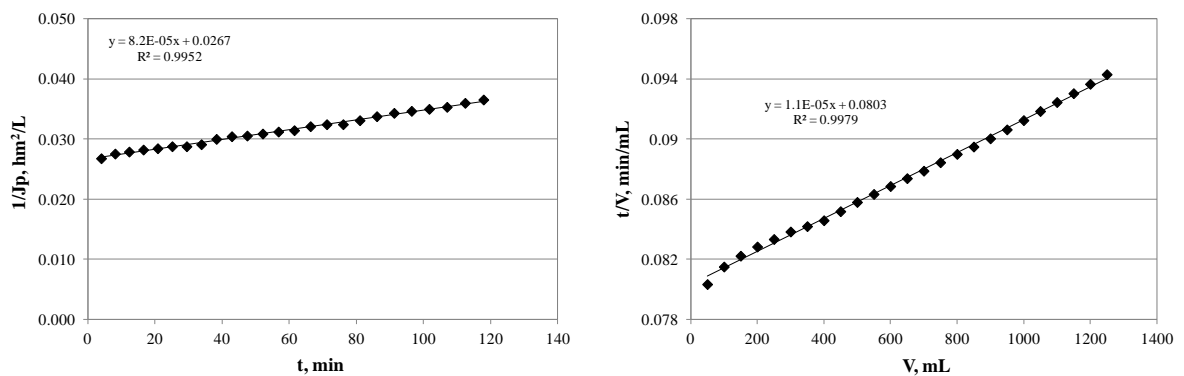


Fig. 4.V.20. Bloqueo intermedio, 8 bar, intervalo 5/8 D_c (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo 5/8 D_c (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, sin recirculación de permeado (D₅).

e) 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20 % recirculación de permeado (D₆)

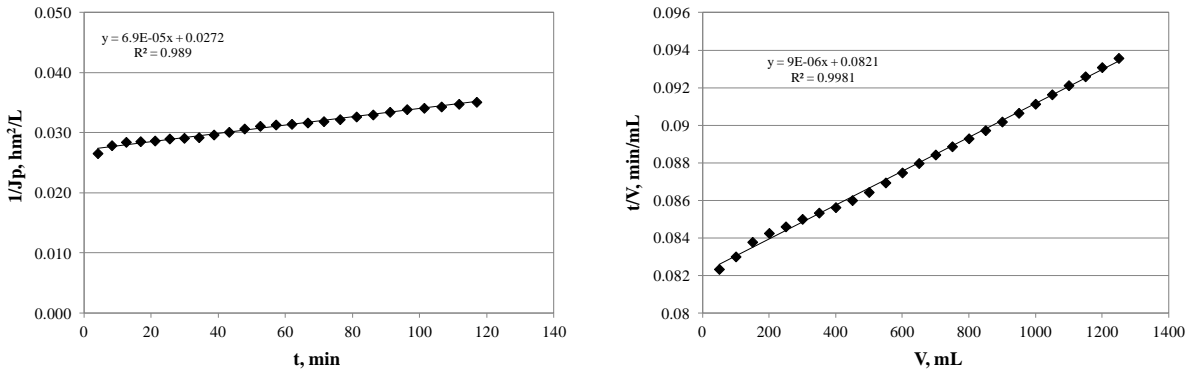


Fig. 4.V.21. Bloqueo intermedio, intervalo $5/8 D_c$ (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo $5/8 D_c$ (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20 % recirculación de permeado (D₆).

f) 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, sin recirculación de permeado (D₃)

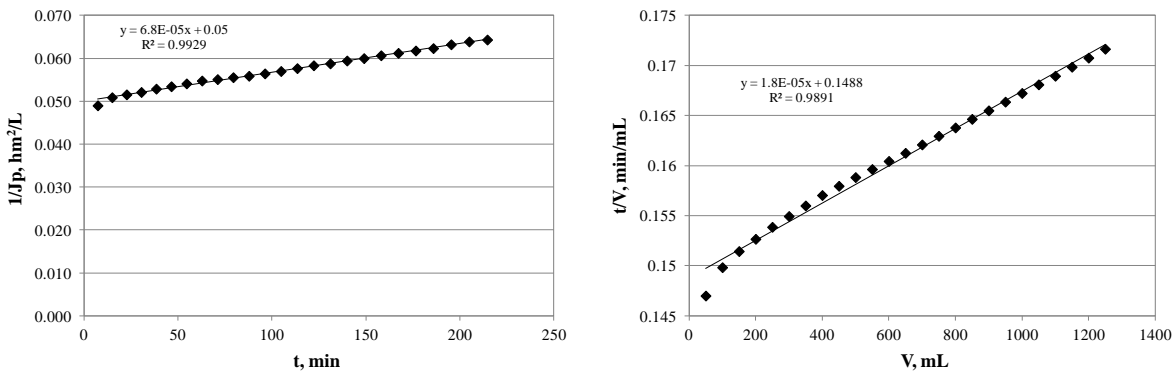


Fig. 4.V.22. Bloqueo intermedio, intervalo $5/8 D_c$ (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo $5/8 D_c$ (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, sin recirculación de permeado (D₃).

g) 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 10% recirculación de permeado (D₇)

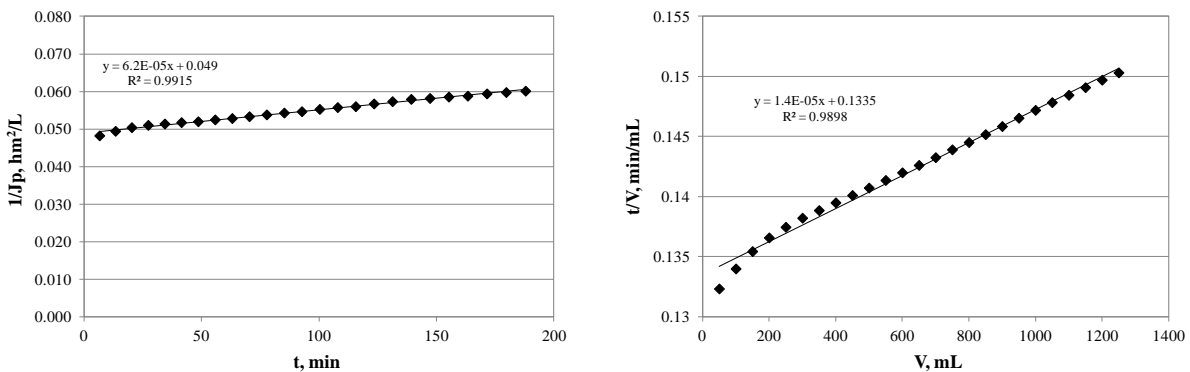
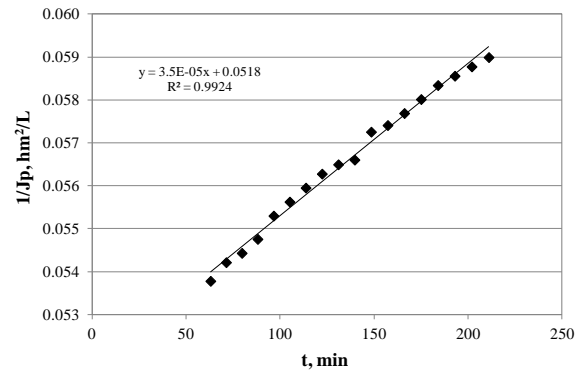
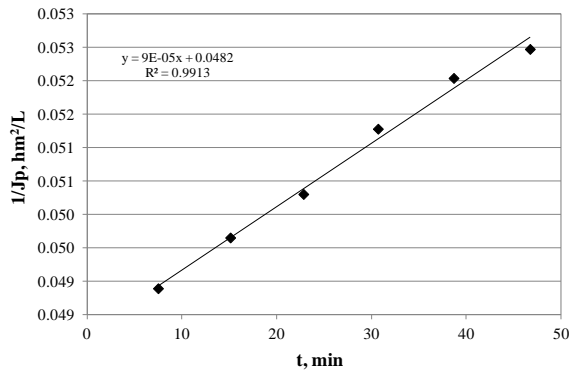


Fig. 4.V.23. Bloqueo intermedio, intervalo $5/8 D_c$ (panel izq.); formación de torta (“cake filtration”), intervalo $5/8 D_c$ (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 10% recirculación de permeado (D₇).

h) 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 20% recirculación de permeado (D₈)

A)



B)

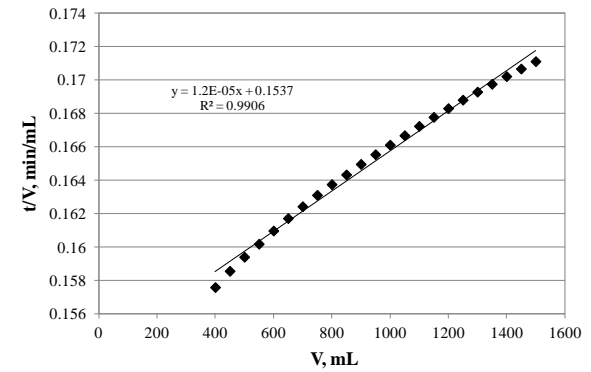
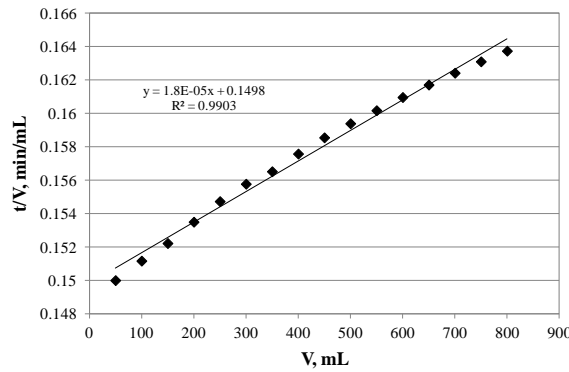


Fig. 4.V.24. Bloqueo intermedio, intervalo 1/4 D_c (panel A izq.), intervalo 1/8 D_c - 3/8 D_c (panel A derecho); formación de torta (“cake filtration”), intervalo 1/2 D_c (panel B izq.); intervalo 1/8 D_c - D_c (panel B derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 20 % recirculación de permeado (D₈).

i) 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 30% recirculación de permeado (D₉)

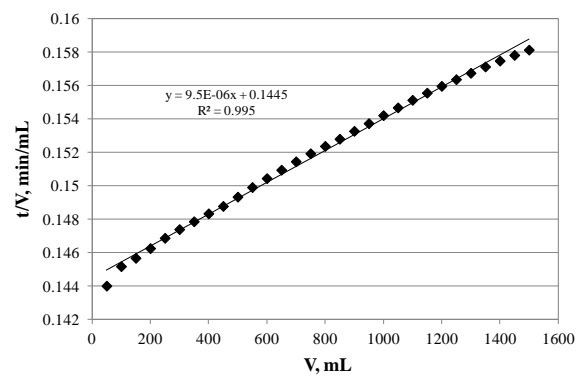
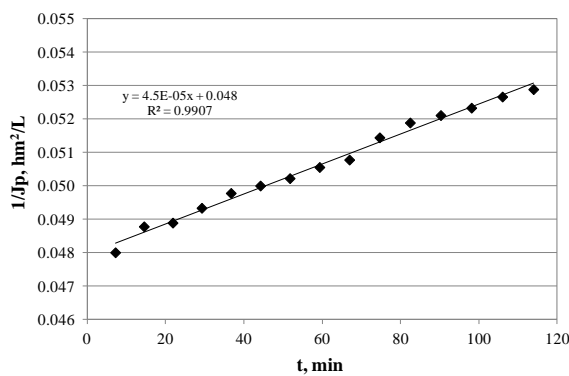


Fig. 4.V.25. Bloqueo intermedio, intervalo 3/8 D_c (panel izq.); formación de torta, Intervalo D_c (panel derecho). 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 30 % recirculación de permeado (D₉).

4.V.2.4. Análisis de la secuencia cronológica de las leyes de fouling

4.V.2.4.1. Secuencia de mecanismos de fouling para la membrana SC

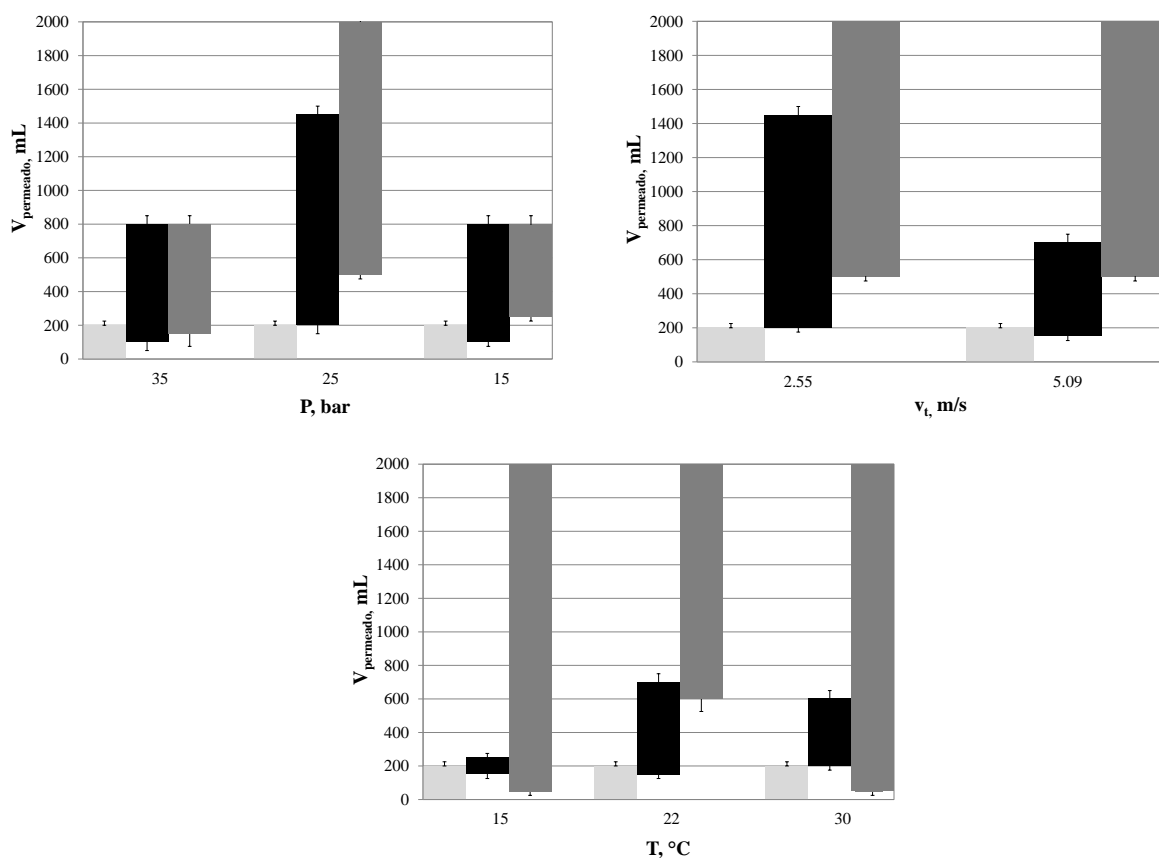


Fig. 4.V.26. Influencia en la secuencia cronológica de los mecanismos de formación del fouling de la membrana SC (OI) de: presión de operación (panel superior izq.), 22 °C, 2,55 m/s, 15-35 bar; velocidad tangencial (panel superior derecha), 22 °C, 25 bar, 2,55 - 5,09 m/s; temperatura de operación (panel inferior), 25 bar, 5,09 m/s, 15-30 °C. ■ = polarización, ■ = bloqueo intermedio, ■ = capa gel o torta.

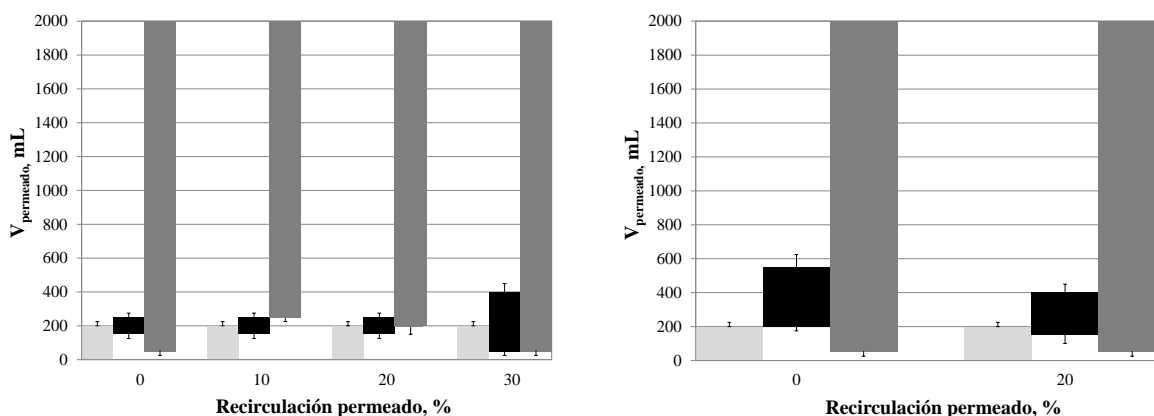


Fig. 4.V.27. Influencia en la secuencia cronológica de los mecanismos de formación del fouling de la membrana SC (OI) de: fracción de recirculación del permeado, 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 0-30 % recirc. permeado (panel izq.); 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 0-20 % recirc. permeado (panel derecho). ■ = polarización, ■ = bloqueo intermedio, ■ = capa gel o torta.

4.V.2.4.2. Secuencia de mecanismos de fouling para la membrana membrana AK

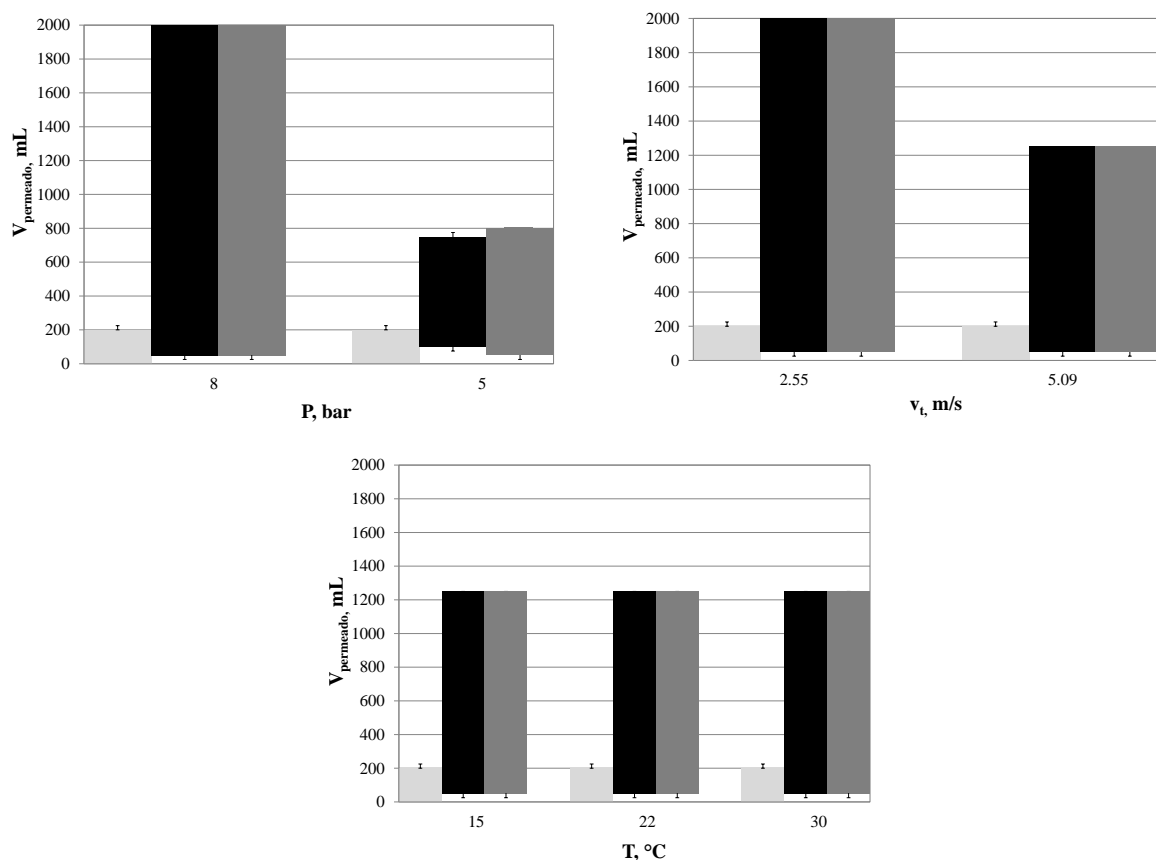


Fig. 4.V.28. Influencia en la secuencia cronológica de los mecanismos de formación del fouling de la membrana AK (OI) de: presión de operación (panel superior izq.), 22 °C, 2,55 m/s, 5-8 bar; velocidad tangencial (panel superior derecha), 22 °C, 25 bar, 2,55 - 5,09 m/s; temperatura de operación (panel inferior), 25 bar, 5,09 m/s, 15-30 °C. ■ = polarización, ■ = bloqueo intermedio, ■ = capa gel o torta.

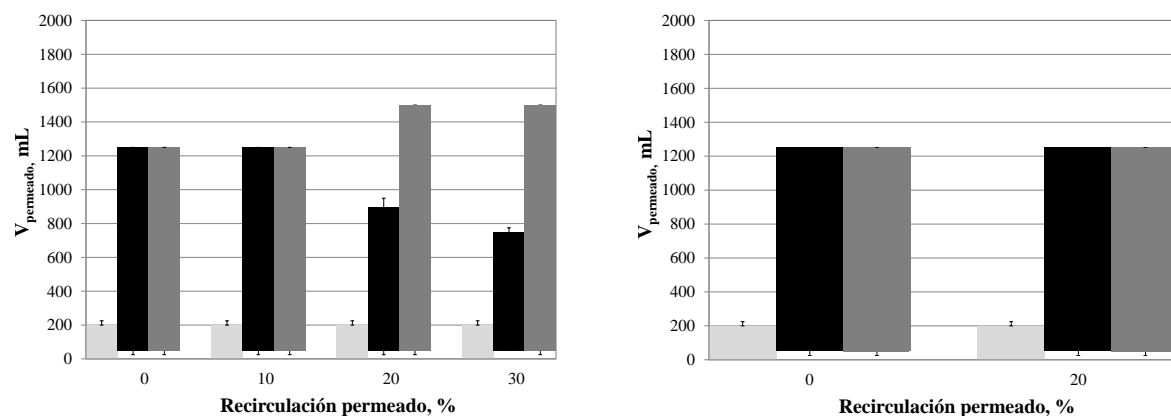


Fig. 4.V.29. Influencia en la secuencia cronológica de los mecanismos de formación del fouling de la membrana AK (OI) de: fracción de recirculación del permeado, 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C, 0-30 % recirc. permeado (panel izq.); 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 0-20 % recirc. permeado (panel derecho). ■ = polarización, ■ = bloqueo intermedio, ■ = capa gel o torta.

Tabla 4.V.9

Constantes de fouling intermedio (K_i) y capa de gel o torta (K_c) en función de las distintas condiciones de operación de los ensayos de OI (membranas SC y AK).

Membrana	Ensayo, D_c	Condiciones de operación	Recirculación permeado, %	K_i , $m^2h/Lmin$	K_c , min/mL^2
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$9 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	10	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	30	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$2 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
	D ₃	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	D ₄	22 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	10	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	$9-3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	30	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$

* D_c se refiere a un ciclo de diafiltración completo (2L. totales de volumen de permeado).

* s.r.p.: sin recirculación de permeado; K_i : constante fouling intermedio; K_c : constante capa gel o torta.

4.V.2.4. *Discusión de los resultados de ajuste a las leyes de bloqueo*

4.V.2.4.1. Análisis general del ajuste de los datos experimentales a las leyes de bloqueo

Como decíamos, tanto la estructura de la membrana como las características de los solutos contaminantes presentes en el influente afectarán al perfil temporal de flujo de permeado (Chen *et al.*, 1997; Field y Pearce, 2011). Si la membrana presenta poros y las moléculas de los solutos del influente son de mayor tamaño que dichos poros, se puede originar el taponamiento (sellado o bloqueo completo) de dichos poros (i) o bien acumularse sobre la superficie de la membrana formando a una torta o capa gel (iv). Por contrario, si las moléculas de los solutos del influente son de menor tamaño que los poros de la membrana, dichos solutos pueden penetrar en el interior de los poros, generando fenómenos de fouling irreversible por constricción (bloqueo estándar) de los mismos (ii). También puede ocurrir que existan partículas de tamaño similar al de los poros de la membrana, lo cual puede dar lugar a un bloqueo parcial de los mismos (iii).

Observando las **Figs. 4.V.7-16** (membrana SC) y **Figs. 4.V.17-25** (membrana AK), donde se reportan los ajustes a las leyes de fouling de los perfiles temporales de flujo de permeado para ambas membranas de OI en las distintas condiciones de operación ensayadas, nos permite identificar el mecanismo o mecanismos de fouling controlantes para cada membrana en función de las condiciones operativas, así como su secuencia cronológica durante los ensayos en semicontinuo (**Figs. 4.V.26, 27** membrana SC, **Figs. 4.V.28, 29** membrana AK). En las figuras previamente indicadas (**Figs. 4.V.7-16**, membrana SC y **Figs. 4.V.17-25**, membrana AK) se ha representado el inverso del flujo de permeado J_p^{-1} frente al tiempo de filtración t (ecuación iii') así como también t/V frente a volumen de permeado V (ecuación iv) para los datos experimentales de cada perfil temporal de flujo de permeado en las diferentes condiciones de operación ensayadas para ambas membranas de OI. De este modo, si dichas representaciones siguen una forma lineal, estará sucediendo el mecanismo de bloqueo intermedio (iii') o el mecanismo de formación de capa gel o torta (iv), respectivamente. En la **Tabla 4.V.9** se reportan los valores de las constantes (K) halladas para los mecanismos de fouling correlacionados.

En general, se observa que el mecanismo de formación de fouling tipo capa gel o torta de filtración (iv) parece ser el mecanismo controlante de la generación del fouling en ambas membranas durante la última etapa de los ensayos, es decir la etapa de transición así como la etapa final estacionaria, independientemente de las condiciones de operación. Sin embargo, se observa también una no linealidad de las curvas respecto de la ecuación (iv), de formación de capa gel o torta de filtración, durante las etapas iniciales de los ensayos con ambas membranas de OI. Esto implica que, con anterioridad o simultaneidad a la etapa final de formación de fouling tipo capa gel o torta de filtración dominante y responsable de la pérdida de flujo de

permeado en los instantes de transición y estado estacionario de los ensayos de OI, debe tener lugar otro u otros tipos de formación de fouling en ambas membranas de OI, una vez estabilizado el perfil de concentración por polarización inicial. Algunos autores han apuntado argumentos similares al comprobar dicha tendencia de los perfiles temporales de flujo de permeado, sin una clara identificación de los mecanismos responsables del fouling en las etapas iniciales de la filtración (Boerlage *et al.*, 1998; Tracey y Davis, 1994), mientras que otros han apuntado a las leyes de bloqueo como posibles responsables de los mecanismos de formación inicial de fouling en membranas de rechazo salino (NF y OI) (Madaeni y Samieirad, 2011; Wang y Tarabara, 2008).

Para ambas membranas de OI (SC y AK), la bondad del ajuste por mínimos cuadrados ($R^2 \approx 0,99$) de los datos experimentales de los perfiles de flujo de permeado a la ecuación (iv) durante los instantes de transición y estado estacionario de los ensayos, indica inequívocamente que la formación de una capa gel o torta de filtración tiene lugar como mecanismo de formación del fouling en ambas membranas en dichas etapas de transición y finales, independientemente de las condiciones de operación de la OI (**Tabla 4.V.9**).

Sin embargo, se observan tramos de los perfiles de flujo de permeado, sobre todo en las etapas iniciales, que se ajustan claramente ($R^2 \approx 0,99$) al mecanismo de bloqueo intermedio o parcial de poros (ecuación iii'), así como también tramos de las etapas de los perfiles de flujo de permeado de transición de un mecanismo a otro (ver ajustes a las ecuaciones de formación de fouling intermedio (iii') y torta de filtración o capa gel (ec. iv), **Figs. 4.V.7-16** (membrana SC) y **Figs. 4.V.17-25** (membrana AK); ver también la secuencia cronológica de las etapas de formación de fouling: **Figs. 4.V.26, 27** (membrana SC), **Figs. 4.V.28, 29** (membrana AK).

Como se indica, se constata la correlación de tramos de los perfiles de flujo de permeado consistentes simultáneamente con ambos mecanismos de formación de fouling (bloqueo parcial o intermedio y formación de capa gel o torta), lo que se debe a dichas etapas de transición de un mecanismo a otro (del mecanismo de fouling por bloqueo intermedio o parcial de poros al de formación de la torta o capa gel), en las que los efectos de ambos mecanismos son proporcionales.

Teniendo en cuenta que la capa activa de las membranas de OI se supone homogénea y por tanto no porosa (los poros de las membranas de NF son del orden menor de 5 nm por definición), el hecho de que el bloqueo intermedio de poros describa correctamente la formación inicial de fouling en ambas membranas de OI, basándonos en el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de Hermia, es llamativo e importante para la comprensión de la formación del fouling en estas membranas. Otros autores ya han apuntado en esta dirección (Madaeni y Samieirad, 2011; Vincent Vela *et al.*, 2009; Wang y Tarabara, 2008).

En el bloqueo intermedio o parcial de poros, las moléculas de un tamaño (d_p) similar al de los poros de la membrana (D_p) pueden depositarse bien sobre éstos o bien sobre la superficie de la membrana, de manera que el bloqueo de los poros tiene lugar en la región de entrada de los mismos, pudiendo éstos quedar parcialmente bloqueados. Por tanto, en el modelo de bloqueo intermedio de poros se contempla que los solutos puedan depositarse sobre partículas ya previamente depositadas, asumiéndose que cada posición de la membrana tiene la misma probabilidad de ser ocupada, es decir, la probabilidad de que una partícula se deposite sobre un sitio libre es igual a la ratio entre espacios libres y ya colmatados (Blankert *et al.*, 2006; Vincent Vela *et al.*, 2009; Wang y Tarabara, 2008).

Por lo tanto es razonable subrayar que el modelo de bloqueo intermedio ofrece una explicación más adecuada y precisa a la formación del fouling en estas membranas que el bloqueo completo de poros, puesto que éste último asume que cada partícula sella un poro y no deja lugar a la simple deposición de partículas sobre la superficie de la membrana, mientras que el modelo de bloqueo intermedio de poros considera que puede tener lugar el bloqueo parcial de éstos y que, como hemos indicado, con igual probabilidad los solutos pueden también depositarse sobre la superficie de la membrana así como sobre partículas ya previamente depositadas. De manera análoga descartaríamos el modelo de bloqueo estándar de poros, que considera la constricción de los poros por partículas de menor tamaño que éstos, sin contemplar la posibilidad de la acumulación de partículas sobre la capa activa de la membrana (Vincent Vela *et al.*, 2009).

Esto despeja la duda y revela el modelo de bloqueo parcial o intermedio como mecanismo más probable, de entre los que tienen en cuenta el bloqueo de poros, responsable de la formación de fouling de las membranas de OI estudiadas (SC y AK) y por tanto de la pérdida de flujo de permeado relativo a los perfiles temporales de flujo de permeado en las etapas iniciales y de transición de ambas membranas. Asimismo, eleva la duda sobre la existencia de poros en la superficie activa de las membranas homogéneas (NF y OI) susceptibles de ser bloqueados por partículas.

La constatación del buen ajuste de los datos experimentales de flujo de permeado al modelo de bloqueo intermedio encuentra explicación física en el hecho de la existencia de variación de la permeabilidad en la capa activa de las membranas de OI. Por lo tanto, las zonas más permeables de la capa activa (defectos de superficie o defectos de poros) podrían funcionar como poros durante las etapas iniciales y de transición. Debido a la mayor permeabilidad localizada, estas zonas serán susceptibles de un mayor depósito de materia coloidal, pudiendo originar fenómenos de bloqueo intermedio (Aimar, 2003; Mi *et al.*, 2004; Wang y Tarabara, 2008).

La concentración y deposición de materia orgánica e inorgánica coloidal en la capa activa de las membranas de poliamida se ve típicamente favorecida por su superficie rugosa y su alta tendencia a permear (Field y Pearce, 2011; Gwon *et al.*, 2003; Winfield, 1979). Esto favorece típicamente el fouling de las membranas poliméricas, responsable de la pérdida de flujo. Es necesario señalar que las elevadas permeabilidades enfatizan esta tendencia. Algunos autores han señalado la relación existente entre un mayor fouling y la rugosidad de las membranas y su mayor permeabilidad característica (Elimelech *et al.*, 1997). La deposición de materia coloidal en la capa activa de la membrana está controlada primariamente por la interacción entre la repulsión de la doble capa eléctrica (membrana-coloides) y la fuerza hidrodinámica (fuerza de arrastre de permeación) que resulta del transporte convectivo de solutos hacia la membrana (Elimelech *et al.*, 1997). El valor de esta fuerza de arrastre de permeación es proporcional al flujo de permeado y actúa perpendicularmente a la superficie de la membrana y en dirección opuesta a la fuerza repulsiva de la bicapa eléctrica. Bajo condiciones de operación típicas, el valor de la fuerza de arrastre puede ser suficientemente significativo como para superar la fuerza de repulsión de la bicapa eléctrica, dando lugar a la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana y por tanto al fouling de la misma.

Como hemos indicado, Elimelech *et al.* (1997) han subrayado la relación entre una mayor rugosidad de las membranas y una mayor permeabilidad (debido a la mayor superficie de contacto efectiva), e indican que una membrana más rugosa y por tanto más permeable tiende a sufrir una mayor propensión al fouling. Este es el caso de la membrana asimétrica de OI de bajas presiones (alta permeabilidad) utilizada en este estudio (membrana AK, poliamida), más rugosa que la membrana compuesta (SC, TFC poliamida sobre polisulfona). Esto explica la mayor pérdida de flujo de permeado evidenciada durante los ensayos con dicha membrana de bajas presiones (AK). La reducción de la fuerza hidrodinámica de cizalla en las regiones próximas a los “valles” de esta membrana de estructura tipo “valles y colinas”, morfología que otorga una mayor permeabilidad a esta membrana a mucho más bajas presiones, favorece la adsorción y deposición de partículas coloidales en los valles de su capa activa rugosa ya desde los instantes iniciales de operación. El área efectiva para la deposición de partículas se ve incrementada por tanto debido a la menor uniformidad de la superficie de este tipo de membranas, en base al mayor flujo local que experimentan las regiones “valle”, lo cual deriva especialmente en estas zonas en una región localizada de fouling. Esto da lugar a una resistencia localizada opuesta por el fouling, que por otro lado puede obstaculizar el paso de solutos, generando concentración por polarización que derivará en ulterior fouling. El mayor rechazo de solutos orgánicos (R_{DQO}) e inorgánicos (R_{iones} o $R_{conductividad}$) en los instantes iniciales de operación, así como el mayor rechazo respecto de ambos de la membrana asimétrica de bajas presiones (AK) frente a la compuesta (SC) avalan esta tesis.

Como decíamos, las zonas más permeables de la capa activa de las membranas de OI (defectos de superficie o defectos de poros) podrían hacer las veces de poros durante las etapas iniciales y de transición, teniendo lugar procesos de fouling por bloqueo parcial o intermedio de los defectos en dichas zonas de mayor permeabilidad localizada, y por tanto más susceptibles de deposición de materia coloidal. Una vez completamente colmatada por partículas coloidales, no quedarían más poros en la superficie activa de la membrana que pudieran ser bloqueados y por tanto finalmente sólo el mecanismo de formación de fouling por capa gel o torta de filtración tendría lugar (Wang y Tarabara, 2008). Esta explicación es consistente, como hemos señalado, con el incremento del rechazo iónico y de materia coloidal observado en los instantes iniciales de operación con ambas membranas de OI. Otros autores han reportado resultados similares en el corto plazo de operación con membranas de NF y OI, justo después de la introducción de partículas coloidales en soluciones de alimentación puramente electrolíticas (Hoek *et al.*, 2003; Wang y Tarabara, 2007 y 2008).

En la **Tabla 4.V.10** se muestran los valores de radio iónico hidratado (R_H) de algunos iones presentes en el influente (OMW pretratada) (Conway, 1981), entre los cuales sabemos que sodio y cloruros se encuentran en concentraciones más altas, siendo responsables directos de la significativa conductividad del agua residual oleícola pretratada. Como vemos, estos valores se encuentran por debajo del medio nanómetro. Por otro lado, las sustancias húmicas y compuestos fenólicos, mayoritariamente presentes en las aguas residuales de la industria oleícola, presentan valores de tamaño de corte de peso molecular (MWCO) que oscilan entre 0,5 y 20 kDa. Estos compuestos, tras el proceso de oxidación avanzada tipo Fenton, serán descompuestos en última instancia en materia mineral, agua y CO_2 , o en moléculas orgánicas intermedias más sencillas, de estructura espacial lineal como aldehídos y cetonas, así como ácidos orgánicos. Por tanto, estas partículas iónicas y las de tipo coloidal inorgánicas y orgánicas tienen un tamaño (d_p) y geometría susceptible de poder originar fenómenos de bloqueo parcial de los defectos de superficie o poros de las membranas. El análisis de distribución de tamaño de partículas del influente a las membranas (**Fig. 3.I.3.**, pág. 236) confirman hasta un 40 % de partículas de tamaño en el rango 0,85 - 0,25 nm ($10^\circ C < T < 35^\circ C$).

Tabla 4.V.10

Valores del radio iónico hidratado (R_H) de algunos iones presentes en el influente (Conway, 1981).

Especie iónica	R_H , nm
Cl^-	0,195
SO_4^{2-}	0,300
Na^+	0,178
Ca^{2+}	0,253
Mg^{2+}	0,428

Es interesante también observar cómo en algunos de los ensayos de OI llevados a cabo con ambas membranas existe un comportamiento transitorio de la capa gel o torta de filtración, tal que durante los instantes en que se inicia la generación de ésta se constata una desviación respecto de la ley de formación de la capa gel o torta (ec. iv). Si analizamos las **Figs. 4.V.7-16** (membrana SC) y **Figs. 4.V.17-25** (membrana AK), existen ensayos en los que la constante de la ley de generación de la capa gel o torta de filtración K_c experimenta, al inicio de la formación de ésta, valores más elevados, que van disminuyendo hasta alcanzar un valor de K_c estable en el estado estacionario.

Esto apunta a que inicialmente la deposición de partículas en la capa activa da lugar a la formación de fouling inicialmente denso y localizado, y estos depósitos con el tiempo de ensayo crecen pero dando lugar a una capa gel o torta de porosidad más uniforme. Una estimación de la porosidad efectiva (ε) de la torta (ecuación vi) nos permitiría observar cómo, tras los primeros instantes y etapa transitoria de los ensayos de OI, ésta aumenta ligeramente para luego disminuir alcanzando un valor constante en el estado estacionario. A este fenómeno de comportamiento transitorio de la capa gel contribuye notablemente la superficie altamente rugosa de ambas membranas de OI (AK y SC). Así, la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s, equivalente a N_{Reynolds} en el rango $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$) permite alcanzar el estado estacionario de la capa gel, es decir la relajación estacionaria de la porosidad de la torta por el efecto cizalla y de arrastre de solutos.

La porosidad (ε) de la capa gel o torta de filtración está relacionada con la masa de partículas depositadas m_p (g) por unidad de superficie de la membrana A (m^2) así como con la densidad (ρ_p) y diámetro (d_p) de las partículas coloidales que conforma los depósitos (resistencia de la capa gel o torta “cake”, R_c):

$$R_c = \left[\frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \right] \cdot \frac{m_p}{A} \quad (\text{vi})$$

Esto, como además indicábamos, explica el mayor rechazo de solutos orgánicos (R_{DGO}) e inorgánicos (R_{iones} o $R_{\text{conductividad}}$) evidenciado en los instantes iniciales de operación, así como el mayor rechazo respecto de ambos por parte de la membrana asimétrica de bajas presiones (AK), más rugosa y más afectada por el fouling, en comparación con la compuesta (SC). Este comportamiento de la capa gel o torta de filtración ha sido descrito también por otros autores en el estudio del fouling coloidal de membranas de NF y OI (Wang y Tarabara, 2008). En este caso, se observó un comportamiento de la capa gel o torta de filtración opuesto al de este estudio, debido a que los ensayos de NF y OI se realizaron en modo *dead-end* (flujo normal o muerto) y no tangencial.

Por otra parte, cabe volver a destacar que la mayor pérdida de flujo de permeado experimentada por la membrana de bajas presiones (membrana asimétrica de alta productividad, AK) se debe en parte a su menor resistencia hidráulica, o lo que es lo mismo, su mayor tendencia a la permeabilidad en comparación con la membrana compuesta (SC, TFC). Estos valores ya fueron reportados en el apartado 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie*, donde se determinó la resistencia intrínseca R_m de las membranas de OI (SC y AK).

La permeabilidad hidráulica pura de la membrana SC es igual a $K_w = 1,41$ (L/hm²bar) a 22 °C, mientras que la membrana AK presenta una permeabilidad hidráulica pura igual a $K_w = 6,07$ (L/hm²bar) a 22 °C, lo que equivale a una resistencia hidráulica de $5,92 \cdot 10^{13}$ m⁻¹ frente a $2,57 \cdot 10^{14}$ m⁻¹ de la membrana SC, respectivamente.

Para membranas de menor resistencia hidráulica, como el caso de la membrana de bajas presiones (AK), la resistencia adicional a la permeación a través de la misma causada por el fouling tiene por tanto un impacto relativo mayor en el flujo de permeado.

4.V.2.4.2. Análisis de la influencia de las variables de operación en los mecanismos de bloqueo

Un vistazo a la **Tabla 4.V.9**, donde se reportan los valores de las constantes (K) halladas para los mecanismos de fouling correlacionados - bloqueo parcial o intermedio (iii') y formación de capa gel o torta (iv) - así como a la secuencia cronológica durante los ensayos en semicontinuo (**Figs. 4.V.7-16**, membrana SC, y **Figs. 4.V.17-25**, membrana AK) nos permite analizar el efecto de las variables de operación- presión operativa (15, 25 and 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada), temperatura (15, 22 y 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%) - en la importancia relativa y la secuencia temporal de los mecanismos de fouling que tienen lugar en ambas membranas de OI (Ochando-Pulido *et al.*, 2012).

Membrana SC

Tomemos los resultados de la membrana SC. En primer lugar, estudiemos el efecto de la presión operativa (ensayos D₁-D₃: 35-15 bar, 22 °C, 2,55 m/s). Observamos cómo a la presión de operación máxima ensayada (35 bar, ver **Fig. 4.V.7** respectivamente) se constatan los mayores valores de K_i (constante de formación de fouling intermedio, iii') y K_c (constante de formación de la capa gel o torta, iv). Estos valores son menores a presión intermedia (25 bar, ver **Fig. 4.V.8**), mientras que a la presión de operación menor ensayada (15 bar, ver **Fig. 4.V.9**) son ligeramente superiores respecto de la intermedia (ver **Tabla 4.V.9**). Si analizamos la

secuencia cronológica de los mecanismos de fouling que se suceden (**Fig. 4.V.26**) vemos cómo una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, tiene lugar un bloqueo parcial o intermedio incipiente (K_i , iii') en la membrana, seguido a continuación por la formación de capa gel o torta de filtración (K_i , iv) en las etapas de transición y finales (estado estacionario) de los ensayos, con tramos en los que coexisten simultáneamente ambos mecanismos de formación de fouling, solapándose, correspondientes a etapas de transición de un mecanismo a otro (de la formación inicial de fouling por bloqueo parcial o intermedio al mecanismo de formación de capa gel o torta de filtración).

En este respecto, se observa que a la presión máxima ensayada (35 bar) comienza antes el mecanismo de formación de capa gel o torta de filtración. A mayores presiones, el transporte compulsivo de solutos (“foulants”) hacia la membrana es más marcado debido a la mayor fuerza de arrastre (“drag force”) del flujo de permeado (Ochando-Pulido *et al.*, 2012), provocando por tanto la rápida colmatación de los defectos de poros (bloqueo intermedio o parcial inicial) que dará paso rápidamente a la formación de capa gel o torta de filtración.

Un comportamiento análogo ocurre a la menor presión operativa ensayada (15 bar), aunque en este caso la formación de capa gel o torta tiene lugar no tan rápido como a la mayor presión operativa. En este caso la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta, 15 bar) es mucho menor y por tanto la fuerza de permeación a través de la membrana, favoreciendo la concentración de partículas en la capa activa de la misma y por tanto la formación de fouling, generándose la capa gel o torta de filtración (Ochando-Pulido *et al.*, 2012). La generación de bloqueo parcial (K_i) es por tanto menor que a la mayor presión (35 bar): la menor fuerza de permeación a través de la membrana a esta presión (15 bar) favorece la deposición de partículas sobre la capa activa de la membrana (formación de capa gel o torta) en mayor medida que el bloqueo parcial de los defectos de poros (ver **Fig. 4.V.26**), si bien K_c es menor que a la mayor presión (35 bar).

Finalmente, en el caso de la presión media (25 bar) existe un mayor equilibrio entre la repulsión de la bicapa eléctrica (membrana-coloides) y la fuerza hidrodinámica (fuerza de arrastre de permeación) que resulta del transporte convectivo de solutos hacia la membrana. Por tanto se observa menor fouling por ambos mecanismos (menores valores de las constantes K_i y K_c) (Ochando-Pulido *et al.*, 2012), y además la capa gel o torta de filtración se empieza a desarrollar a periodos más tardíos (ver **Fig. 4.V.26**). Estos resultados del efecto de la presión operativa están de acuerdo a lo descrito en los apartados referentes a 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*.

En cuanto al efecto de la velocidad tangencial sobre la membrana (ensayos D₂ vs. D₅: 2,55 vs. 5,09 m/s, 25 bar, 22 °C; correspondiente a una turbulencia sobre la capa activa de la membrana equivalente a $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4$ vs. $2,6 \cdot 10^4$), una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, se corroboran menores valores de K_i (constante de formación de fouling intermedio, iii') y K_c (constante de formación de la capa gel o torta, iv) a mayor velocidad tangencial (ver **Tabla 4.V.9** así como **Fig. 4.V.8** vs. **Fig. 4.V.10** respectivamente), en consonancia con lo descrito en los apartados sobre 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*. Esto se debe, como describíamos en dichos apartados, a la mayor turbulencia-fuerza cizalla sobre los depósitos (“foulants”) de la membrana (Ochando-Pulido *et al.*, 2012), lo cual además favorece que el fenómeno de bloqueo parcial o intermedio de poros se dé en menor medida (menor valor de K_i , ver **Tabla 4.V.9**) y además se detenga antes (ver secuencia cronológica, **Fig. 4.V.26**) dando lugar a la simple deposición de solutos sobre la membrana (formación de torta o capa gel), pero siendo ésta de menor grado, como hemos indicado (menor K_c) que a menor velocidad tangencial.

Además, a mayor velocidad tangencial se comienza a observar el comportamiento transitorio de la porosidad de la capa gel o torta de filtración, descrito anteriormente: la formación de una capa de gel inicialmente densa y localizada da paso con el tiempo de ensayo al desarrollo de una capa gel o torta más homogénea pero de porosidad más uniforme. Una estimación de la porosidad efectiva (ε) de la torta (ec. vi) nos permitiría observar (ver valores de K_c en **Tabla 4.V.9** y **Fig. 4.V.8** vs. **Fig. 4.V.10**) cómo, tras los primeros instantes y etapa transitoria de los ensayos de OI, ésta aumenta ligeramente para luego disminuir alcanzando un valor constante en el estado estacionario. A este fenómeno de comportamiento transitorio de la capa gel contribuyen dos variables, en primer lugar influye notablemente la superficie altamente rugosa de esta membrana polimérica de OI, y posteriormente la velocidad tangencial sobre la membrana (5,09 m/s, equivalente a $N_{\text{Reynolds}} = 2,6 \cdot 10^4$) permite alcanzar el equilibrio de la capa gel, alcanzándose finalmente en el estado estacionario una porosidad menor y estable por el efecto de cizalla y de arrastre de solutos desarrollado a lo largo del tiempo de operación.

En cuanto a la influencia de la temperatura (ensayos D₄-D₆: 15-30 °C, 25 bar, 5,09 m/s), se observa (**Figs. 4.V.10, 11 y 13**) un efecto sobre el perfil temporal de flujo de permeado-fouling consistente con lo indicado en los apartados sobre 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico* (Ochando-Pulido *et al.*, 2011 y 2012). Si observamos los datos de la **Tabla 4.V.9**, a menor temperatura de operación (15 °C) se observa, una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, que el modelo de bloqueo intermedio o

parcial de poros (iii) se da en menor grado ($K_i = 1,8 \cdot 10^{-5}$), así como en un periodo cronológico de filtración más corto (ver **Fig. 4.V.26**) que a mayores temperaturas ($K_i = 2,8 \cdot 10^{-5}$ y $4,2 \cdot 10^{-5}$ para temperaturas de 22 y 30 °C, respectivamente).

Es más, un vistazo a las **Fig. 4.V.13** nos revela que el ajuste de los datos experimentales de los ensayos a menor temperatura (15 °C) por regresión lineal al modelo de bloqueo intermedio de poros posee un menor coeficiente de regresión por mínimos cuadrados ($0,9718 < R^2 < 0,9733$) que el ajuste de los datos experimentales de los perfiles de flujo de permeado de los ensayos a mayor temperatura ($R^2 = 0,9907$ y $0,9901$ para 22 y 30 °C, respectivamente).

Este comportamiento se debe al hecho constatado por Jin *et al.* (2009) en sus estudios sobre la distribución de tamaño de partículas de sustancias orgánicas de naturaleza húmica (ácido húmico) a distintas temperaturas por medio de dispersión de luz dinámica (dynamic light scattering, DLS). Un análisis confirma un mayor diámetro (d_p) de partículas a menor temperatura, predominantemente en forma de agregados sub-micrónicos así como una pequeña proporción de agregados supra-micrónicos. Como resultado del mayor tamaño de las partículas a menor temperatura, la difusividad de las mismas a través de la membrana se verá impedida parcialmente y además éstas no se encontrarán en rangos de diámetro tan próximos a los defectos de poros de la membrana (D_p) y por tanto será más difícil que las partículas puedan generar bloqueo parcial de los mismos. En nuestro caso, el análisis de distribución de tamaño de partículas llevado a cabo con el nanosizer (DLS) muestra un comportamiento similar con la temperatura (ver **Fig.4.I.3**, pág. 273). Otros autores (Hong y Elimelech, 1997) observaron una tendencia similar de las moléculas de materia orgánica natural (NOM) de las aguas superficiales.

En ese sentido, Stoller y Bravi (2010) señalan la importancia relativa de la distribución del tamaño de partículas en el fouling de las membranas de UF y NF. Stoller (2009 y 2011) subraya como estadísticamente significativo el ratio entre el tamaño medio de las partículas (d_p) y el de los poros de la membrana (D_p) igual a $0,1 < d_p/D_p < 10$, de tal modo que las partículas dentro de dicho rango serán las susceptibles de generar fouling en el corto plazo. Por la misma razón, en los ensayos a mayor temperatura (30 °C) el menor tamaño medio de las partículas (d_p) potencia la difusividad de las mismas a través de la membrana y en particular a través de los defectos de poros de ésta (D_p) y por tanto aumenta la posibilidad ($0,1 < d_p/D_p < 10$) de que éstas puedan generar bloqueo parcial de los defectos de superficie, lo que se refleja, como se ha indicado, en un mayor valor de la constante de formación de bloqueo intermedio ($K_i = 4,2 \cdot 10^{-5}$) así como una mejor bondad del ajuste por mínimos cuadrados ($R^2 = 0,9901$) (ver **Tabla 4.V.9** y **Fig. 4.V.11**). Además, el período de filtración consistente con el bloqueo intermedio es más prolongado, solapándose con el mecanismo de formación de la capa gel o torta como señalábamos anteriormente (período de transición del mecanismo de bloqueo intermedio al de formación de capa gel) que domina la etapa final una vez colmatados los defectos de superficie.

Finalmente, a la temperatura media ensayada (22 °C) se confirma mayor fouling al ajustar los datos experimentales de perfil temporal flujo de permeado a ambos mecanismos (mayores valores de K_i y K_c , ver **Tabla 4.V.9** y **Fig. 4.V.10**), consistente con lo indicado en los apartados 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*. A esta temperatura intermedia, el tamaño medio de partícula se encuentra a caballo entre las temperaturas mínima (15 °C, mayor valor de d_p) y máxima ensayadas (30°C, menor valor de d_p) y por tanto posibilita el bloqueo parcial de los defectos de poros de la membrana ($0,1 < d_p/D_p < 10$), de tal manera que al ser el tamaño medio de partículas (d_p) ligeramente superior que a 30 °C la pérdida de flujo de permeado por bloqueo intermedio es más acentuada, observándose que es dominante en un mayor período cronológico, y además es controlante puesto que el período en que se solapa con la posterior formación de la capa gel (período de transición) es más breve y se inicia más tarde que a mayor temperatura.

Esto es consistente, como hemos señalado previamente, con los datos de distribución de tamaño de partículas orgánicas aportados por Jin *et al.* (2009), similar a nuestro caso en el que el análisis de distribución de tamaño de partículas llevado a cabo con el nanosizer (DLS) muestra una tendencia análoga con la temperatura (ver **Fig.4.I.3**, apartado 4.I.8. *Análisis de la distribución de tamaño de partículas del influente*). Hong y Elimelech (1997) observaron una tendencia similar de las moléculas de materia orgánica natural (NOM). Estos autores, como señalábamos con anterioridad, constatan un tamaño medio de las partículas húmicas mayor a menor temperatura, pero sólo ligeramente cuando la temperatura varía desde 35 a 25 °C, al igual que en nuestro caso, de modo que éstas todavía pueden bloquear los defectos de la membrana ($0,1 < d_p/D_p < 10$) provocando si cabe un mayor bloqueo parcial en la entrada de los mismos al tener un tamaño levemente superior que a la máxima temperatura.

Por otro lado, respecto a la etapa final del perfil temporal de flujo de permeado próxima al estado estacionario, donde es controlante la formación de capa gel o torta, se observa que a mayor temperatura (30 °C) la constante de generación de la capa gel (K_c) es menor que a la temperatura intermedia (22 °C) (ver **Tabla 4.V.9**). Esto se explica por el hecho de que a más altas temperaturas (30 °C) la difusividad de las partículas es mayor y la porosidad de la torta (ϵ) es mayor (ver **Fig. 4.V.31**), y por tanto si tomamos la ecuación (vi) vemos que la resistencia de la torta disminuye notablemente, ya que la porosidad (ϵ) está en el denominador elevada al cubo (ϵ^3) y en el numerador como $(1 - \epsilon)$.

Sin embargo, a la menor temperatura (15 °C) observamos una disminución de la formación de la capa gel o torta de filtración (K_c). Esto encuentra justificación, de nuevo, en el mayor tamaño de partícula (d_p) a esa menor temperatura (Jin *et al.* 2009; Hong y Elimelech, 1997) (ver **Fig. 4.V.30**; ver también **Fig.4.I.3**, apartado 4.I.8. *Análisis de la distribución de tamaño de partículas del influente*). Si tomamos la ecuación (vi), podemos concluir que un

mayor tamaño de partícula (d_p) produce como efecto una disminución de la resistencia de la torta o capa gel (R_c). Además, el mayor tamaño de las partículas favorecerá en mayor medida aún que éstas sean arrastradas por la corriente (velocidad tangencial) desde la superficie de la membrana hacia el influente (Hoek y Elimelech, 2003). La porosidad y tamaño de partícula intermedias a la temperatura media ensayada (22 °C) provoca, por tanto, que la formación de fouling por la generación de torta o capa gel sea máxima a esta temperatura. Estas observaciones son consistentes con lo indicado en los apartados sobre 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*.

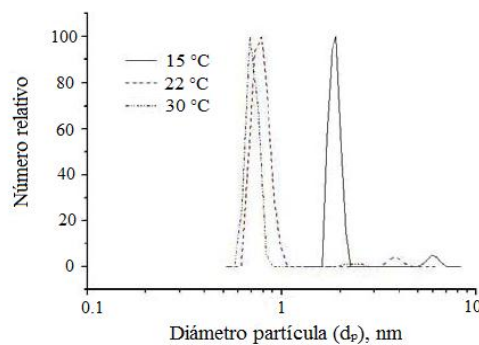


Fig. 4.V.30. Variación del diámetro de partícula medio (d_p) del influente con la temperatura (distribución de tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica) (Jin *et al.*, 2009).

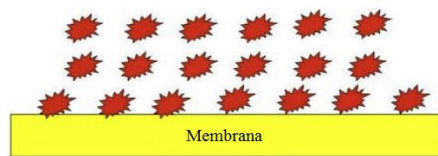


Fig. 4.V.31. Porosidad de la torta o capa gel a temperaturas elevadas (Jin *et al.*, 2009).

Finalmente, analizamos el efecto de la recirculación del permeado en la extensión de ambos mecanismos de fouling para la membrana SC (ensayos D₄ y D₈-D₁₀). Si examinamos la **Tabla 4.V.9**, podemos constatar que un aumento de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20%) en los ensayos a altas temperaturas (30 °C) produce una disminución tanto del fouling por bloqueo parcial inicial (K_i) así como por formación de la torta o capa gel en la etapa de transición y final de los ensayos (K_c) (ver **Fig. 4.V.11** vs. **Fig. 4.V.12**), consistente con lo concluido en los apartados referentes al 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*. Esto se debe a la reducción del

número de partículas del influente cuando se recircula parte del permeado, lo que conlleva además una disminución de la viscosidad de la alimentación, que como ya se ha señalado en repetidas ocasiones es inversamente proporcional al flujo de permeado y está controlada primariamente por el tipo de solvente y la naturaleza y composición del influente, así como la temperatura (Ochando-Pulido *et al.*, 2011). Este hecho trae como resultado la reducción del período en que es controlante el bloqueo parcial a mayor ratio de recirculación de permeado (**Fig. 4.V.27**).

En los ensayos en que se ha variado la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) a la menor temperatura (15 °C) se sigue observando, como indicábamos anteriormente, que el modelo de bloqueo intermedio o parcial de poros (iii) se da en menor grado (ver **Tabla 4.V.9**), así como en un periodo cronológico de filtración más corto (ver **Fig. 4.V.27**) que a mayores temperaturas. Es más, como se indicaba anteriormente un vistazo a las **Figs. 4.V.13-16** nos revela que el ajuste de los datos experimentales de los ensayos a menor temperatura (15 °C) por regresión lineal al modelo de bloqueo intermedio de poros muestra un menor coeficiente de regresión por mínimos cuadrados (R^2) que el ajuste de los datos experimentales de los perfiles de flujo de permeado de los ensayos a mayor temperatura.

Esto es debido, como se ha subrayado en anteriores ocasiones, a que el mayor tamaño de las partículas a menor temperatura (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009; Ochando-Pulido *et al.*, 2011) induce que la difusividad de las mismas a través de la membrana se vea parcialmente impedida y además éstas no se encuentren en rangos de diámetro tan próximos a los defectos de superficie de la membrana (D_p) y por tanto sea más difícil que dichas partículas puedan generar bloqueo parcial de los mismos. No obstante, cuando se recircula más de un 20 % del permeado (ensayo con ratio de recirculación de permeado al 30%) se observa consistencia de la formación del fouling tipo bloqueo intermedio o parcial ($R^2 = 0,9922$) en el periodo inicial de filtración (ver **Fig. 4.V.27**). Esto se explica debido a que, al incrementar progresivamente la ratio de recirculación del permeado, el número de partículas de menor tamaño, que son las que se transfieren a través de la membrana hacia la corriente de permeado, aumentará por tanto en el influente en detrimento de las de mayor tamaño posibilitando el bloqueo parcial.

Asimismo, un aumento de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30%) a bajas temperaturas (15 °C) produce igualmente una reducción del fouling por formación de capa gel o torta de filtración (K_c). Como decíamos antes, esto es debido a la reducción del número total de partículas del influente cuando se recircula parte del permeado, lo que implica intrínsecamente además una disminución de la viscosidad de la alimentación. Esto potencia además el mejor arrastre de las partículas por la velocidad tangencial sobre la membrana, puesto que también a esta baja temperatura (15 °C) las partículas muestran un mayor tamaño (d_p), como se ha

señalado. Además, la porosidad de la capa gel (ϵ) será mayor al aumentar la ratio de recirculación del permeado, puesto que como decíamos aumentará en proporción el número de partículas de menor tamaño (**Fig. 4.V.76**), que son las que se transfieren a través de la membrana hacia la corriente de permeado, incrementándose su presencia en el influente.

Membrana AK

Analizando, en primer lugar, el efecto de la presión operativa (ensayos D₁-D₂: 8-5 bar, 22 °C, 2,55 m/s) se observan menores valores de K_i (constante de formación de fouling intermedio, iii') y K_c (constante de formación de la capa gel o torta, iv) a la presión de operación máxima ensayada (ver **Tabla 4.V.9** y **Fig. 4.V.17** y **Fig. 4.V.18**). A esta menor presión operativa ensayada (5 bar) la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta) es muy pequeña y por tanto la fuerza de permeación a través de la membrana, favoreciéndose la concentración de partículas en la capa activa de la misma y por consecuencia la formación de fouling por ambos mecanismos. Estos resultados del efecto de la presión operativa están de acuerdo a lo descrito en los apartados referentes a 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*, así como lo observado para la membrana SC entre las presiones de 15 y 25 bar.

Si examinamos la secuencia cronológica de los mecanismos de fouling (**Fig. 4.V.28**) vemos cómo, una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, tiene lugar un bloqueo parcial o intermedio (K_i , iii') en la membrana inicialmente, seguido a continuación por la formación de capa gel o torta de filtración (K_c , iv) en las etapas de transición y finales (estado estacionario) de los ensayos, con tramos en los que ambos mecanismos de formación de fouling se solapan y coexisten simultáneamente, lo que corresponde etapas de transición de un mecanismo a otro (de la formación inicial de fouling por bloqueo parcial o intermedio al mecanismo de formación de capa gel o torta), igual que indicábamos con la membrana SC. En el caso de esta membrana (AK), se observa que dicho período de transición donde se solapan ambos mecanismos es más prolongado en el tiempo de ensayo.

Esto es consistente con el hecho señalado referente a que, como se ha advertido en apartados anteriores, la membrana AK es más rugosa y por tanto más irregular y en consecuencia existen zonas más permeables de la capa activa (defectos de superficie en los “valles” de la capa activa) que podrían hacer las veces de poros durante las etapas iniciales y de transición, teniendo mayor presencia los procesos de fouling por bloqueo parcial o intermedio de dichos defectos de superficie de mayor permeabilidad localizada, más susceptibles de deposición de materia coloidal.

Respecto al efecto de la velocidad tangencial sobre la membrana (ensayos D₁ vs. D₃: 2,55 vs. 5,09 m/s, 8 bar, 22 °C; correspondiente a una turbulencia sobre la capa activa de la membrana equivalente a N_{Reynolds} 1,3·10⁴ vs. 2,6·10⁴), una vez desarrollado completamente el perfil de concentración por polarización en los instantes iniciales de operación, coexisten los mecanismos de bloqueo parcial o formación de capa gel a lo largo del tiempo de ensayo (**Fig. 4.V.28**). Asimismo, se constatan menores valores de K_i (constante de formación de fouling por bloqueo intermedio, iii') y K_c (constante de formación de la capa gel o torta, iv) al aumentar velocidad tangencial (ver **Tabla 4.V.9** y **Figs. 4.V.17** vs. **Figs. 4.V.19** respectivamente).

Estos resultados están en línea con lo descrito en los apartados sobre 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico* y lo indicado para la membrana SC, destacando una incidencia menor del efecto cizalla en el caso de la membrana AK debido a su morfología más irregular. Por este mismo motivo, no se observa una transición como apuntábamos para la membrana SC en la porosidad (ϵ) de la capa gel, que mantiene un valor más constante (capa gel más marcada) durante el tiempo de filtración para esta membrana (AK).

En cuanto al efecto de la temperatura (ensayos D₃-D₅: 15-30 °C, 8 bar, 5,09 m/s) se observa que un incremento de ésta repercute en un ligero menor valor de la constante de formación de la capa gel (K_c , ver **Tabla 4.V.9** y **Figs. 4.V.19, 20 y 22**). Al mismo tiempo, sin embargo, este mecanismo se solapa con el de bloqueo parcial durante todo el periodo de operación (**Fig. 4.V.28**), observándose un mayor valor de la constante de este bloqueo intermedio (K_i , ver **Tabla 4.V.9** y **Figs. 4.V. 19, 20 y 22**). La disminución del tamaño medio de las partículas (d_p) que tiene lugar al incrementarse la temperatura (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009; Ochando-Pulido *et al.*, 2011), como se ha comentado en varias ocasiones, da como resultado un aumento de la porosidad (ϵ) de la capa gel o torta (**Fig. 4.V.31**). Por otro lado el menor tamaño de los solutos favorece la difusión de éstos a través de la membrana, potenciando el bloqueo parcial de los defectos de superficie o poros.

Examinamos finalmente el efecto de la recirculación del permeado en la formación de ambos mecanismos de fouling. Analizando la **Tabla 4.V.9** (ensayos D₄ y D₇-D₉) podemos constatar que un aumento de la ratio de recirculación de permeado (0 - 30 %) en los ensayos a la menor temperatura (15 °C) produce una disminución tanto del fouling por bloqueo parcial inicial (K_i) así como por formación de la torta o capa gel en la etapa de transición y final de los ensayos (K_c) (ver **Figs. 22-25**), consistente con lo concluido en los apartados referentes al 4.V.1. *Modelo de resistencias en serie* y 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*. Un aumento de la ratio de recirculación de permeado conllevará, por una parte, una disminución del número total de partículas del influente, lo que implica además una

disminución de la viscosidad de la alimentación (Ochando-Pulido *et al.*, 2011). Esto potencia el mejor arrastre de las partículas por la velocidad tangencial sobre la membrana, que además a esta baja temperatura (15 °C) muestran un mayor tamaño (d_p), como se ha indicado con anterioridad (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009). Por tanto disminuirá el fouling por ambos mecanismos.

Además, como hemos apuntado, el número de partículas de menor tamaño, que son las que se transfieren a través de la membrana hacia la corriente de permeado, se verá aumentado en el influente al incrementar la recirculación de permeado en detrimento de las de mayor tamaño, favoreciendo en consecuencia la porosidad (ϵ) de la capa gel (**Fig. 4.V.31**). La mayor permeabilidad de esta membrana (AK) - menor resistencia a la permeación - posibilita que este aumento de la concentración de partículas de menor tamaño a mayor ratio de recirculación de permeado no genere mayor bloqueo intermedio, como ocurría al recircular por encima del 20 % de permeado (ensayo al 30 %) con la membrana SC, sino que por el contrario disminuye incluso en el período cronológico de operación (**Fig. 4.V.29**). A esta tendencia contribuye también la disminución de la viscosidad con el ratio de recirculación de permeado señalada. Análoga respuesta para ambos mecanismos (bloqueo parcial y formación de capa gel) se observa con el aumento de la ratio de recirculación de permeado (0 - 20%) en los ensayos a altas temperaturas (30 °C) (**Fig. 4.V.29**).

4.V.2.4.3. Conclusiones

En conclusión, la identificación y diferenciación así como la evaluación de la importancia relativa y secuencia cronológica de cada uno de los posibles mecanismos de fouling es muy importante para comprender las interacciones coloides - membrana para elegir unas condiciones óptimas de operación, así como el protocolo de limpieza (Wang y Tarabara, 2008).

En general, la pérdida de flujo durante las etapas de transición y finales de operación (estado estacionario) es consistente con el mecanismo de formación de capa gel o torta para ambas membranas de OI (AK y SC). Sin embargo, primariamente se desarrolla el perfil de la capa de polarización y ocurren varios procesos de formación de fouling. Así, en la etapa inicial tiene lugar un bloqueo parcial de las zonas más permeables de estas membranas, que pueden funcionar como defectos de superficie. A la existencia de zonas más permeables contribuye notablemente la marcada rugosidad de la capa activa de ambas membranas (SC y AK), puesto que dicha estructura irregular de morfología tipo “valles y colinas” favorece un mayor flujo local en las regiones “valle”. En base a esto, estas zonas representan regiones localizadas de fouling, lo que dará lugar a una mayor resistencia que puede obstaculizar el paso de solutos, generando concentración por polarización que derivará en ulterior fouling. El mayor rechazo de

solutos orgánicos (R_{DGO}) e inorgánicos (R_{iones} o $R_{conductividad}$) en los instantes iniciales de operación con ambas membranas parecen confirmar este hecho.

Cabe destacar que el mecanismo de bloqueo parcial se observa más marcado y consistente en el caso de la membrana de alta productividad (AK), de acuerdo a su morfología más rugosa e irregular. Así pues, el bloqueo parcial se solapa extensamente ya en las etapas iniciales así como a lo largo del tiempo de operación con el mecanismo de formación de la capa gel o torta, mientras que por el contrario en el caso de la membrana compuesta (SC) se observan etapas de transición de un mecanismo a otro más breves cronológicamente (del bloqueo parcial inicial a la formación final de capa gel).

Aunque se asume comúnmente que las membranas de NF y OI son homogéneas y que el único mecanismo controlante de fouling coloidal, establecido el perfil de concentración por polarización, es la formación de la torta o capa gel, nuestros resultados indican que en la pérdida de flujo de permeado en los períodos iniciales y de transición con ambas membranas de OI es controlante o coexiste un bloqueo parcial o intermedio de las zonas más permeables de la capa activa (defectos de superficie o poros).

Estos resultados están en la línea de lo apuntado por otros autores (Madaeni y Samieirad, 2011; Vincent Vela *et al.*, 2009; Wang y Tarabara, 2008). Este bloqueo parcial puede representar entre un 25 - 62,5 % y un 46,7 - 90 % de formación de fouling en el caso de la membrana SC y AK, respectivamente. Este hecho es importante dada la relevancia del fouling coloidal en los instantes iniciales de operación en la generación de fouling irreversible. La incompleta recuperación de la permeabilidad original de la membrana asimétrica de alta productividad (AK) tras el protocolo de limpieza, así como la menor torta o capa gel observada en las imágenes SEM de dicha membrana tras los ensayos de tratamiento por OI en semicontinuo del efluente oleícola pretratado, apuntan a la formación de bloqueo parcial o intermedio de los defectos de superficie y matriz de la membrana AK como responsable de la generación de fouling irreversible.

4.V.3. Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico

4.V.3.1. Marco teórico

A continuación se modelizaron los perfiles de flujo de permeado obtenidos de los datos experimentales en los ensayos en modo semicontinuo (diafiltración, D_c) con ambas membranas de OI (modelos SC: **Tablas 4.V.11-20**, y AK: **Tablas 4.V.21-29**; GE Water and Process Technologies, USA) para las distintas condiciones de operación ensayadas: presión operativa (15, 25 y 35 bar para la membrana SC, 5 y 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada), temperatura (15, 22 and 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0, 10, 20 y 30%).

Para ello se ajustaron los datos experimentales de flujo de permeado a la ecuación de *fouling-flujo de permeado* propuesta por Cheryan (1998):

$$J_{p,t} = (J_{p,0} - J_{p,c}) \cdot e^{-bt} + J_{p,c} \quad (4.V.6)$$

donde b representa el índice de fouling (s^{-1}), $J_{p,0}$ es el flujo de permeado inicial ($L/m^2 h$), $J_{p,t}$ es el flujo de permeado a tiempo t ($L/m^2 h$) y $J_{p,c}$ hace referencia al flujo de permeado crítico ($L/m^2 h$).

De este modo, de acuerdo a la ecuación del modelo, la estimación teórica de los parámetros del mismo nos permitirá la predicción del perfil temporal de flujo de permeado proporcionando sólo dos parámetros experimentales: el flujo de permeado inicial $J_{p,0}$ y el flujo de permeado en estado estacionario $J_{p,ss}$ ($L/m^2 h$), que deberá coincidir con el valor de flujo crítico $J_{p,c}$ ($L/m^2 h$) de la ecuación (4.V.6) (Stoller, 2011). Por otra parte, el índice de fouling b (s^{-1}) nos dará información acerca del grado de ensuciamiento global (formación de depósitos o taponamiento o bloqueo de defectos o de la matriz de la membrana, etc.) que estará teniendo lugar en la membrana correspondiente en función de las condiciones operacionales específicas.

En nuestro caso, procedemos a ajustar los datos experimentales de flujo de permeado $J_{p,t}$ - tiempo t a la ecuación de Cheryan (1998) por medio de un método de estimación paramétrica no lineal denominado método numérico Nelder-Mead simplex (Riggs, 1988). Obtendremos de esta forma los dos parámetros del ajuste del modelo de manera simultánea - índice de fouling b (s^{-1}) y flujo de permeado crítico $J_{p,c}$ ($L/m^2 h$) - para cada perfil de flujo de permeado en las condiciones de operación ensayadas para cada membrana (SC y AK) (**Tabla 4.V.30**).

Un menor índice de fouling b indica que un menor fenómeno de ensuciamiento está teniendo lugar en la membrana en las condiciones operacionales específicas. Por otro lado, un mayor valor del parámetro de ajuste del flujo crítico $J_{p,c}$ indica que, en las condiciones de operación específicas, se alcanza un valor mayor (por tanto, posiblemente más interesante económicamente) de producción de permeado en estado estacionario, $J_{p,ss}$ ($L/m^2 h$).

En la **Tabla 4.V.30**, donde se reportan los valores de los parámetros correlacionados mediante la ecuación (4.V.6) del flujo crítico de Cheryan (1998), índice de fouling b y flujo crítico $J_{p,c}$, se constata una excelente bondad del ajuste ($R^2 \approx 0,99$). De hecho, los valores de flujo crítico $J_{p,c}$ obtenidos por ajuste del modelo de flujo crítico son del mismo orden que los valores de flujo de permeado en estado estacionario observados experimentalmente $J_{p,ss}$ (**Figs. 4.V.77-92** para la membrana SC y **Figs. 4.V.93-105** para la membrana AK).

Volviendo a la ecuación del modelo, sabemos que el flujo de permeado se define como volumen V (L) por unidad de tiempo t (h) y por unidad de superficie de la membrana A (m²), o lo que es lo mismo, de acuerdo al modelo de solución-difusión:

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t} = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu \cdot R_t} = K_m (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4.5.7)$$

donde J_p es el flujo de permeado (L/m² h), ΔP la presión operativa (Pa), $\Delta \pi$ la diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa), μ la viscosidad dinámica del influente (Pa·s) y R_t la resistencia total a la permeación (m⁻¹) o bien la permeabilidad de la membrana para el influente K_m (L/bar·m² h).

Se puede combinar la ecuación del modelo de solución difusión (4.V.7) con la ecuación del modelo de flujo crítico (4.V.6). El flujo de permeado inicial $J_{p,0}$ ofrecido por la membrana en las condiciones de operación específicas se puede calcular a través de la ecuación (4.V.6’):

$$J_{p,0} = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)_0}{\mu \cdot R_m} = K_m (\Delta P - \Delta \pi)_0 \quad (4.V.6')$$

ya que la resistencia total en el instante inicial es igual a la resistencia intrínseca de la membrana R_m (m⁻¹), o lo que es lo mismo, conocida (medida) la permeabilidad intrínseca de la membrana K_m (L/bar·m² h) y también conocida la presión neta operativa inicial $(\Delta P - \Delta \pi)_0$.

A su vez, la presión osmótica de la alimentación (agua residual oleícola pretratada) se puede calcular mediante la ecuación de Van’t Hoff $\Pi_f = \sum C_{i,f} RT$, donde $C_{i,f}$ es la concentración molar en la alimentación del ion i (mol/L), R es la constante de los gases ideales (0,0821 atm·L/K·mol) y T es la temperatura absoluta de la alimentación (K). Resumiendo, conocida la presión osmótica de la alimentación Π_f (bar), teniendo en cuenta que para el permeado al ser muy diluido $\Pi_p = 0$ y por tanto $\Delta \Pi_0 = \Pi_f$ (bar), podríamos estimar el flujo de permeado inicial $J_{p,0}$ (L/m² h) mediante el modelo de solución-difusión (ecuación 4.V.7) una vez conocido de ese modo $(\Delta P - \Delta \pi)_0$. Seguidamente, mediante el modelo de flujo crítico (Cheryan, 1998) podríamos evaluar el flujo temporal de permeado $J_{p,t}$ (L/m² h) una vez obtenidos los parámetros de ajuste del modelo de flujo crítico para las condiciones de operación específicas: índice de fouling b (s⁻¹) y flujo de permeado crítico $J_{p,c}$ (L/m² h).

A continuación se reportan las tablas de los perfiles temporales de flujo de permeado experimentales $J_{p,t \text{ experimental}}$ ($L/m^2 \text{ h}$) en las condiciones de operación ensayadas para cada membrana. En dicha tablas se reportan, asimismo, los valores modelizados del flujo de permeado mediante la ecuación (4.V.6) de Cheryan (1998), $J_{p,t \text{ modelizado}}$ ($L/m^2 \text{ h}$), indicando también el error cuadrático calculado entre cada valor de flujo de permeado experimental vs. modelizado, $E_c = (J_{p,t \text{ modelizado}} - J_{p,t \text{ experimental}})^2$. Finalmente, en la **Tabla 4.V.30** se pueden consultar los valores de los parámetros de ajuste de la ecuación (4.V.6) del modelo de flujo crítico de Cheryan (1998) - índice de fouling b (s^{-1}) y flujo de permeado crítico $J_{p,c}$ ($L/m^2 \text{ h}$) - para cada perfil temporal de flujo de permeado de los experimentos (D_c) en las condiciones de operación ensayadas para cada membrana (SC y AK), junto con la bondad de cada ajuste (R^2).

4.V.3.2. Resultados experimentales y tratamiento de datos: membrana SC (OI)

Tablas 4.V.11

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_1). Membrana SC (OI).

$V_{\text{permeado, mL}}$	$t, \text{ min}$	$J_p \text{ experimental, L/hm}^2$	$J_p \text{ modelizado, L/hm}^2$	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	4,7	32,10	31,22	0,72
100	9,8	29,42	30,02	0,36
150	15,0	28,90	29,29	0,15
200	20,2	28,50	28,60	0,01
250	25,6	28,00	28,01	0,00
300	31,1	27,52	27,44	0,01
350	36,6	27,11	26,99	0,01
400	42,2	26,70	26,55	0,02
450	47,9	26,39	26,20	0,04
500	53,6	26,00	25,80	0,04
550	59,5	25,70	25,50	0,04
600	65,4	25,35	25,30	0,00
650	71,4	25,07	25,03	0,00
700	77,4	24,73	24,84	0,01
750	83,6	24,52	24,60	0,01
800	89,7	24,20	24,50	0,09

D_1 : condiciones de operación 2,55 m/s, 35 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.12

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_2). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	6,9	21,84	21,42	0,18
100	14,2	20,80	21,00	0,04
150	21,4	20,93	20,61	0,10
200	28,6	20,79	20,25	0,28
250	36,3	19,57	19,90	0,11
300	44,1	19,19	19,57	0,15
350	51,9	19,15	19,27	0,01
400	59,8	19,11	18,98	0,02
450	67,4	19,52	18,73	0,63
500	75,6	18,29	18,48	0,04
550	83,3	19,52	18,27	1,58
600	91,6	18,04	18,05	0,00
650	99,7	18,60	17,86	0,54
700	108,2	17,75	17,68	0,01
750	116,2	18,56	17,52	1,08
800	124,8	17,48	17,36	0,01
850	133,2	18,00	17,22	0,61
900	141,8	17,44	17,09	0,13
950	149,9	18,33	16,97	1,84
1000	158,9	16,79	16,86	0,00
1050	167,4	17,51	16,76	0,56
1100	176,4	16,82	16,66	0,03
1150	185,0	17,31	16,58	0,53
1200	194,0	16,73	16,50	0,05
1250	202,7	17,31	16,43	0,77
1300	211,7	16,54	16,36	0,03

Tablas 4.V.12 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₂). Membrana SC (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	220,5	17,14	16,30	0,70
1400	229,7	16,22	16,25	0,00
1450	238,8	16,57	16,20	0,14
1500	248,0	16,25	16,15	0,01
1550	257,0	16,61	16,11	0,25
1600	266,3	16,22	16,07	0,02
1650	275,4	16,54	16,04	0,26
1700	284,9	15,71	16,00	0,09
1750	294,2	16,22	15,97	0,06
1800	303,7	15,73	15,95	0,05
1850	312,9	16,27	15,92	0,12
1900	322,6	15,44	15,90	0,21
1950	332,0	15,93	15,88	0,00
2000	341,7	15,46	15,86	0,16

D₂: condiciones de operación 2,55 m/s, 25 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.13

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₃). Membrana SC (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	9,6	15,71	15,20	0,25
100	20,0	14,35	14,74	0,15
150	30,5	14,31	14,35	0,00
200	41,4	13,76	14,02	0,07
250	52,3	13,74	13,74	0,00
300	63,4	13,53	13,50	0,00
350	74,5	13,49	13,31	0,03
400	85,9	13,22	13,15	0,00
450	97,2	13,20	13,01	0,03
500	108,9	12,84	12,90	0,00
550	120,6	12,80	12,80	0,00
600	132,4	12,77	12,73	0,00
650	144,2	12,73	12,67	0,00
700	156,1	12,57	12,61	0,00
750	168,1	12,48	12,57	0,01
800	180,2	12,45	12,54	0,01

D₃: condiciones de operación 2,55 m/s, 15 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.14

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_4). Membrana SC (OI).

$V_{\text{permeado, mL}}$	$t, \text{ min}$	$J_p \text{ experimental, L/hm}^2$	$J_p \text{ modelizado, L/hm}^2$	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	8,0	18,75	18,56	0,04
100	16,2	18,37	18,38	0,00
150	24,5	18,07	18,21	0,02
200	32,9	17,89	18,06	0,03
250	41,3	17,72	17,93	0,04
300	49,8	17,65	17,80	0,02
350	58,3	17,61	17,69	0,01
400	66,9	17,58	17,58	0,00
450	75,4	17,54	17,49	0,00
500	84,0	17,41	17,41	0,00
550	92,7	17,31	17,33	0,00
600	101,4	17,27	17,26	0,00
650	110,1	17,21	17,19	0,00
700	118,8	17,18	17,14	0,00
750	127,6	17,14	17,09	0,00
800	136,4	17,11	17,04	0,01
850	145,1	17,11	17,00	0,01
900	153,9	17,08	16,96	0,01
950	162,7	17,01	16,92	0,01
1000	171,6	16,95	16,89	0,00
1050	180,4	16,92	16,86	0,00
1100	189,3	16,85	16,84	0,00
1150	198,2	16,85	16,81	0,00
1200	207,2	16,82	16,79	0,00
1250	216,1	16,79	16,77	0,00
1300	225,0	16,76	16,76	0,00

Tablas 4.V.14 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₄). Membrana SC (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	234,0	16,76	16,74	0,00
1400	243,0	16,73	16,73	0,00
1450	251,9	16,73	16,72	0,00
1500	260,9	16,73	16,71	0,00
1550	269,9	16,70	16,70	0,00
1600	278,9	16,67	16,69	0,00
1650	287,9	16,67	16,68	0,00
1700	296,9	16,64	16,67	0,00
1750	305,9	16,64	16,66	0,00
1800	314,9	16,61	16,66	0,00
1850	324,0	16,61	16,65	0,00
1900	333,0	16,57	16,65	0,01
1950	342,1	16,57	16,64	0,00
2000	351,1	16,54	16,64	0,01

D₄: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.15

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_5). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	5,2	24,60	24,11	0,24
100	10,7	23,23	23,67	0,19
150	16,2	23,02	23,29	0,07
200	21,9	22,55	22,96	0,17
250	27,6	22,41	22,68	0,07
300	33,3	22,35	22,45	0,01
350	39,1	22,28	22,25	0,00
400	44,8	22,20	22,08	0,01
450	50,6	22,10	21,94	0,03
500	56,4	22,00	21,82	0,03
550	62,2	21,89	21,72	0,03
600	68,1	21,77	21,63	0,02
650	74,0	21,70	21,56	0,02
700	79,9	21,65	21,50	0,02
750	85,8	21,53	21,45	0,01
800	91,7	21,52	21,41	0,01
850	97,7	21,47	21,37	0,01
900	103,6	21,46	21,34	0,01
950	109,6	21,41	21,31	0,01
1000	115,6	21,40	21,29	0,01
1050	121,5	21,35	21,28	0,01
1100	127,5	21,34	21,26	0,01
1150	133,5	21,29	21,25	0,00
1200	139,5	21,29	21,24	0,00
1250	145,5	21,23	21,23	0,00
1300	151,6	21,23	21,22	0,00

Tabla 4.V.15 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₅). Membrana SC (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	157,6	21,23	21,22	0,00
1400	163,6	21,17	21,21	0,00
1450	169,6	21,17	21,21	0,00
1500	175,7	21,17	21,20	0,00
1550	181,7	21,17	21,20	0,00
1600	187,8	21,11	21,20	0,01
1650	193,8	21,11	21,20	0,01
1700	199,9	21,11	21,19	0,01
1750	205,9	21,11	21,19	0,01
1800	212,0	21,06	21,19	0,02
1850	218,0	21,06	21,19	0,02
1900	224,1	21,06	21,19	0,02
1950	230,2	21,06	21,19	0,02
2000	236,3	21,00	21,19	0,04

D₅: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.16

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_6). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	4,2	35,57	35,25	0,11
100	8,5	35,29	34,95	0,12
150	12,8	34,62	34,67	0,00
200	17,2	34,09	34,41	0,10
250	21,6	34,09	34,18	0,01
300	26,0	34,09	33,96	0,02
350	30,4	33,96	33,76	0,04
400	34,9	33,71	33,58	0,02
450	39,3	33,58	33,42	0,03
500	43,8	33,33	33,27	0,00
550	48,4	32,97	33,13	0,03
600	53,0	32,85	33,00	0,02
650	57,5	32,73	32,88	0,02
700	62,1	32,73	32,78	0,00
750	66,7	32,61	32,68	0,01
800	71,3	32,61	32,60	0,00
850	75,9	32,49	32,52	0,00
900	80,6	32,49	32,44	0,00
950	85,2	32,37	32,38	0,00
1000	89,8	32,37	32,32	0,00
1050	94,5	32,26	32,26	0,00
1100	99,1	32,14	32,21	0,01
1150	103,8	32,14	32,17	0,00
1200	108,5	32,14	32,13	0,00
1250	113,2	32,03	32,09	0,00
1300	117,8	32,03	32,06	0,00

Tabla 4.V.16 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_6). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
1350	122,5	32,03	32,03	0,00
1400	127,2	32,03	32,00	0,00
1450	131,9	31,91	31,97	0,00
1500	136,6	32,03	31,95	0,01
1550	141,3	32,03	31,93	0,01
1600	146,0	31,91	31,91	0,00
1650	150,7	31,91	31,89	0,00
1700	155,4	32,03	31,88	0,02
1750	160,1	31,91	31,87	0,00
1800	164,8	31,80	31,85	0,00
1850	169,5	31,80	31,84	0,00
1900	174,2	31,80	31,83	0,00
1950	178,9	31,80	31,82	0,00
2000	183,6	31,80	31,81	0,00

D_6 : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 30 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.17

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_7). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	3,6	41,86	41,52	0,12
100	7,2	41,47	41,20	0,08
150	10,8	41,47	40,91	0,32
200	14,5	40,72	40,64	0,01
250	18,2	40,54	40,40	0,02
300	21,9	40,18	40,18	0,00
350	25,7	39,82	39,98	0,02
400	29,5	39,47	39,79	0,10
450	33,3	39,47	39,62	0,02
500	37,1	39,47	39,47	0,00
550	40,9	39,13	39,33	0,04
600	44,8	39,13	39,21	0,01
650	48,6	38,96	39,09	0,02
700	52,5	38,96	38,99	0,00
750	56,3	38,96	38,90	0,00
800	60,2	38,79	38,81	0,00
850	64,1	38,79	38,74	0,00
900	67,9	38,63	38,67	0,00
950	71,8	38,63	38,61	0,00
1000	75,7	38,63	38,55	0,01
1050	79,6	38,46	38,50	0,00
1100	83,5	38,46	38,45	0,00
1150	87,4	38,46	38,41	0,00
1200	91,3	38,46	38,37	0,01
1250	95,2	38,46	38,34	0,01
1300	99,1	38,30	38,31	0,00

Tabla 4.V.17 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₇). Membrana SC (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	103,0	38,30	38,28	0,00
1400	107,0	38,30	38,26	0,00
1450	110,9	38,30	38,23	0,00
1500	114,8	38,30	38,21	0,01
1550	118,7	38,30	38,20	0,01
1600	122,6	38,30	38,18	0,01
1650	126,6	38,14	38,16	0,00
1700	130,5	38,14	38,15	0,00
1750	134,4	38,14	38,14	0,00
1800	138,4	38,14	38,13	0,00
1850	142,3	38,14	38,12	0,00
1900	146,2	37,97	38,11	0,02
1950	150,2	37,97	38,10	0,02
2000	154,1	37,97	38,09	0,01

D₇: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 30 °C, 20 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.18

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_8). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	7,8	19,19	18,92	0,07
100	16,0	18,44	18,68	0,06
150	24,2	18,11	18,47	0,13
200	32,5	18,07	18,28	0,04
250	40,9	17,96	18,12	0,02
300	49,2	17,96	17,98	0,00
350	57,7	17,79	17,86	0,00
400	66,1	17,72	17,75	0,00
450	74,6	17,68	17,65	0,00
500	83,1	17,61	17,57	0,00
550	91,7	17,58	17,50	0,01
600	100,2	17,54	17,44	0,01
650	108,9	17,37	17,39	0,00
700	117,5	17,37	17,34	0,00
750	126,1	17,37	17,30	0,01
800	134,8	17,34	17,27	0,01
850	143,4	17,34	17,24	0,01
900	152,1	17,34	17,21	0,02
950	160,7	17,34	17,19	0,02
1000	169,4	17,31	17,17	0,02
1050	178,1	17,24	17,15	0,01
1100	186,8	17,24	17,14	0,01
1150	195,5	17,31	17,13	0,03
1200	204,1	17,34	17,12	0,05
1250	212,8	17,21	17,11	0,01
1300	221,6	17,18	17,10	0,01

Tabla 4.V.18 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_8). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
1350	230,3	17,18	17,09	0,01
1400	239,0	17,14	17,08	0,00
1450	247,8	17,08	17,08	0,00
1500	256,6	17,01	17,08	0,00
1550	265,5	17,01	17,07	0,00
1600	274,3	17,01	17,07	0,00
1650	283,1	16,98	17,07	0,01
1700	292,0	16,95	17,06	0,01
1750	300,8	16,95	17,06	0,01
1800	309,7	16,92	17,06	0,02
1850	318,5	16,92	17,06	0,02
1900	327,4	16,89	17,06	0,03
1950	336,3	16,85	17,05	0,04
2000	345,2	16,85	17,05	0,04

D_8 : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 10 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.19

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_9). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	7,9	19,03	18,79	0,06
100	16,0	18,52	18,58	0,00
150	24,2	18,18	18,40	0,05
200	32,5	18,11	18,25	0,02
250	40,8	18,11	18,12	0,00
300	49,2	17,93	18,01	0,01
350	57,6	17,82	17,92	0,01
400	66,0	17,82	17,84	0,00
450	74,5	17,75	17,78	0,00
500	82,9	17,75	17,72	0,00
550	91,4	17,68	17,67	0,00
600	99,9	17,68	17,64	0,00
650	108,4	17,68	17,60	0,01
700	116,8	17,68	17,57	0,01
750	125,3	17,65	17,55	0,01
800	133,8	17,65	17,53	0,01
850	142,3	17,65	17,51	0,02
900	150,9	17,61	17,50	0,01
950	159,4	17,58	17,49	0,01
1000	167,9	17,54	17,48	0,00
1050	176,5	17,54	17,47	0,01
1100	185,0	17,54	17,46	0,01
1150	193,6	17,54	17,46	0,01
1200	202,1	17,54	17,45	0,01
1250	210,7	17,51	17,45	0,00
1300	219,3	17,51	17,45	0,00

Tabla 4.V.19 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_9). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
1350	227,9	17,48	17,44	0,00
1400	236,4	17,48	17,44	0,00
1450	245,0	17,44	17,44	0,00
1500	253,6	17,44	17,44	0,00
1550	262,3	17,41	17,44	0,00
1600	270,9	17,41	17,43	0,00
1650	279,5	17,37	17,43	0,00
1700	288,2	17,34	17,43	0,01
1750	296,8	17,31	17,43	0,02
1800	305,5	17,31	17,43	0,02
1850	314,2	17,27	17,43	0,02
1900	322,9	17,27	17,43	0,02
1950	331,5	17,31	17,43	0,01
2000	340,2	17,27	17,43	0,02

D_9 : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 20 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tabla 4.V.20

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_{10}). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	7,8	19,19	19,00	0,04
100	15,7	19,03	18,83	0,04
150	23,7	18,83	18,68	0,02
200	31,7	18,63	18,56	0,01
250	39,9	18,44	18,44	0,00
300	48,1	18,29	18,34	0,00
350	56,3	18,11	18,26	0,02
400	64,7	18,00	18,18	0,03
450	73,0	18,00	18,12	0,01
500	81,3	18,00	18,07	0,00
550	89,7	18,00	18,02	0,00
600	98,0	18,00	17,98	0,00
650	106,3	18,00	17,94	0,00
700	114,7	18,00	17,91	0,01
750	123,0	17,93	17,88	0,00
800	131,4	17,89	17,86	0,00
850	139,8	17,86	17,84	0,00
900	148,2	17,86	17,83	0,00
950	156,6	17,86	17,81	0,00
1000	165,0	17,82	17,80	0,00
1050	173,5	17,82	17,79	0,00
1100	181,9	17,79	17,78	0,00
1150	190,3	17,75	17,77	0,00
1200	198,8	17,72	17,76	0,00
1250	207,3	17,75	17,76	0,00
1300	215,7	17,72	17,75	0,00

Tabla 4.V.20 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_{10}). Membrana SC (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
1350	224,2	17,75	17,75	0,00
1400	232,6	17,75	17,74	0,00
1450	241,1	17,75	17,74	0,00
1500	249,5	17,75	17,74	0,00
1550	258,0	17,75	17,74	0,00
1600	266,4	17,75	17,73	0,00
1650	274,9	17,72	17,73	0,00
1700	283,4	17,72	17,73	0,00
1750	291,8	17,72	17,73	0,00
1800	300,3	17,72	17,73	0,00
1850	308,8	17,72	17,73	0,00
1900	317,2	17,72	17,73	0,00
1950	325,7	17,72	17,72	0,00
2000	334,2	17,72	17,72	0,00

D_{10} : condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 30 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

4.V.3.3. Ajuste de los datos experimentales al modelo de flujo crítico: membrana SC (OI)

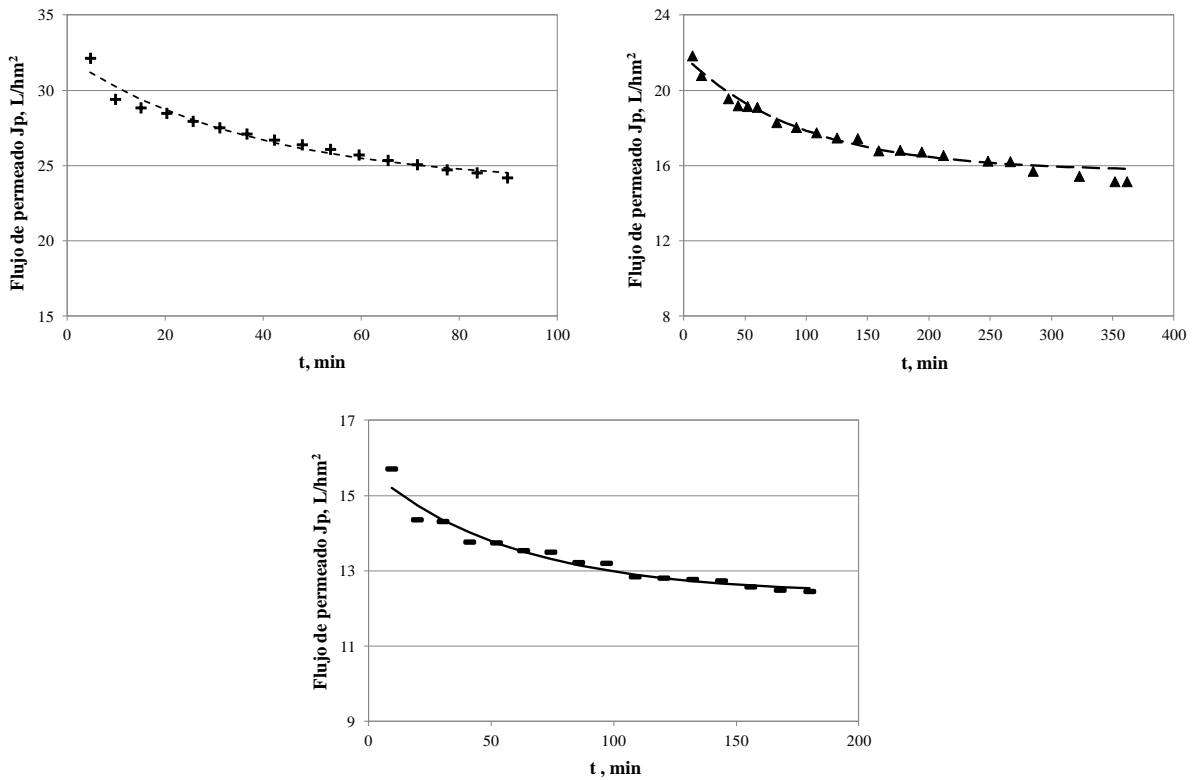


Fig. 4.V.32. Modelización del perfil de flujo de permeado, 22 °C, 2,55 m/s, 35 bar: + = experimental D₁, --- = modelización; 25 bar: ▲ = exp. D₂, — = model.; 15 bar: ■ = exp. D₃, — = model. Membrana SC (OI).

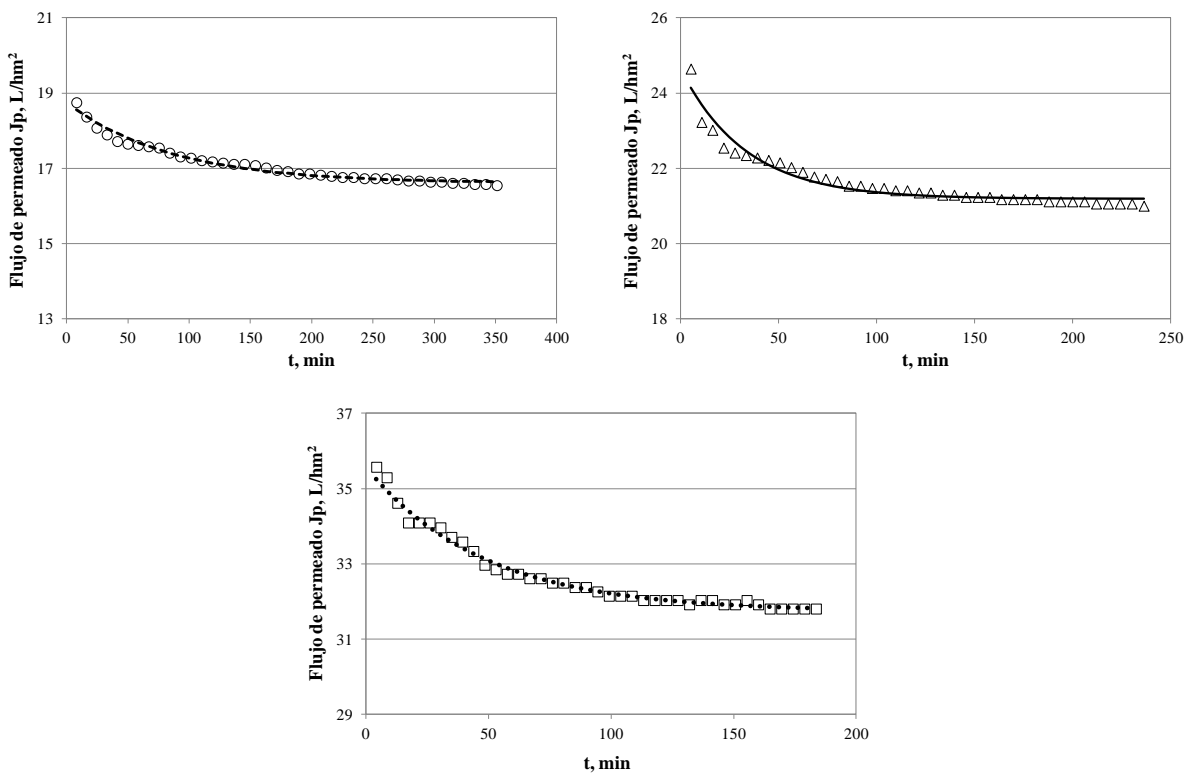


Fig. 4.V.33. Modelización del perfil de flujo de permeado, 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C: o = experimental D₄, --- = modelización; 22 °C: Δ = exp. D₅, — = model.; 30 °C: □ = exp. D₆; ••• = model. Membrana SC (OI).

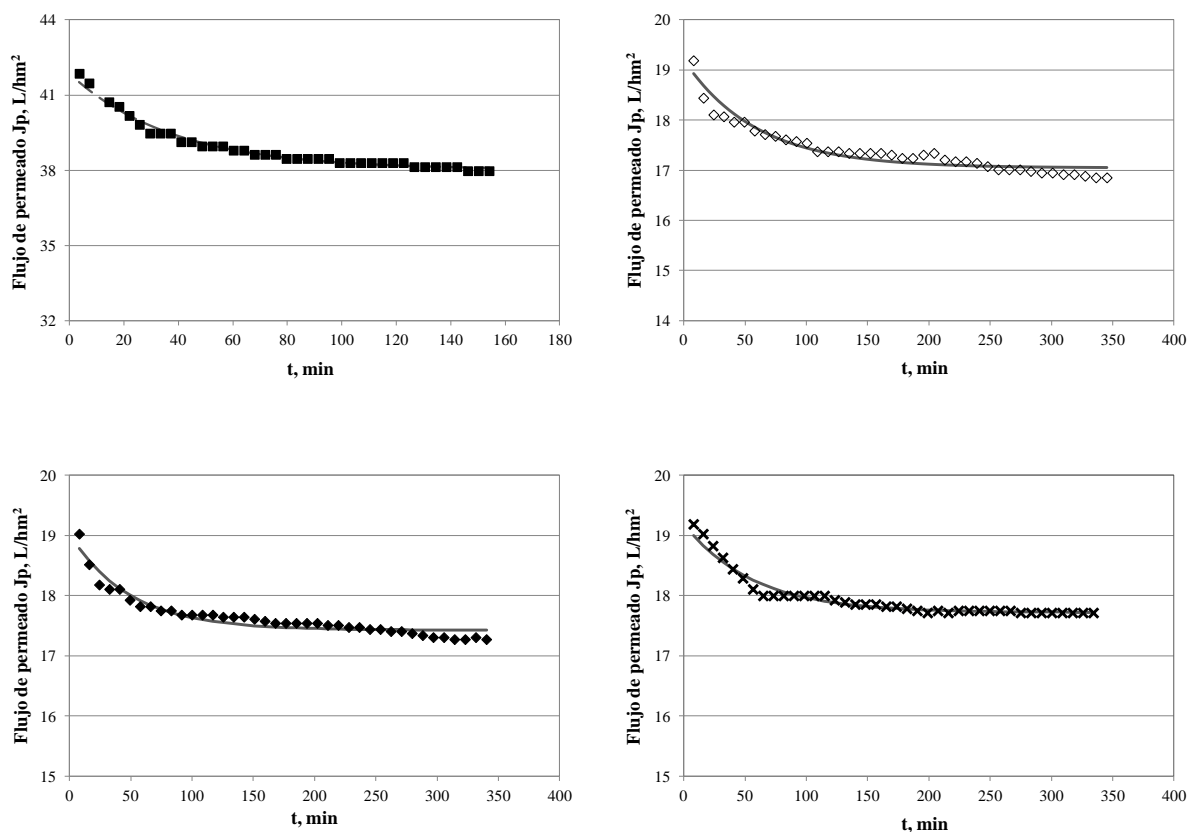


Fig. 4.V.34. Modelización del perfil de flujo de permeado, 25 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20 % recirc. permeado: ■ = experimental D₇, - - - = modelización; 15 °C, 10% recirc. permeado: ◇ = experimental D₈, — = modelización; 20% recirc. permeado: ◆ = experimental D₉, — = modelización; 30% recirc. permeado: x = experimental D₁₀, — = modelización. Membrana SC (OI).

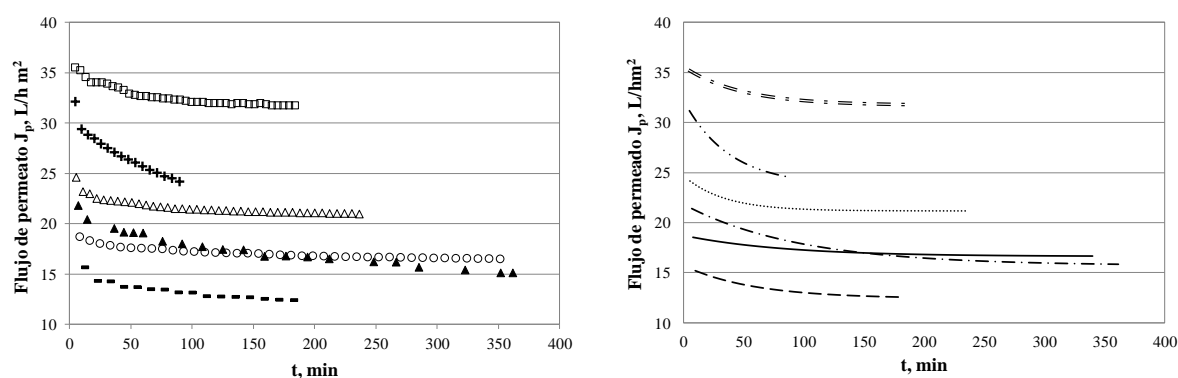
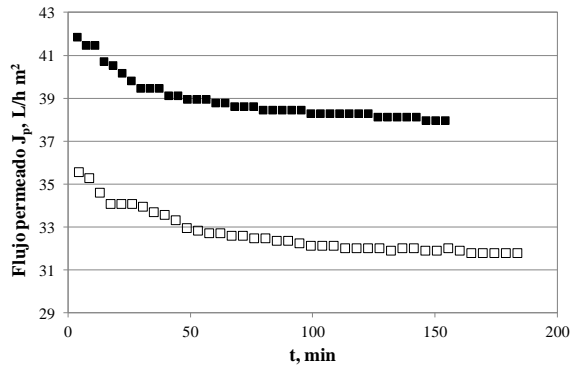
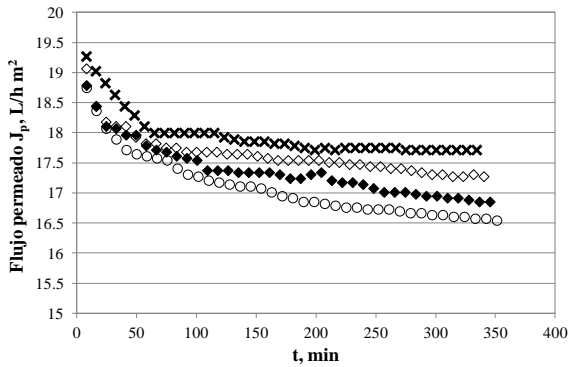


Fig. 4.V.35. Influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado (panel izquierdo), + = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); ▲ = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); o = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); Δ = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); □ = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Modelización (panel derecho) de la influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado, -•-•- = 22 °C, 35 bar, 2,55 m/s (D₁); -•- = 22 °C, 25 bar, 2,55 m/s (D₂); - - = 22 °C, 15 bar, 2,55 m/s (D₃); — = 15 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₄); ••• = 22 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₅); = = = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s (D₆). Membrana SC (OI).

A)



B)

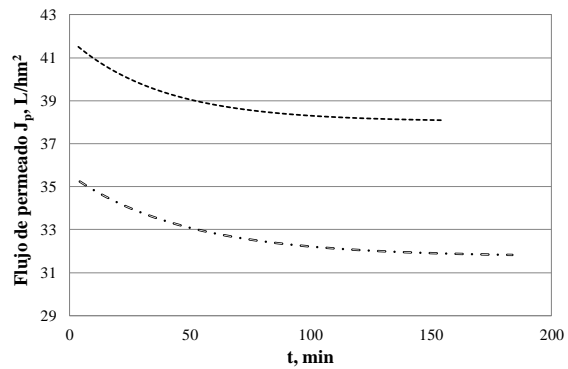
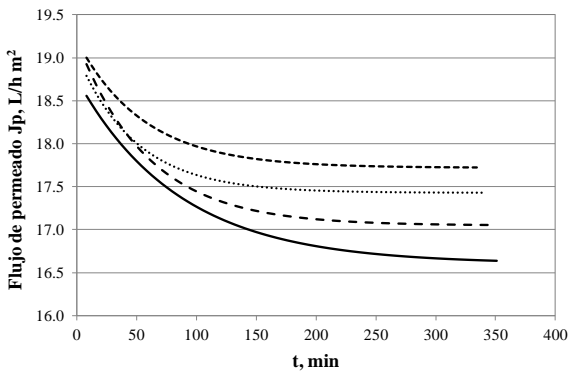


Fig. 4.V.36. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado, 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C (panel A izq.): o = sin recirculación de permeado (D₄); ♦ = 10% recirc. permeado (D₈); ◇ = 20% recirc. permeado (D₉); x = 30% recirc. permeado (D₁₀). 30 °C (panel A derecho): □ = sin recirculación de permeado (D₆); ■ = 20% recirc. permeado (D₇). Modelización de la influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado, 25 bar, 5,09 m/s, 15 °C (panel B izquierdo): — = sin recirculación de permeado (D₄); - - = 10% recirc. permeado (D₈); ••• = 20% recirc. permeado (D₉); - · - = 30% recirc. permeado (D₁₀); 30 °C (panel B derecho): — = sin recirculación de permeado (D₆); - - = 20% recirc. permeado (D₇). Membrana SC (OI).

4.V.3.4. Resultados experimentales y tratamiento de datos: membrana AK (OI)

Tablas 4.V.21

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_1). Membrana AK (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	4,9	28,55	28,20	0,12
100	10,0	27,89	27,80	0,01
150	15,1	27,50	27,36	0,02
200	20,3	26,57	26,58	0,00
250	25,7	26,41	26,50	0,01
300	31,1	25,84	25,90	0,00
350	36,6	25,70	25,80	0,01
400	42,1	25,38	25,40	0,00
450	47,8	24,60	25,07	0,22
500	53,6	24,30	24,70	0,16
550	59,5	24,00	24,30	0,09
600	65,3	24,00	24,03	0,00
650	71,2	24,00	23,71	0,09
700	77,1	23,60	23,39	0,04
750	83,1	23,59	23,08	0,26
800	89,2	22,77	22,77	0,00
850	95,4	22,70	22,50	0,04
900	101,8	22,05	22,10	0,00
950	108,2	21,99	21,90	0,01
1000	114,7	21,49	21,62	0,02
1050	121,3	21,38	21,35	0,00
1100	128,0	20,95	21,09	0,02
1150	134,7	20,95	20,83	0,01
1200	141,5	20,54	20,58	0,00
1250	148,4	20,49	20,35	0,02
1300	155,3	20,25	20,11	0,02

Tablas 4.V.21 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₁). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _{p experimental} , L/hm ²	J _{p modelizado} , L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	162,3	20,10	19,90	0,04
1400	169,4	19,77	19,67	0,01
1450	176,5	19,68	19,50	0,03
1500	183,8	19,19	19,25	0,00
1550	191,2	19,14	19,06	0,01
1600	198,5	19,10	18,90	0,04
1650	206,0	18,80	18,70	0,01
1700	213,6	18,30	18,50	0,04
1750	221,3	18,31	18,33	0,00
1800	229,0	18,19	18,16	0,00
1850	236,9	17,92	18,00	0,01
1900	244,7	17,85	17,85	0,00
1950	252,7	17,55	17,70	0,02
2000	260,9	17,20	17,50	0,09

D₁: condiciones de operación 2,55 m/s, 8 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.22

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₂). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _{p experimental} , L/hm ²	J _{p modelizado} , L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	11,2	13,35	12,99	0,13
100	23,1	12,64	12,63	0,00
150	35,3	12,30	12,29	0,00
200	48,1	11,73	11,95	0,05
250	60,9	11,69	11,64	0,00
300	74,0	11,45	11,35	0,01
350	87,8	10,91	11,06	0,02
400	102,0	10,70	10,79	0,01
450	116,6	10,55	10,53	0,00
500	131,3	10,30	10,29	0,00
550	146,5	10,18	10,06	0,01
600	161,8	9,85	9,86	0,00
650	177,6	9,80	9,66	0,02
700	193,9	9,49	9,47	0,00
750	210,1	9,24	9,31	0,00
800	210,2	9,22	9,31	0,01

D₂: condiciones de operación 2,55 m/s, 5 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_{p \text{ experimental}} - J_{p \text{ modelizado}})^2$$

Tablas 4.V.23

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₃). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	5,2	30,99	30,60	0,15
100	10,4	30,49	30,25	0,06
150	15,7	30,30	29,85	0,20
200	21,1	29,50	29,45	0,00
250	26,6	28,85	29,02	0,03
300	32,3	28,20	28,50	0,09
350	37,9	28,10	28,20	0,01
400	43,6	28,00	27,90	0,01
450	49,3	28,00	27,70	0,09
500	55,2	27,15	27,20	0,00
550	61,1	27,00	26,90	0,01
600	67,0	26,90	26,55	0,12
650	73,0	26,60	26,30	0,09
700	79,3	25,70	25,80	0,01
750	85,5	25,47	25,50	0,00
800	91,9	24,94	25,20	0,07
850	98,4	24,81	24,90	0,01
900	104,9	24,50	24,60	0,01
950	111,5	24,10	24,30	0,04
1000	118,1	24,10	24,05	0,00
1050	124,7	24,12	23,77	0,12
1100	131,5	23,65	23,50	0,02
1150	138,3	23,50	23,30	0,04
1200	145,2	22,97	22,99	0,00
1250	152,3	22,50	22,70	0,04

D₃: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 22 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.24

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₄). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	7,6	20,36	20,09	0,07
100	15,3	19,65	19,83	0,03
150	23,0	19,40	19,57	0,03
200	30,8	19,19	19,32	0,02
250	38,8	18,91	19,08	0,03
300	46,8	18,71	18,85	0,02
350	54,9	18,48	18,62	0,02
400	63,1	18,26	18,40	0,02
450	71,4	18,15	18,19	0,00
500	79,7	18,00	17,99	0,00
550	88,1	17,89	17,79	0,01
600	96,6	17,72	17,60	0,01
650	105,1	17,54	17,42	0,02
700	113,8	17,34	17,24	0,01
750	122,5	17,14	17,07	0,01
800	131,3	17,01	16,90	0,01
850	140,2	16,82	16,74	0,01
900	149,2	16,67	16,59	0,01
950	158,3	16,48	16,44	0,00
1000	167,5	16,33	16,30	0,00
1050	176,8	16,19	16,16	0,00
1100	186,1	16,04	16,03	0,00
1150	195,6	15,82	15,90	0,01
1200	205,2	15,65	15,78	0,02
1250	214,9	15,54	15,66	0,01

D₄: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.25

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₅). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	4,0	37,4	37,50	0,10
100	8,2	36,3	36,86	0,31
150	12,3	36,0	36,35	0,16
200	16,6	35,6	35,85	0,09
250	20,8	35,2	35,40	0,04
300	25,2	34,8	34,90	0,02
350	29,5	34,7	34,51	0,04
400	33,8	34,4	34,05	0,09
450	38,3	33,4	33,60	0,04
500	42,9	32,9	33,10	0,06
550	47,5	32,7	32,72	0,00
600	52,1	32,4	32,30	0,01
650	56,8	32,0	31,90	0,01
700	61,5	31,8	31,50	0,09
750	66,3	31,1	31,10	0,00
800	71,2	30,8	30,70	0,01
850	76,1	30,8	30,40	0,18
900	81,0	30,2	29,97	0,06
950	86,1	29,6	29,61	0,00
1000	91,3	29,1	29,20	0,01
1050	96,5	28,9	28,90	0,00
1100	101,7	28,6	28,58	0,00
1150	107,0	28,3	28,26	0,00
1200	112,4	27,8	27,90	0,01
1250	117,9	27,4	27,60	0,04

D₅: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 30 °C.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.26

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₆). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	4,1	37,60	37,15	0,20
100	8,3	35,95	36,50	0,30
150	12,6	35,30	35,85	0,30
200	16,9	35,20	35,50	0,09
250	21,2	34,90	35,00	0,01
300	25,5	34,50	34,60	0,01
350	29,9	34,30	34,25	0,00
400	34,3	34,20	33,90	0,09
450	38,7	33,70	33,50	0,04
500	43,2	33,20	33,05	0,02
550	47,8	32,61	32,67	0,00
600	52,5	32,15	32,30	0,02
650	57,2	31,92	31,96	0,00
700	61,9	31,80	31,63	0,03
750	66,7	31,50	31,40	0,01
800	71,4	31,30	31,00	0,09
850	76,3	31,00	30,74	0,07
900	81,2	30,60	30,45	0,02
950	86,1	30,30	30,20	0,01
1000	91,1	29,90	29,90	0,00
1050	96,2	29,50	29,60	0,01
1100	101,3	29,32	29,39	0,01
1150	106,5	29,10	29,10	0,00
1200	111,7	28,76	28,90	0,02
1250	117,0	28,50	28,70	0,04

D₆: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 30 °C, 20 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.27

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₇). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	6,8	20,72	20,43	0,05
100	13,6	20,22	20,22	0,00
150	20,5	19,83	20,01	0,03
200	27,5	19,59	19,80	0,04
250	34,5	19,46	19,60	0,02
300	41,6	19,32	19,41	0,01
350	48,8	19,23	19,22	0,00
400	56,0	19,05	19,04	0,00
450	63,2	18,92	18,86	0,00
500	70,5	18,75	18,69	0,00
550	77,9	18,58	18,52	0,00
600	85,4	18,41	18,36	0,00
650	92,9	18,29	18,20	0,01
700	100,5	18,09	18,05	0,00
750	108,1	17,93	17,90	0,00
800	115,8	17,85	17,75	0,01
850	123,6	17,62	17,61	0,00
900	131,4	17,44	17,48	0,00
950	139,4	17,25	17,34	0,01
1000	147,4	17,18	17,21	0,00
1050	155,4	17,07	17,09	0,00
1100	163,5	17,00	16,97	0,00
1150	171,6	16,83	16,85	0,00
1200	179,8	16,73	16,74	0,00
1250	188,1	16,63	16,63	0,00

D₇: condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C, 10 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.28

Modelización del perfil de flujo de permeado (D_8). Membrana AK (OI).

V_{permeado} , mL	t, min	J_p experimental, L/hm ²	J_p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E_c
0	0	-	-	-
50	7,5	20,45	20,27	0,03
100	15,1	20,14	20,09	0,00
150	22,8	19,88	19,40	0,23
200	30,7	19,50	19,25	0,06
250	38,7	19,22	19,10	0,01
300	46,7	19,06	18,96	0,01
350	54,8	19,06	18,82	0,06
400	63,0	18,59	18,68	0,01
450	71,4	18,45	18,55	0,01
500	79,7	18,37	18,42	0,00
550	88,1	18,26	18,30	0,00
600	96,6	18,08	18,18	0,01
650	105,1	17,98	18,06	0,01
700	113,7	17,87	17,95	0,01
750	122,3	17,77	17,84	0,00
800	131,0	17,70	17,73	0,00
850	139,7	17,67	17,63	0,00
900	148,5	17,47	17,54	0,01
950	157,3	17,43	17,44	0,00
1000	166,1	17,33	17,35	0,00
1050	175,0	17,24	17,27	0,00
1100	184,0	17,14	17,18	0,00
1150	193,0	17,08	17,10	0,00
1200	202,0	17,01	17,03	0,00
1250	211,0	16,95	16,95	0,00
1300	220,1	16,92	16,88	0,00
1350	229,2	16,86	16,81	0,00
1400	238,3	16,80	16,75	0,00
1450	247,5	16,74	16,69	0,00
1500	256,7	16,67	16,62	0,00

D_8 : condiciones de operación 5,09 m/s, 8 bar, 15 °C, 20 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

Tablas 4.V.29

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₉). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
0	0	-	-	-
50	7,2	20,8	20,72	0,01
100	14,5	20,5	20,30	0,04
150	21,9	20,5	20,20	0,07
200	29,3	20,3	19,89	0,15
250	36,7	20,1	19,79	0,09
300	44,2	20,0	19,70	0,09
350	51,8	19,9	19,61	0,09
400	59,3	19,8	19,52	0,07
450	67,0	19,7	19,43	0,07
500	74,7	19,4	19,35	0,01
550	82,5	19,3	19,26	0,00
600	90,3	19,2	19,18	0,00
650	98,1	19,1	19,09	0,00
700	106,0	19,0	19,01	0,00
750	114,0	18,9	18,93	0,00
800	121,9	18,9	18,85	0,00
850	129,9	18,8	18,78	0,00
900	138,0	18,6	18,70	0,01
950	146,1	18,5	18,62	0,01
1000	154,2	18,4	18,55	0,03
1050	162,4	18,3	18,48	0,03
1100	170,7	18,2	18,41	0,04
1150	178,9	18,2	18,34	0,02
1200	187,2	18,1	18,27	0,01
1250	195,5	18,1	18,20	0,02
1300	203,8	18,0	18,13	0,01

Tablas 4.V.29 (continuación)

Modelización del perfil de flujo de permeado (D₉). Membrana AK (OI).

V _{permeado} , mL	t, min	J _p experimental, L/hm ²	J _p modelizado, L/hm ²	Error cuadrático, E _c
1350	212,1	18,0	18,07	0,01
1400	220,5	18,0	18,01	0,00
1450	228,9	17,9	17,95	0,00
1500	237,2	17,9	17,89	0,00
1550	245,6	17,9	17,83	0,00
1600	254,1	17,8	17,77	0,00
1650	262,5	17,8	17,71	0,00
1700	271,0	17,7	17,66	0,00
1750	279,5	17,6	17,60	0,00
1800	288,0	17,6	17,55	0,00
1850	296,5	17,6	17,50	0,01
1900	305,1	17,5	17,44	0,00
1950	313,7	17,4	17,39	0,00
2000	322,3	17,41	17,34	0,00

D₉: condiciones de operación 5,09 m/s, 25 bar, 15 °C, 30 % recirc. permeado.

$$E_c = (J_p \text{ experimental} - J_p \text{ modelizado})^2$$

4.V.3.5. Ajuste de los datos experimentales al modelo de flujo crítico: membrana AK (OI)

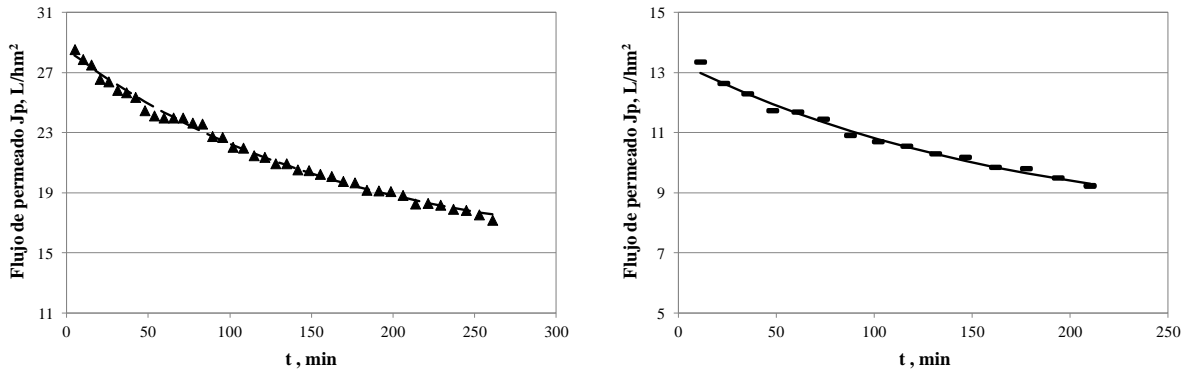


Fig. 4.V.37. Modelización del perfil de flujo de permeado, 22 °C, 2,55 m/s, 8 bar: ▲ = experimental D₁, --- = modelización; 5 bar: - = experimental D₂, — = modelización. Membrana AK (OI).

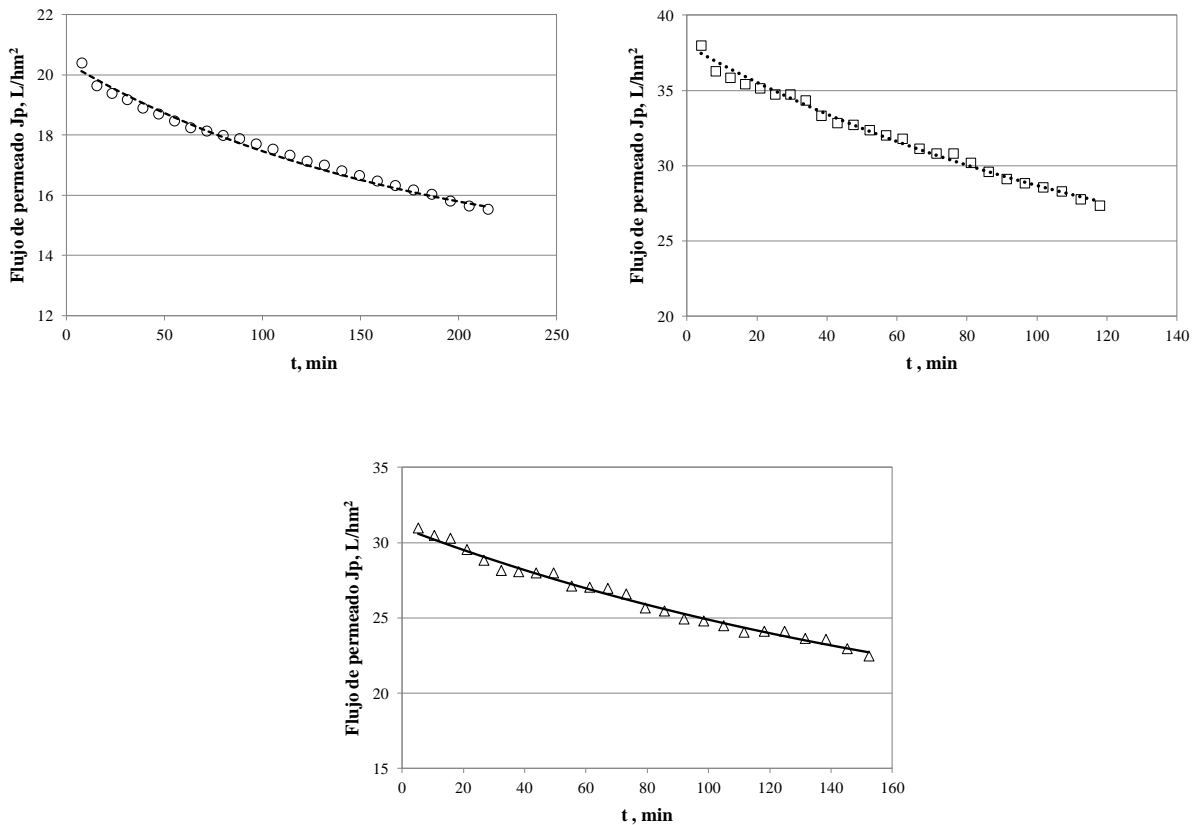


Fig. 4.V.38. Modelización del perfil de flujo de permeado, 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C: o = experimental D₃, --- = modelización; 22 °C: Δ = experimental D₄, — = modelización; 30 °C: □ = experimental D₅, ••• = modelización. Membrana AK (OI).

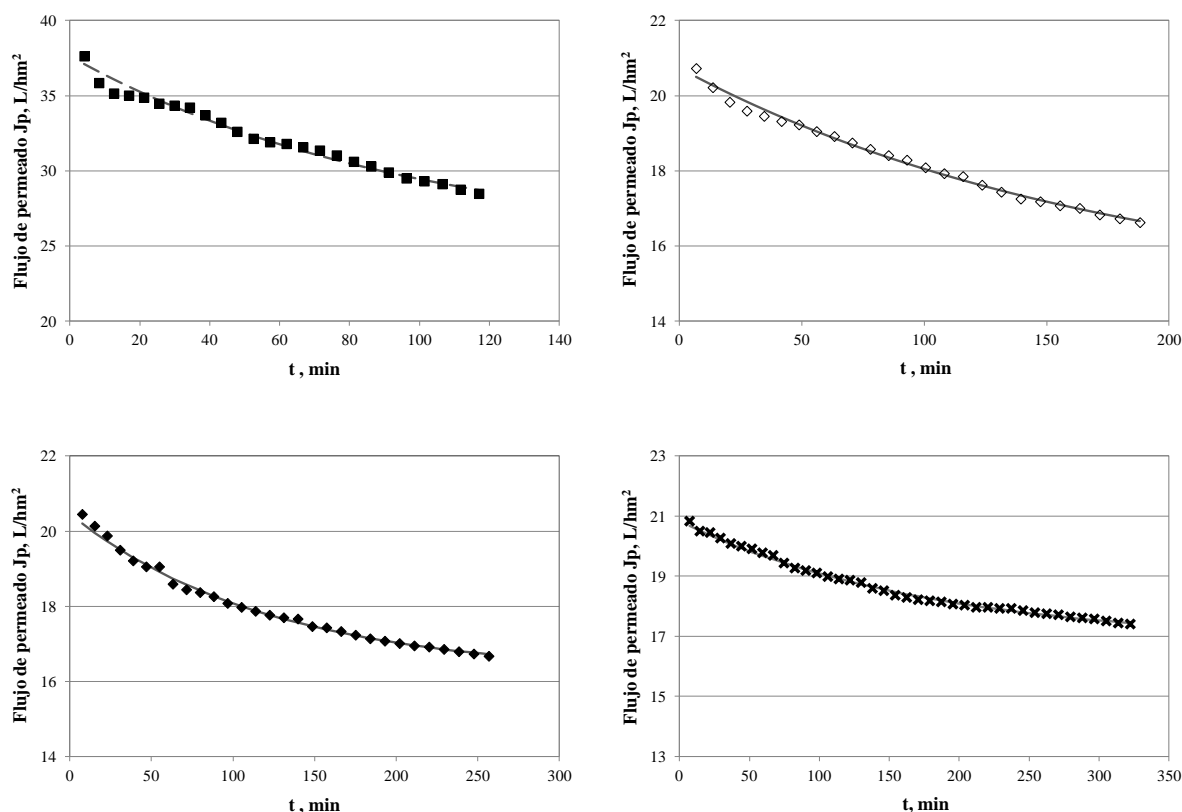


Fig. 4.V.39. Modelización del perfil de flujo de permeado, 8 bar, 5,09 m/s, 30 °C, 20% recirc. permeado: ■ = experimental D_6 , — — = modelización; 15 °C, 10% recirc. permeado: ◇ = experimental D_7 , — = modelización; 20% recirc. permeado: ◆ = experimental D_8 , — = modelización. 30% recirc. permeado: x = experimental D_9 , — = modelización. Membrana AK (OI).

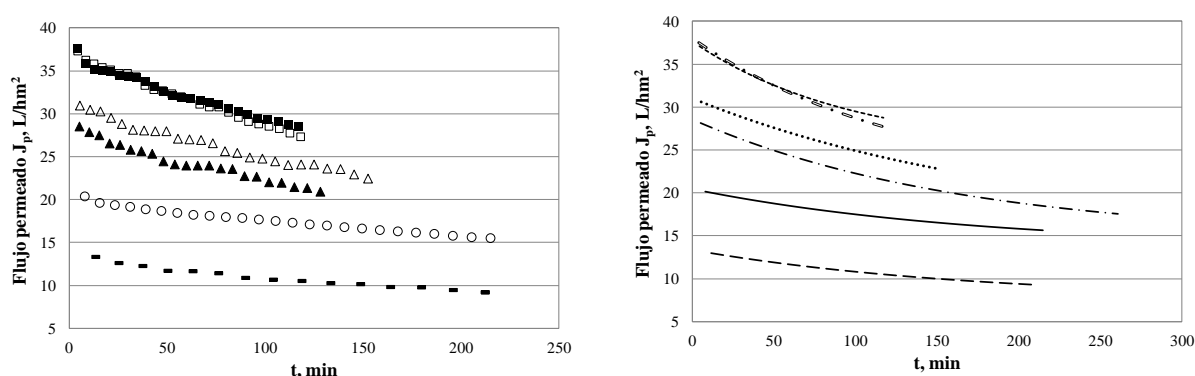


Fig. 4.V.40. Influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado (panel izquierdo), ▲ = 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s (D_1); ▾ = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s (D_2); ○ = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_3); △ = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_4); □ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_5); ■ = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s, 20% recirc. permeado (D_6). Modelización (panel derecho) de la influencia de las condiciones de operación en los perfiles de flujo de permeado, - - - = 22 °C, 8 bar, 2,55 m/s (D_1); — — = 22 °C, 5 bar, 2,55 m/s (D_2); — = 15 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_3); ••• = 22 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_4); = = = 30 °C, 8 bar, 5,09 m/s (D_5); — — — = 30 °C, 25 bar, 5,09 m/s, 20 % recirc. permeado (D_6). Membrana AK (OI).

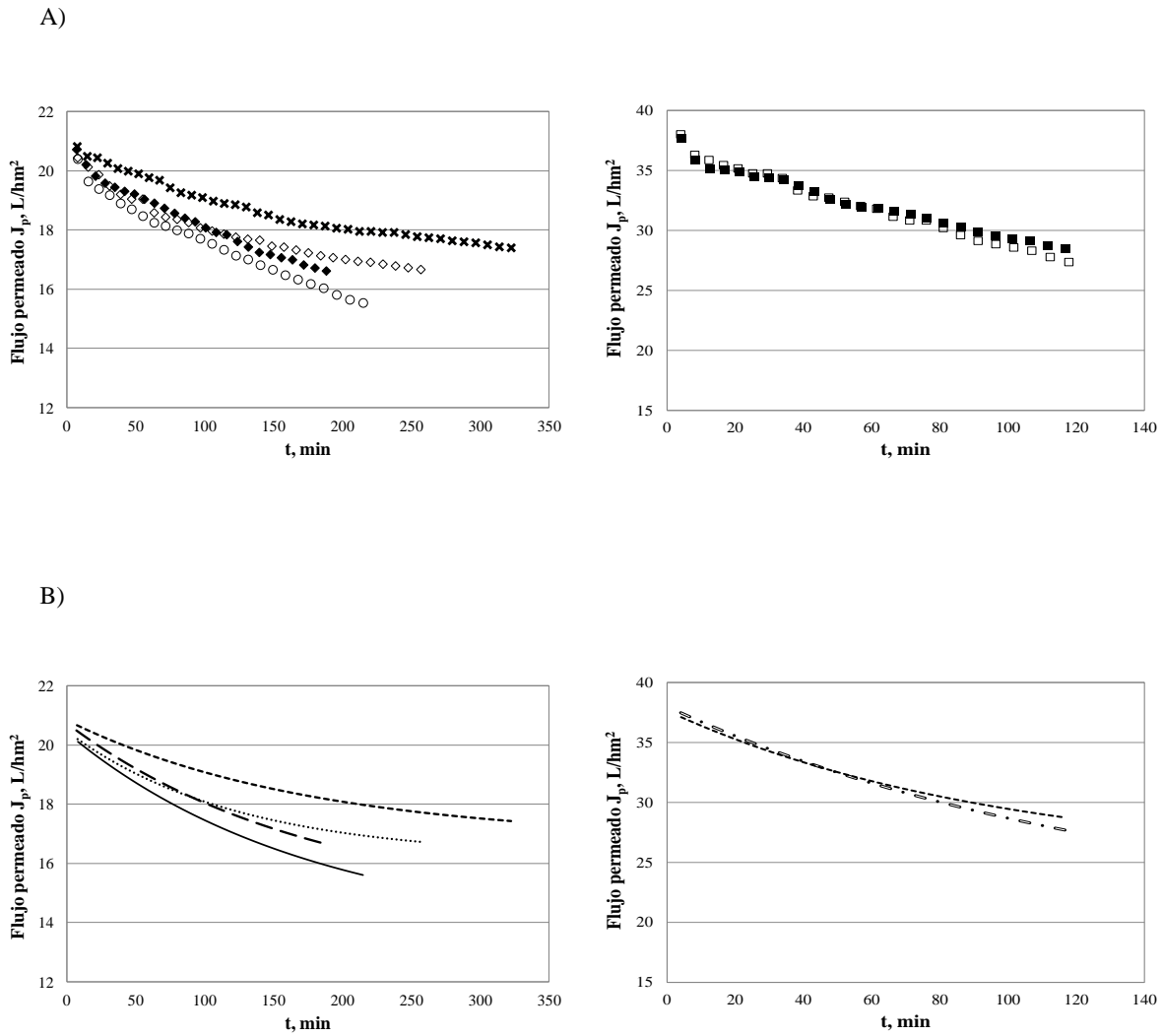


Fig. 4.V.41. Influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado, 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C (panel A izq.): o = sin recirculación de permeado (D_3); \blacklozenge = 10% recirc. permeado (D_7); \diamond = 20% recirc. permeado (D_8); \times = 30% recirc. permeado (D_9). 30 °C (panel A derecho): \square = sin recirculación de permeado (D_5); \blacksquare = 20% recirc. permeado (D_6). Modelización de la influencia de la fracción de recirculación de permeado en los perfiles de flujo de permeado, 8 bar, 5,09 m/s, 15 °C (panel B izquierdo): — = sin recirculación de permeado (D_3); — — = 10% recirc. permeado (D_7); $\bullet\bullet$ = 20% recirc. permeado (D_8); - - = 30% recirc. permeado (D_9); 30 °C (panel B derecho): === = sin recirculación de permeado (D_5); — — — = 20% recirc. permeado (D_6). Membrana AK (OI).

4.V.3.5. *Discusión de los resultados*

En la **Tabla 4.V.30** se pueden consultar los valores de los parámetros de ajuste del modelo de flujo crítico (ec. 4.V.6) - índice de fouling b (s^{-1}) y flujo de permeado crítico $J_{p,c}$ ($L/m^2 h$) - para cada perfil temporal de flujo de permeado relativo a los experimentos (D_c) en las condiciones de operación - presión operativa (15 - 35 bar para la membrana SC, 5 - 8 bar para la membrana AK), velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a 3 L/min - 6 L/min de caudal de entrada y $N_{Reynolds}$ $1,3 \cdot 10^4$ - $2,6 \cdot 10^4$), temperatura (15 - 30 °C) y fracción de recirculación de permeado (0 - 30%) - ensayadas para cada membrana de OI (SC y AK), respectivamente.

Debemos saber que, en general y como se ha mencionado al inicio del presente apartado 4.V.3. *Ajuste de los perfiles de flujo de permeado al modelo del flujo crítico*, para membranas de menor resistencia hidráulica, como el caso de la membrana de bajas presiones (AK), la resistencia adicional a la permeación a través de la misma causada por el fouling tiene consecuentemente un impacto relativo mayor en el flujo de permeado.

Estudiando el efecto de la presión de operación (15 - 35 bar, ensayos D_1 - D_3 , **Fig. 4.V.32**) en el comportamiento de la membrana compuesta (TFC) de polisulfona sobre poliamida (SC), advertimos que a la mayor presión ensayada (35 bar) el índice de fouling es el máximo en el rango de presiones analizado (**Tabla 4.V.30**). Además, el flujo crítico ($J_{p,c}$) no llega a estabilizarse en estado estacionario ($J_{p,ss}$), y la membrana continúa colmatándose rápidamente (**Fig. 4.V.32**), superando en poco tiempo de operación el 20 % de pérdida de flujo de permeado que los fabricantes señalan como máximo antes de parar el sistema para llevar a cabo el protocolo de limpieza para evitar la aparición de fouling irreversible. Como se ha explicado ya, estos resultados se fundamentan en el incremento del transporte compulsivo de solutos (“foulants”) hacia la capa activa de la membrana a mayor presión debido a la mayor fuerza de arrastre (“drag force”) del flujo de permeado (Ochando-Pulido *et al.*, 2012). Además, a mayor presión de operación aumenta la compactación de la resistencia de fouling.

Se observa un decremento del 61,4 % del índice de fouling de la membrana (SC) al disminuir la presión a 25 bar (**Fig. 4.V.37**), alcanzándose ahora sí un flujo crítico en el estado estacionario del orden de 15,6 ($L/m^2 h$) (**Tabla 4.V.30 y Fig. 4.V.37**). Existirá en estas condiciones de presión, que nos marca el flujo de solvente y partículas a través la membrana, un mayor equilibrio entre la repulsión de la bicapa eléctrica (membrana-coloides) y la fuerza hidrodinámica (fuerza de arrastre de permeación) que resulta del transporte convectivo de solutos hacia la capa activa, resultando en menor fouling (Field y Pearce, 2011). Por otro lado, a la menor presión ensayada (15 bar) se advierte un repunte del índice de fouling (**Tabla 4.V.30 y Fig. 4.V.32**). En este caso la fuerza hidrodinámica impulsora neta (presión operativa neta, 15

bar) es menor y por ende la fuerza de permeación a través de la membrana, favoreciéndose la concentración de partículas en la capa activa de la misma y por tanto la menor fuerza de permeación a esta presión favorece la deposición de partículas sobre la estructura rugosa e irregular de la capa activa de ésta (**Fig. 4.V.32**).

En cuanto a la membrana asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), un aumento de la presión de operación (5 - 8 bar, ensayos D_1 vs. D_2 , **Fig. 4.V.37**) da lugar a un incremento del 48,3 % del flujo de permeado crítico ($J_{p,c}$), es decir en estado estacionario ($J_{p,ss}$), si bien se obtiene un índice de fouling un 3% superior (ver **Tabla 4.V.30**).

Un incremento de la velocidad tangencial sobre la membrana (2,55 - 5,09 m/s, que corresponden a una turbulencia del orden de $N_{\text{Reynolds}} 1,3 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$) deriva en una disminución del índice de fouling para ambas membranas (ver **Tabla 4.V.30**, ensayos D_2 vs. D_5 y D_1 vs. D_3 , **Fig. 4.V.32** vs. **Fig. 4.V.33** y **Fig. 4.V.37** vs. **Fig. 4.V.38**, membranas SC y AK respectivamente), del orden de 53,5 % en el caso de la membrana compuesta (TFC, SC) y del 10 % para la asimétrica de bajas presiones/alta producción (AK). Asimismo, una mayor turbulencia sobre ambas membranas en base al incremento de la velocidad tangencial conlleva una mejora del 23,5 % y del 9,3 % del flujo de permeado crítico en estado estacionario ($J_{p,c} \equiv J_{p,ss}$). El incremento de turbulencia posibilita un mayor arrastre de los solutos desde la capa activa de la membrana hacia el influente.

Se advierte, sin embargo, menor reducción del índice de fouling así como un menor incremento del flujo de permeado en estado estacionario ($J_{p,c} \equiv J_{p,ss}$) con el incremento de la turbulencia en el caso de la membrana AK, al presentar una morfología más irregular en su capa activa. Esto dificulta el efecto cizalla y de arrastre de solutos en las regiones “valle” de su estructura rugosa de “valles y colinas”, “valles” donde además el flujo localizado es mayor y por tanto el transporte de solutos, siendo zonas de por sí más tendientes si cabe a la formación de fouling.

Analizamos a continuación la relación de la temperatura (15 - 30 °C, **Fig. 4.V.33**; **Fig. 4.V.38**, ensayos D_4 - D_6 membrana SC y ensayos D_3 - D_5 membrana AK respectivamente) con el fouling de la membrana-perfil de permeado. Para la membrana compuesta (TFC, SC) observamos que un aumento de la temperatura de operación (de 22 a 30 °C) conlleva un incremento del flujo de permeado crítico estacionario - del orden del 32,4 % - junto con una disminución del índice de fouling - del orden del 15,2 % - debido al menor tamaño medio que presentan las partículas (d_p) al incrementarse la temperatura (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009; Ochando-Pulido *et al.*, 2011), que como se ha señalado en previas ocasiones, favorece la difusión de los solutos a través de la membrana y un aumento de la porosidad (ϵ) de los depósitos (ver **Tabla 4.V.30** y **Fig. 33**).

Por otro lado, se constata una disminución de índice de fouling - del orden del 20,3 % - a la menor temperatura (15 °C) (ver **Tabla 4.V.30** y **Fig. 4.V.33**) respecto a 22 °C, puesto que el incremento del tamaño de las partículas (d_p) a menor temperatura favorece un mejor arrastre de las mismas por la turbulencia de la velocidad tangencial sobre la membrana y evita mecanismos de bloqueo parcial de defectos de superficie o poros.

Una respuesta análoga a ésta última es la que se observa para la membrana asimétrica de bajas presiones/alta productividad (AK), en todo el rango de temperaturas (15 - 30 °C), ya que se advierte un incremento del flujo de permeado crítico estacionario del 17,3 % y del 34,9 % al aumentar la temperatura de operación desde 15 a 22 °C y de 22 a 30 °C, pero a costa de un índice de fouling un 3,3 % y un 25 % superior, respectivamente (ver **Fig. 4.V.38**). En este caso, los fenómenos de bloqueo parcial o intermedio de defectos de superficie (ver apartado 4.V.2.4. *Discusión de los resultados de ajuste a las leyes de bloqueo*) al aumentar la temperatura son patentes al encontrarse las partículas en un rango de tamaño próximo al de los defectos de superficie o poros ($0,1 < d_p/D_p < 10$) (Stoller, 2009 y 2011), incrementándose la probabilidad de que los solutos de tamaño similar a dichos defectos de superficie o poros generen bloqueos parciales a la entrada de los mismos (Hong y Elimelech, 1997; Jin *et al.*, 2009; Ochando-Pulido *et al.*, 2011).

Finalmente, examinamos el impacto de la recirculación del permeado (0 - 30 %) en el índice fouling y flujo permeado crítico de ambas membranas (ver **Tabla 4.V.30** y **Fig. 4.V.34**, y **Fig. 4.V.39**, ensayos D₄ y D₈-D₁₀ membrana SC, ensayos D₄ y D₇-D₉ membrana AK a 15 °C, respectivamente). El aumento de la ratio de recirculación de permeado tiene un claro impacto positivo en el índice de fouling en ambas membranas, incrementando a la misma vez el valor del flujo de permeado crítico-estacionario (**Fig. 4.V.34**, y **Fig. 4.V.39**). Como se ha apuntado en varias ocasiones previamente, la reducción del índice de fouling de la membrana se debe a la disminución del número de partículas del influente cuando se recircula parte del permeado, lo que conlleva asimismo una menor viscosidad de la alimentación, factor que posibilita también un mejor arrastre por la turbulencia de la velocidad tangencial (Ochando-Pulido *et al.*, 2011).

Para un ratio creciente de recirculación del permeado del 10 al 30% la disminución del índice de fouling es, para la membrana SC, del 25,4 %, 34,1 % y 12,9 %, mientras que del orden de 4,6 %, 3,6 % y 43,5 % para la membrana AK, y el incremento del flujo de permeado crítico-estacionario es del 3,7 %, 1,8 % y 2,3 % para la membrana SC y del 4,9 %, 12,9 % y 3,6 % para la membrana AK, respectivamente (ver **Tabla 4.V.30**). Se observa, por tanto, que una ratio de recirculación del permeado del 30 % en el caso de la membrana asimétrica de alta productividad

(AK) posibilita la reducción del índice de fouling más patente, así como para esta membrana (AK) ya con un 20 % de recirculación del permeado el flujo crítico aumenta un 17,8 %. En el caso de la membrana SC, una recirculación del 20% reduce altamente el índice de fouling (59,5 %).

Un comportamiento análogo se observa al incrementar la ratio de recirculación de permeado (0 - 20 %) en los ensayos a mayor temperatura (30 °C) con ambas membranas. En este caso, la reducción del índice de fouling es, para la membrana SC, del 61,2 %, mientras que del orden de 29,4 % para la membrana AK, y el incremento del flujo crítico-estacionario es del 20,3 % para la membrana SC y del 18,9 % para la membrana AK, respectivamente (ver **Tabla 4.V.30**).

Tabla 4.V.30

Índices de fouling (b) y flujo de permeado crítico (J_c) para los ensayos de OI.

Tipo membr.	Ensayo, D_c	Condiciones de operación	Recirc. permeado, %	Índice fouling (b), s^{-1}	J_c , $L/m^2 h$	R^2
SC	D ₁	22 °C, 35 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$4,4 \cdot 10^{-4}$	23,7	0,985
	D ₂	22 °C, 25 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$1,7 \cdot 10^{-4}$	15,6	0,989
	D ₃	22 °C, 15 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$2,9 \cdot 10^{-4}$	12,4	0,994
	D ₄	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$6,3 \cdot 10^{-5}$	16,4	0,998
	D ₅	22 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$7,9 \cdot 10^{-5}$	20,4	0,989
	D ₆	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$6,7 \cdot 10^{-5}$	30,2	0,994
	D ₇	30 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	$2,6 \cdot 10^{-5}$	37,9	0,991
	D ₈	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	10	$4,7 \cdot 10^{-5}$	17,0	0,992
	D ₉	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	20	$3,1 \cdot 10^{-5}$	17,3	0,996
	D ₁₀	15 °C, 25 bar, 5,09 m/s	30	$2,7 \cdot 10^{-5}$	17,7	0,998
AK	D ₁	22 °C, 8 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$1,0 \cdot 10^{-4}$	14,7	0,986
	D ₂	22 °C, 5 bar, 2,55 m/s	s.r.p.	$9,7 \cdot 10^{-5}$	7,6	0,997
	D ₃	22 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$9,0 \cdot 10^{-5}$	16,2	0,988
	D ₄	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$8,7 \cdot 10^{-5}$	13,4	0,996
	D ₅	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	s.r.p.	$1,7 \cdot 10^{-4}$	20,2	0,986
	D ₆	30 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	$1,2 \cdot 10^{-4}$	24,9	0,987
	D ₇	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	10	$8,3 \cdot 10^{-5}$	14,1	0,997
	D ₈	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	20	$8,0 \cdot 10^{-5}$	16,2	0,996
	D ₉	15 °C, 8 bar, 5,09 m/s	30	$4,6 \cdot 10^{-5}$	16,8	0,992

Referencias

Aimar, P., 2003. Recent progress in understanding particle fouling of filtration membranes. Fifth International Membrane Science & Technology Conference, Sydney, Australia.

Blankert, B., Betlem, B.H.L., Roffel, B., 2006. Dynamic optimization of a dead-end filtration trajectory: blocking filtration laws. *J. Membr. Sci.* 285, 90-95.

Bartels, C., Franks, R., Rybar, S., Schierach, M., Wilf, M., 2005. The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes. *Desalination* 184, 185-195.

Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Abogrean, E.M., Galjaard, G., Schippers, J.C., 1998. Monitoring particulate fouling in membrane systems. *Desalination* 118, 131-142.

Chen, V., Fane, A.G., Maedani, S., Wenten, I.G., 1997. Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation. *J. Membr. Sci.* 125, 109-122.

Cheryan, M., Alvarez, J.R., 1995. Food and beverage industry applications, in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology - Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration*, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA.

Choi, H., Zhang, K., Dionysiou, D. D., Oerther, D. B., Sorial, G. A., 2005. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 45, 68-78.

Conway, 1981. *Ionic hydration in chemistry and biophysics*, Elsevier, New York.

Dal-Cin, M.M., Striez, C.N., Tweddle, T.A., Capes, C.E., McLellan, F., Buisson, H., 1995. Effect of adsorptive fouling on membrane performance: Case study with a pulp mill effluent. *Desalination* 101, 155-167.

De la Casa, E. J., Guadix, A., Ibáñez, R., Guadix, E. M., 2007. Influence of pH and salt concentration on the cross-flow microfiltration of BSA through a ceramic membrane. *Biochem. Eng. J.* 33, 110-115.

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A., Hong, S., 1997. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 127, 101-109.

Field, R.W., Pearce, G. K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38-44.

Gonsalves, V.E., 1950. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 69, 873.

Grace, H.P., 1956. Structure and performance of filter media. II. Performance of filter media in liquid service. *AIChE J.* 2, 316.

Gwon, E., Yu, M., Oh, H., Ylee, Y., 2003. Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater. *Water Res.* 37, 2989-2997.

Hermans, P.H., Bredee, H.L., 1936. Principles of the mathematical treatment of constant pressure filtration. *J. Soc. Chem. Ind.* 55, 1-11.

Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids. *Trans. I. Chem Eng.* 60, 183-187.

Hoek, E.M.V., Elimelech, M., 2003. Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes. *Environmental Science & Technology* 37, 5581-5588.

Hoek, E. M., Kim, A. S., Elimelech, M., 2003. Influence of crossflow membrane filter geometry on colloidal fouling of reverse osmosis membranes. *Environ. Sci. Technol.* 17, 5581-5588.

Hong, S.K., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 132, 159-181.

Huang, H., Young, T.A., Jacangelo, J.G., 2008. Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology. *Environ. Sci. Technol.* 42, 714-720.

Hwang, K-J., Lin, T-T., Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow micro-filtration., *J. Memb. Sci.* 199, 2002, pp. 41-52.

Iritani, E., Katagiri, N., Sugiyama, Y., Yagishita, K., 2007. Analysis of flux decline behaviors in filtration of very dilute suspensions. *AIChE J.* 53, 2275.

Jin, X., Jawor, A., Kim, S., Hoek, E., 2009. Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes. *Desalination* 239, 346-359.

Jönsson, A.S., 1993. Influence of shear rate on the flux during ultrafiltration of colloidal substances. *J. Membr. Sci.* 79, 93-99.

Ko, M.K., Pellegrino, J.J., 1992. Determination of osmotic pressure and fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 74, 141-157.

Madaeni, S.S., Samieirad, S., 2010. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater. *Desalination* 257, 80-86.

Madireddi, K., Babcock, R.B., Levine, B., Kim, J.H., Stestrom, M.K., 1999. An unsteady-state model to predict concentration polarization in commercial spiral wound membranes. *J. Memb. Sci.* 157, 13-34.

Metsämuuronen, S., Howell, J., Nyström, M., 2002. Critical flux in UF of myoglobin and baker's yeast. *J. Membr. Sci.*, 196, 13-25.

Mi, B., Eaton, C.L., Kim, J.H., Colvin, C.K., Lozier, J.C., Marinas, B.J., 2004. Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity. *Water Res.* 38, 3821.

Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M., Saadabadi, M., 2003. Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. *Desalination* 157, 369.

Montgomery, D.C. Peck, A.E. Vining, G.G., 2006. Introduction to linear regression analysis, fourth ed., N.J., Wiley-Interscience.

Murthy, Z.V.P., Gupta, S.K., 1997. Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model. *Desalination* 109, 39-49.

Stoller, M., Ochando-Pulido, J.M., 2012. Going from a critical flux concept to a threshold flux concept on membrane processes treating olive mill wastewater streams. *Procedia Engineering*, 44, 607 - 608.

Lee, K. P., Arnot, T. C., Mattia, D., 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - Development to date and future potential. *J. Membr. Sci.* 370, 1-22.

Li, D., Wang, H., 2010. Recent developments in reverse osmosis desalination membranes. *J. Mater. Chem.* 20, 4551-4566.

Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A., 2011. The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes. *Desalination* 286, 145-154.

Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Hodaifa, G., Martinez-Ferez, A., 2012. Impacts of operating conditions on reverse osmosis performance of pretreated olive mill wastewater. *Water Research* 46, 4621-4632.

Ognier, S., Wisniewski, C., Grasmick, A., 2002. Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension. *J. Membr. Sci.* 209, 27-37.

Owen, G., Bandi, M., Howell, J.A., Churchouse, S.J., 1995. Economic assessment of membrane processes for water and wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 102, 77-91.

Pasmore, M., Todd, P., Smith, S., Baker, D., Silverstein, J., Coons, D., Bowman, C.N., 2001. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling. *J. Membr. Sci.* 194, 15-32.

Purkait, M.K., Bhattacharya, P.K., De, S., 2005. Membrane filtration of leather plant effluent: flux decline mechanism. *J. Membr. Sci.* 258, 85.

Ridgway, H.F., Safarik, J., 1991. Biofouling of reverse osmosis membranes, in: H.C. Flemming, G.G. Geesey (Eds.), *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, Springer, Berlin.

Riggs, J. G., 1988. *An Introduction to Numerical Methods for Chemical Engineers*, Texas Technological University Press, Texas.

Sioutopoulos, D.C., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2010. Relation between fouling characteristics of RO and UF membranes in experiments with colloidal organic and inorganic species. *Desalination* 240, 62-82.

Stoller, M., 2009. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination* 240, 209-217.

Stoller, M., Bravi, M., 2010. Critical flux analyses on differently pretreated olive vegetation waste water streams: some case studies. *Desalination* 250, 578–582.

Stoller, M., 2011. Effective fouling inhibition by critical flux based optimization methods on a NF membrane module for olive mill wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 168, 1140-1148.

Suarez, J.A., Veza, J.M., 2000. Dead-end microfiltration as advanced treatment for wastewater. *Desalination* 127, 47.

Tracey, E. M., Davis, R. H., 1994. Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 167, 104-116.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.* 206, 519-531.

Van Wagener, E. M., Saglea, A. C., Sharmab, M. M. Benny, Freeman, D., 2009. Effect of crossflow testing conditions, including feed pH and continuous feed filtration,

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

Vincent Vela, M. C., Cuartas-Urbe, B., Álvarez Blanco, S., Lora García, J., 2011. Analysis of fouling resistances under dynamic membrane filtration. *Chem. Eng. and Processing* 50, 404-408.

Wang, F., Tarabara, V. V., 2007. Coupled effects of colloidal deposition and salt concentration polarization on reverse osmosis membrane performance. *J. Membr. Sci.* 293, 111-123.

Wang, F., Tarabara, V.V., 2008. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *J. Colloid Interf. Sci.* 328, 464-469.

Winfield, B., 1979. A study of the factors affecting the rate of fouling of reverse osmosis membranes treating secondary sewage effluents. *Water Res.* 13, 565-569.

Yuan, W., Kocic, A., Zydney, A. L., 2002. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. *J. Membr. Sci.* 198, 51-62.



ESTUDIO DE PRETRATAMIENTOS ALTERNATIVOS
PARA FILTRACIÓN POR MEMBRANAS EN SERIE:
FLOCULACIÓN pH-T Y FOTOCATÁLISIS

5.I. Tratamiento en discontinuo por membranas en serie: método

5.I.1. Introducción

Se procedió a la evaluación de un tratamiento alternativo para el agua residual oleícola, basado en un proceso en discontinuo consistente en tres operaciones con membranas en serie: ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Se comparó el tratamiento para el agua residual del lavado del aceite (agua residual a la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) de manera individual (la denominaremos “feedstock 1”, FS₁), con el tratamiento de la mezcla 1:1 v/v de ambas agua residual del lavado del aceite (OVW-2) y del lavado de las aceitunas (OWW-2) (mezcla denominada en inglés “olive mill wastewater” OMW-2, que denominamos como “feedstock 2, FS₂).

Previamente a dicho proceso en serie por membranas en discontinuo, se sometió al agua residual oleícola de partida a dos pretratamientos distintos: (i) floculación pH-temperatura (T) y (ii) fotocatalisis con catalizador de dióxido de titanio activado bajo luz ultravioleta (UV/ TiO₂).

Se compararon y evaluaron experimentalmente los efectos de dichos pretratamientos en los parámetros de calidad del agua y su impacto en el flujo sostenible (J_{th} , L/hm²) así como en el rechazo de solutos (materia orgánica e inorgánica, R_{DQO} y R_{EC}, respectivamente) y factor de recuperación (Y, %) de las distintas membranas. Finalmente, se comprobó el cumplimiento de los estándares para la descarga del efluente final en las redes municipales de alcantarillado de Italia y España.

5.I.2. Métodos analíticos

Se llevaron a cabo análisis de concentración de sólidos en suspensión totales (Tss), fenoles totales (TPh), así como demanda química de oxígeno (DQO), electroconductividad (EC) y pH de acuerdo con los métodos de análisis estándar (Greenberg *et al.*, 1992). La DQO fue medida por medio de un espectrofotómetro LASA 100 con cubetas de DQO LCK014 suministradas por Dr. Hach Lange. La EC fue medida mediante el conductivímetro portátil 8706R1 (Delta Ohm).

Finalmente, se realizaron análisis de la distribución del tamaño de partículas de la materia en suspensión y coloidal mediante un “nanosizer” (DLS, “dynamic light scattering” o dispersor de luz dinámica) de la marca Brookhaven, modelo Plus90.

Todos los métodos analíticos se aplicaron al menos en triplicado. Los reactivos utilizados fueron HNO₃ (70% p/p), NaOH (98% p/p), Na₂SO₃ (98% p/p), NH₄OH (30% p/p), HCl (37% p/p) y FeCl₃ (30% (p/p) de la casa Panreac, y TiO₂ P-25 en polvo nanométrico (70% p/p) suministrado por Degussa.

5.I.3. Descripción del pretratamiento y proceso por membranas en serie

5.I.3.1. Floculación pH-T

De manera previa a los experimentos, se hizo pasar el agua residual de partida a través de un filtro de tamaño de malla de 300 μm para eliminar los sólidos gruesos (restos de huesos, arena, piedras y pulpa, etc.). Se desarrollaron en primer lugar experimentos a escala laboratorio para encontrar las condiciones de pH y temperatura óptimos para el proceso de floculación. Se tomaron muestras de 200 mL del agua residual de partida y se vertieron en matraces de 0,5 L provistos con agitación magnética.

Se llevaron a cabo experimentos a distintos valores de pH desde 2 hasta 7, así como a diversas temperaturas (15, 22 y 50 °C). Se utilizaron HNO_3 (70% p/p) y NaOH (1N) para reducir o incrementar el pH de la alimentación, respectivamente. Para todos los experimentos se adoptó el mismo procedimiento: (i) un período corto inicial a alta velocidad de agitación (90 s, 1000 rpm) seguido de (ii) un período de agitación más lento durante un período de tiempo más prolongado (20 min, 320 rpm). El período inicial de fuerte mezcla (velocidad de agitación alta) promueve la dispersión homogénea del floculante así como las colisiones entre partículas, mientras que la etapa subsiguiente de mezcla débil (baja velocidad de agitación) asegura las condiciones ideales para el movimiento de los flóculos en suspensión, sin destruirlos.

Una vez completado el tiempo total de mezcla, se detiene la agitación y se deja reposar la muestra durante 24 h, tras las cuales se extrae del fondo del reactor el lodo formado, secándose (105 \pm 2 °C) para calcular la fracción de lodo formado y la fracción de agua clarificada (% v/v). Adicionalmente, se mide en el sobrenadante la reducción de sólidos en suspensión (Tss) alcanzada al final de cada experimento. Finalmente, se lleva la floculación pH-T a escala piloto en un reactor en discontinuo de 20 L provisto con un agitador de turbina, bajo las condiciones óptimas halladas en los experimentos a escala laboratorio, y se miden los valores de reducción de DQO, sólidos en suspensión totales (Tss) y fenoles totales (TPh) alcanzada al final de la floculación pH-T a escala piloto.

El sobrenadante, finalmente, se llevará directamente (FS_{1a} y FS_{2a}) al proceso en serie por membranas (UF + NF + OD) o previamente al proceso de fotocátalisis (FS_{1b} y FS_{2b}) con catalizador de dióxido de titanio activado bajo luz ultravioleta (UV/ TiO_2).

5.I.3.2. Fotocatálisis UV/ TiO_2

5.I.3.2.1. Descripción del tratamiento

La fotocátalisis con catalizador de dióxido de titanio activado bajo luz ultravioleta (UV/ TiO_2) es un proceso de oxidación avanzada (AOP) por el cual el semiconductor dióxido de titanio absorbe la luz ultravioleta (UV) y genera radicales hidroxilo (**Fig. 5.I.1**). En detalle, por acción de la luz UV, se generan electrones de la banda de valencia y huecos de la banda de

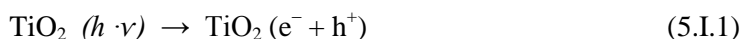
valencia del TiO₂. Los electrones de la banda de valencia son por tanto capaces de interactuar con el oxígeno molecular adsorbido en la superficie del semiconductor, generando radicales aniónicos superóxido (O₂^{•-}) mientras que los huecos de la banda de valencia interactúan con el agua produciendo radicales hidroxilo (OH[•]) (Crittenden *et al.*, 2005).

Los compuestos orgánicos pueden sufrir por tanto degradación oxidativa a través de su reacción con los radicales hidroxilo y superóxido así como con los huecos de la banda de valencia, e incluso ruptura reductiva a través de reacciones con los electrones. Las ventajas clave de este proceso descansan en el hecho de que puede ser operado en condiciones de temperatura ambiente, que no existen limitaciones de transferencia de masa cuando se utilizan fotocatalizadores en forma de nanopartículas y que su explotación bajo la luz solar en vez de la iluminación eléctrica es viable a través de catalizadores de titanio dopado (Chen *et al.*, 2007), lo cual es muy interesante teniendo en cuenta esta fuente de luz solar gratuita disponible en los países de la Cuenca Mediterránea, donde el aceite de oliva se produce mayoritariamente.

Además, el TiO₂ no es tóxico, posee una alta estabilidad química y sus huecos energéticos fotogenerados son capaces de oxidar una amplia gama de solutos orgánicos en compuestos inofensivos y no biotóxicos como son materia mineral, CO₂ y H₂O (Chatterjee y Dasgupta, 2005). Teniendo en cuenta que la ratio superficie/volumen de las nanopartículas de titanio es muy alta, este catalizador en polvo parece muy adecuado para la reducción eficiente de los altos niveles de carga orgánica (DQO) presentes en las aguas residuales de la industria oleícola. Esta serie de características presentan el proceso fotocatalítico TiO₂/UV como un AOP potencial desde el punto de vista técnico y económico en comparación con otros AOPs (Cañizares *et al.*, 2006 y 2009; Grafias *et al.* 2010; Inan *et al.*, 2004; Khoufi *et al.*, 2006; Martínez Nieto *et al.*, 2011; Papastefanakis *et al.*, 2010; Rizzo *et al.*, 2008; Tezcan *et al.*, 2008).

Es más, al contrario que otras partículas semiconductoras que utilizan fracciones más grandes del espectro solar, el TiO₂ no se degrada en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatálisis heterogéneas. Por estas razones, las suspensiones irradiadas de TiO₂ son en la actualidad el proceso más prometedor que existe para llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales. En los últimos años, la investigación y el desarrollo en este ámbito se han acelerado enormemente (Chatzisyneon *et al.*, 2009; Chatterjee *et al.*, 2005; Chen *et al.* 2007).

Como hemos indicado, el dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380$ nm) generando pares electrón/hueco, tal y como se indica en la siguiente ecuación:



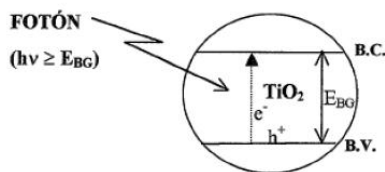


Fig. 5.I.1. Activación del TiO₂ con luz UV: formación del par electrón/hueco.

En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del mismo: los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción. Los electrones que han sido promovidos a la banda de conducción y los huecos formados en la banda de valencia migran hacia la superficie del catalizador (**Fig. 5.I.2**). Como decíamos, los electrones de la banda de valencia son por tanto capaces de interactuar con el oxígeno molecular adsorbido en la superficie del semiconductor, generando radicales aniónicos superóxido (O₂^{•-}) mientras que los huecos de la banda de valencia interactúan con el agua produciendo radicales hidroxilo (OH[•]) (Crittenden *et al.*, 2005) (**Fig. 5.I.2**).

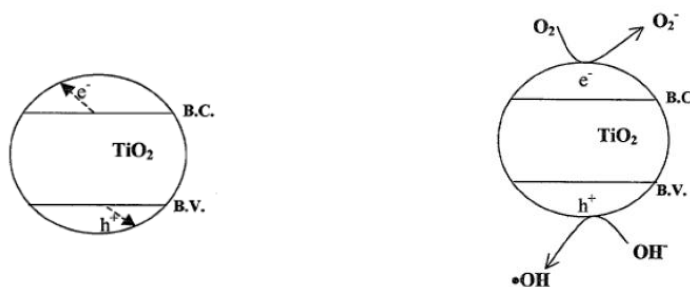
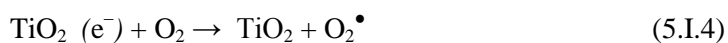


Fig. 5.I.2. Migración de los electrones y huecos hacia la superficie del catalizador (izquierda) y activación del TiO₂ con luz UV: formación del par electrón/hueco.

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (ec. 5.I.2) o con iones OH⁻ (ec. 5.I.3), generando radicales OH[•]:



El oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (ec. 5.I.4):



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso.

Se llevaron a cabo varias series de experimentos con el objetivo de encontrar el mejor catalizador de dióxido de titanio así como su dosificación óptima, en muestras de 200 mL de agua residual de partida previamente tratada por floculación pH-T. Estos experimentos se realizaron en vasos de precipitado de 0,5 L provistos con agitación magnética, a temperatura ambiente ($20 \pm 0,5$ °C) y velocidad de agitación media (500 rpm), durante tiempos de ensayo de las 2-4 h. Se utilizó para la activación del fotocatalizador una lámpara UV de potencia nominal 45 W, 365 nm de longitud de onda. El montaje se puede observar en la **Fig. 5.I.3**.

Se utilizaron para los experimentos dos catalizadores de TiO_2 nanométrico en polvo: (i) un catalizador comercial, Degussa P-25 (tamaño de partícula medio 40 nm, composición de la fase cristalina 70 % anatasa y 30 % rutilo); y (ii) un catalizador fabricado en el laboratorio, de nanopartículas compuestas de un núcleo ferromagnético y dos capas subsecuentes de silicio y titanio (tamaño medio de partícula 79 nm, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$), obtenido siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Se estudiaron distintas dosis de catalizador (1, 3 y 9 g/L para ambos catalizadores, además de 20 g/L para el catalizador comercial Degussa P-25) y se siguió como parámetro de control la evolución de la reducción de la carga orgánica (DQO) durante el curso de los experimentos.



Fig. 5.I.3. Montaje para los experimentos escala laboratorio de fotocatalisis TiO_2/UV .

Finalmente, una vez optimizado el proceso a escala laboratorio, se escaló también el proceso de fotocatalisis UV/ TiO_2 . Éste se llevó a cabo en un reactor agitado (agitador helicoidal) de 8 L de volumen total, provisto con una lámpara de luz UV en su parte superior. Se midieron los valores de reducción de DQO, Tss y fenoles alcanzada al final del proceso de fotocatalisis UV/ TiO_2 a escala piloto.

5.I.3.2.2. Proceso de fabricación del fotocatalizador ferromagnético de TiO_2

El proceso de producción del fotocatalizador ferromagnético nanométrico de TiO_2 consta de tres etapas subsecuentes:

i) En primer lugar, se produce magnetita por medio de un reactor “spinning disc” (disco giratorio), tecnología que permite obtener en modo continuo nanomaterial por precipitación química o proceso sol-gel. Se utilizan dos disoluciones reactantes: por un lado una disolución de FeCl_3 (30 % p/p), HCl (2 M) y Na_2SO_3 (1 M) y por otro una disolución acuosa de NH_4OH (0,85 M).

Para la preparación del primer reactivo se disuelve FeCl_3 (21,42 g) en HCl (66 mL), a continuación se añade agua MilliQ[®] (227 mL) y finalmente se adiciona Na_2SO_3 (44 mL). Seguidamente, se van adicionando dicho primer reactivo ya preparado y el segundo reactivo, la disolución de NH_4OH (1 L) al reactor (capacidad del reactor 5 L, agitando aproximadamente a 1500 rpm) mediante una bomba peristáltica hasta completar la reacción (aproximadamente 1 h). Finalmente se extrae la magnetita (color negro) y se seca durante 12 h a $105 \pm 0,5$ °C.

Como apuntaron previamente Stoller *et al.* (2007), la localización de los puntos de alimentación sobre el disco del reactor influencia el producto de la precipitación. En este caso, el primer reactante se alimentó en el centro del disco, mientras que el segundo se inyectó a 2 cm de distancia. Esto permite la producción de magnetita con un tamaño modal de partícula de 30 nm. En la **Fig. 5.I.4** se muestra un esquema del procedimiento esquematizado de fabricación de la magnetita. Asimismo, en la **Fig. 5.I.5** se adjunta una fotografía del sistema utilizado (panel A) junto con el esquema del reactor “spinning disc” (panel B), respectivamente.

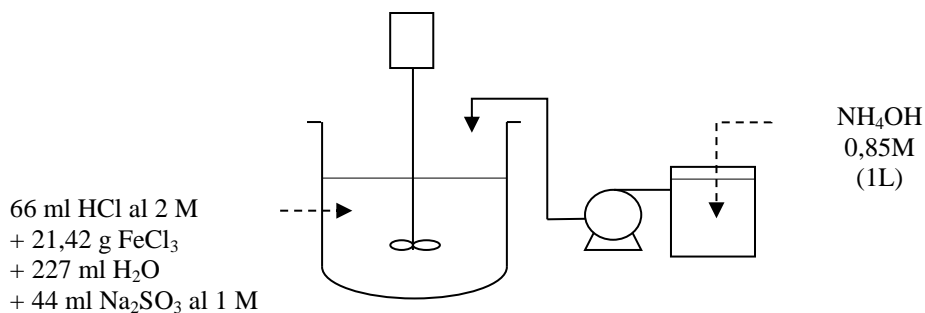


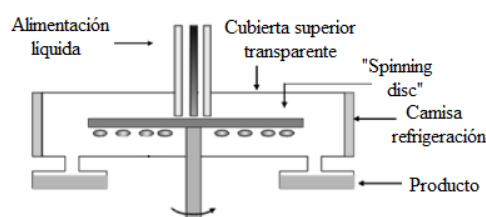
Fig. 5.I.4. Esquema del proceso de formación de la magnetita.

ii) El siguiente paso consiste en el recubrimiento del núcleo magnético con una capa de sílice. Para ello preparamos, con las partículas de magnetita secas obtenidas previamente, una disolución de 2 g/L, la cual adicionamos a una disolución tetraetilortosilicato (TEOS)-etanol- NH_3 . En detalle, se introduce en el reactor la disolución de magnetita (3 L a 2 g/L) y posteriormente se va adicionando una disolución de Na_2SiO_3 (3 % p/p) en relación 0,35 % v/v respecto de la disolución de magnetita, con un caudal de 10 mL/min mediante la bomba peristáltica (**Fig. 5.I.6**).

Al final del tiempo de reacción (aprox. 2 h, agitación 1500 rpm) se rebaja el pH de la mezcla reaccionante hasta un valor de $\text{pH} = 10$, tras lo cual se deja en agitación la mezcla unas 12 h a 800 rpm para asegurar el contacto de las partículas de magnetita con la sílice. Tras esto, se deja decantar y se recuperan por medio de imanes las nanopartículas férricas recubiertas de sílice (color marrón), se secan a $80 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se calcinan a $450 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ en la mufla durante 30 min.

iii) Finalmente se lleva a cabo el recubrimiento con TiO_2 mediante la adición de las partículas recubiertas de SiO_2 en una disolución de tetratitanioisopropóxido (TTIP)-etanol, adicionando gota a gota disolución de H_2O_2 bajo condiciones de fuerte agitación. En detalle, se añade una disolución de TTIP 0,1 M ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), mediante bombas peristálticas (ver **Fig. 5.I.5**, panel A). Se deja agitar durante 30 min. De nuevo, las partículas (color violáceo) recubiertas se recuperan por imanes, y se secan a $80 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se calcinan a $450 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h para el correcto depósito de la capa de TiO_2 . El tamaño modal medio de las nanopartículas finales es de 79 nm (ver **Fig. 5.I.5**, panel B) (Stoller *et al.*, 2007).

A)



B)

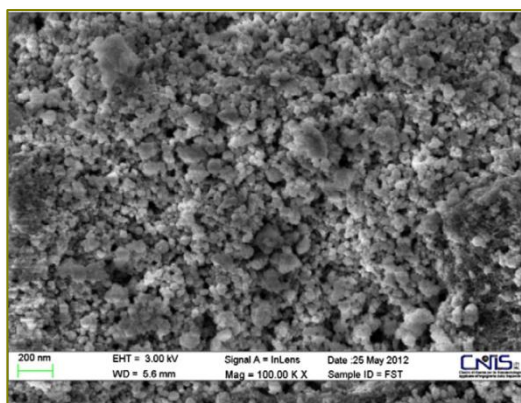


Fig. 5.I.5. Fotografía (panel A izq.) y esquema (panel A derecho) del reactor rotatorio (Stoller *et al.*, 2007); fotografía TEM (transmission electron microscopy) (panel B) de las nanopartículas (Stoller *et al.*, 2012).

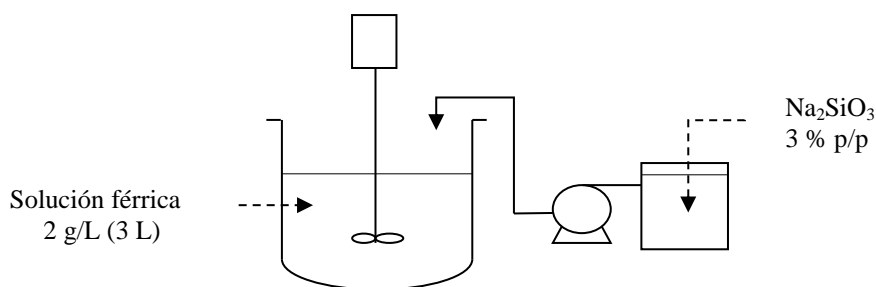


Fig. 5.I.6. Esquema del proceso de recubrimiento de la magnetita con sílice.

5.I.3.3. Proceso en discontinuo con membranas de UF, NF y OI en serie

5.I.3.3.1. Planta piloto de membranas

La planta piloto de filtración tangencial por membranas **Figs. 5.I.7-9** está provista con un tanque de alimentación de 100 L (FT₁), donde la alimentación pretratada se carga por medio de una línea de alimentación. Un sistema de bombeo consistente en una bomba centrífuga (P₁) y una bomba volumétrica (P₂) conducen dicha alimentación hacia la membrana espiral en cada caso (SW) contenida en el interior del módulo (M₁). Asimismo, la planta piloto está provista con un sistema de cambiador de calor para el control de la temperatura (E₁ y E₂). Todas las partes metálicas, incluido el tanque de alimentación, son de acero inoxidable (conducciones sometidas a presión).

La presión operativa deseada sobre la membrana, así como el flujo tangencial (velocidad tangencial) sobre la misma se ajustan mediante válvulas de regulación (V₁ y V₂), con una precisión de 0,5 bar y 10 L/h respectivamente. Ambas variables fueron igualmente medidas por medio de manómetros analógicos y rotámetros, mientras que el flujo de permeado se midió mediante el peso de la masa de permeado recogido en una balanza de precisión (AX-120 Cobos con 0,1 mg de precisión).

En todos los experimentos, las variables temperatura de operación y velocidad tangencial sobre la membrana se mantuvieron constantes y fijadas a 20°C y 550 L/h (correspondiente a flujo turbulento), respectivamente. De modo previo a cada ensayo de filtración, se procedió a equilibrar la membrana correspondiente mediante filtración de agua MilliQ[®] a presión y temperatura constante, hasta que se observó que se alcanzó un flujo de permeado estable. A continuación, el coeficiente de permeabilidad de agua pura de cada membrana (K_w) fue determinado (**Tabla 5.I.1**).

Los modelos de los módulos de membranas utilizados fueron UF modelo GM, NF modelo DK y OI modelo SC, de la casa GE Osmonics (actualmente GE Water and Process

Technologies). Los módulos de membrana fueron utilizados previamente durante años en otros experimentos con agua residual oleícola procedente de Italia, del lavado del aceite de sistema de tres fases (OVW-3) y de las aceitunas (OVW), y por tanto exhiben permeabilidades de agua pura (K_w) medidas relativamente bajas si se comparan con módulos vírgenes. El área efectiva de las mismas es igual a $2,5 \text{ m}^2$, y sus características se reportan en la **Tabla 5.I.1**.



Fig. 5.I.7. Fotografía de la planta de filtración tangencial por membranas, FT₁: tanque de alimentación, P₁: bomba centrífuga, P₂: bomba volumétrica, V₁: válvula de regulación del bypass, V₂: válvula de regulación del concentrado, E₁ y E₂: intercambiador de calor carcasa y platos, M₁: módulo provisto con membranas en espiral (SW).

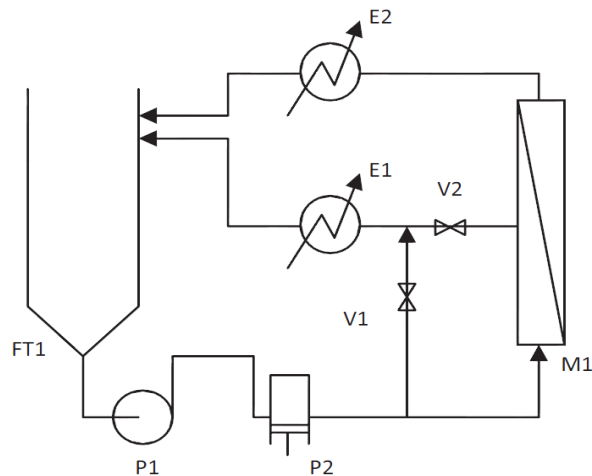


Fig. 5.I.8. Diagrama de flujo de la planta de filtración tangencial por membranas, FT₁: tanque de alimentación, P₁: bomba centrífuga, P₂: bomba volumétrica, V₁: válvula de regulación del bypass, V₂: válvula de regulación del concentrado, E₁ y E₂: intercambiador de calor carcasa y platos, M₁: módulo con membranas en espiral (SW).

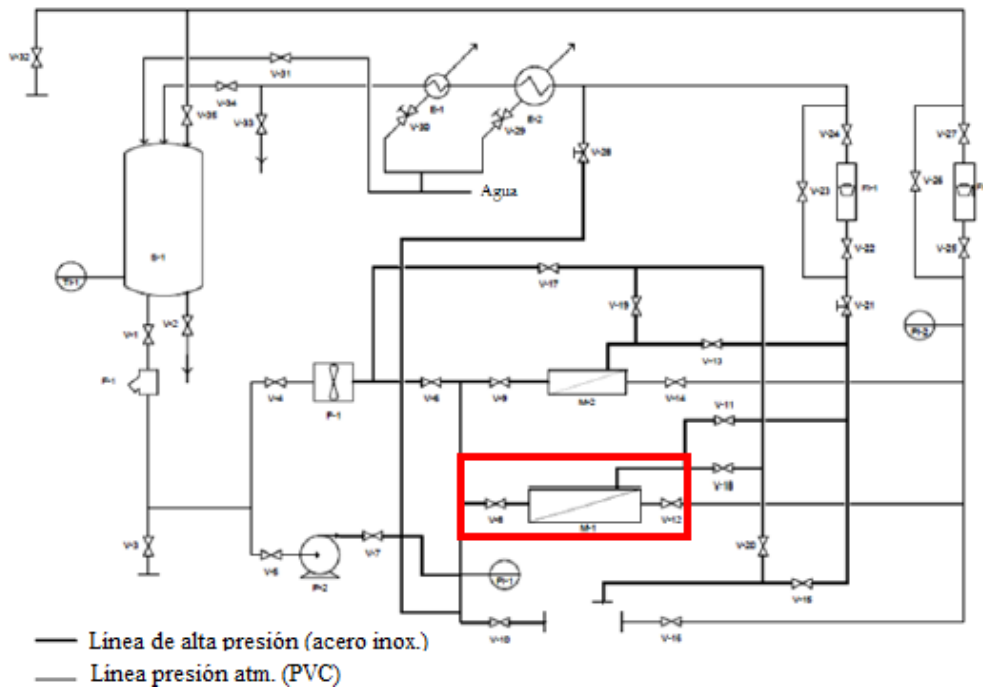


Fig. 5.I.9. Diagrama de flujo completo de la planta piloto de membranas.

Tabla 5.I.1

Características medidas de las membranas.

Tipo de membrana	Serie modelo	K_w , L/hm ² bar	Tamaño poro, nm	Área, m ²	Máx. P, bar	Máx. T, °C
UF	GM	5,2	2	2,5	16	50
NF	DK	2,5	0,5	2,5	32	50
RO	SC	1,9	< 0,1	2,5	40	50

5.I.3.3.2. Procedimiento para la estimación del flujo sostenible de las membranas

En el pasado, algunos autores han conducido experimentos por medio de tecnología de membranas con el objetivo de reducir la carga orgánica del agua residual oleícola (Akdemir y Ozer, 2009; Borsani y Ferrando, 1996; Canepa *et al.*, 1988; Coskun *et al.*, 2010; Ochando-Pulido *et al.*, 2011; Stoller, 2009; Turano *et al.*, 2002), pero ninguno de ellos centrados en el agua de vegetación o lavado de aceite del sistema de dos fases (OVW-2).

Asimismo, algunos autores han intentado la extracción de polifenoles, azúcares y otros compuestos de valor añadido, contenidos en concentraciones considerables en estas aguas residuales (García-Castello *et al.*, 2010; Paraskeva *et al.*, 2007; Russo, 2007). En todos estos estudios se puede evidenciar que el fouling de las membranas juega un papel muy importante.

El ensuciamiento de las membranas viene generado por materia coloidal de origen orgánico e inorgánico, macromoléculas biológicas, así como compuestos orgánicos disueltos y sales. Existen varios procedimientos disponibles en la literatura científica para la determinación del flujo crítico (Field *et al.*, 1995; Field y Pierce, 2011). El fouling de las membranas, como sabemos, reduce el rendimiento de las mismas con el tiempo, i.e. ambos flujo de permeado y coeficientes de rechazo de solutos, llegando a condiciones de flujo cero rápidamente. Por lo tanto, la inhibición del fouling continúa a día de hoy siendo uno de los retos de mayor relevancia en lo que respecta a la tecnología de membranas, y debe ser siempre considerado en aplicaciones de depuración de aguas y aguas residuales.

En relación a esto, Field (1995) introdujo el concepto de flujo crítico (J_c) para membranas de microfiltración (MF) y posteriormente lo extendió a las membranas de UF y NF, además de acuñar para todas ellas los términos de flujo sostenible (J_{th}) y rentable (Field *et al.*, 2011). El flujo sostenible (J_{th}) se define como el máximo flujo de permeado bajo el cual el fouling de la membrana se establece de manera lenta y a un ritmo constante. Por encima de este valor, el fouling se incrementa de manera rápida y notable.

Por tanto, el concepto de flujo sostenible es clave para los protocolos de control e inhibición del fouling en los procesos de separación por membranas. El hándicap reside en el hecho de que los valores de flujo sostenible no pueden actualmente ser predichos teóricamente, sino que deben ser medidos experimentalmente, y estos dependen de la naturaleza y concentración de los solutos de la alimentación, así como de factores hidrodinámicos y de la naturaleza y morfología de la membrana (Vyas *et al.*, 2002). En muchos trabajos de investigación se señala que el pretratamiento de la alimentación es esencial en lo que riguarda a las estrategias de inhibición del fouling, pero sólo si el proceso de pretratamiento está correctamente enfocado a las características de dicha alimentación, de modo que los procesos de pretratamiento adecuados pueden ayudar a incrementar dichos valores de flujo sostenible, mientras los inapropiados pueden no incrementar o incluso empeorar el valor del mismo de manera apreciable (Crittenden *et al.*, 2005).

Como decíamos, existen diversos procedimientos en la literatura para la determinación del flujo crítico. En el presente estudio, las medidas de los valores de flujo sostenible de las membranas se llevaron a cabo por medio del método de estimación del flujo crítico propuesto por Espinasse *et al.* (2002). El método es totalmente compatible para la medición de valores de flujo sostenible en sistemas que exhiban comportamientos de flujo sostenible, y consiste en ciclar la presión de operación incrementándola y decrementándola a distintos valores, para un rango de presión de operación. Durante dicho ciclo de presión, la restauración completa del flujo de permeado debe ser observada cuando se aplica de nuevo el mismo nivel de presión después de un ciclo. En cuanto se observe que esta condición deje de cumplirse, se habrán alcanzado las condiciones de flujo sostenible.

Después de cada experimento de medición del flujo sostenible, su valor (J_{th}) y su presión operativa correspondiente (P_{th}) fueron anotadas. Este procedimiento se aplicó para el cálculo del flujo sostenible de cada una de las membranas ensayadas que exhiben este comportamiento (UF, NF).

Puesto que las características de la alimentación deben permanecer constantes durante las mediciones del flujo sostenible, ambas corrientes de permeado y concentrado se enfrían hasta la temperatura del influente, devolviéndose al tanque de alimentación.

Al final de cada ensayo de medición del flujo sostenible y de cada experimento en discontinuo, la membrana se enjuaga con agua durante 30 minutos, y si no va a ser utilizada más, se almacena el módulo correspondiente en agua MilliQ[®]. Además, se lleva a cabo la limpieza química del sistema mediante disolución 1 N NaOH en ciclo cerrado durante 30 min.

5.1.4. Discusión y resultados

5.1.4.1. Preámbulo

Como se ha indicado, se examinan dos pretratamientos diferentes para el agua de partida: (i) floculación pH-T, (ii) floculación pH-T y posterior fotocatalisis UV/ TiO₂. La composición físico-química de los dos tipos de aguas residuales de partida (agua de vegetación o lavado del aceite a la salida de la centrifuga vertical, OVW-2 denominada FS₁; y FS₂: mezcla 1:1 v/v de ambas agua residual del lavado del aceite y aceitunas, OMW-2) se muestra en la siguiente **Tabla 5.1.2**.

Obsérvese, como ya se ha señalado, los mayores valores de carga contaminante (i.e., DQO, fenoles, sólidos en suspensión) del agua residual de la centrifugación vertical. El objetivo será examinar cómo dichas alimentaciones diversamente pretratadas afectan a los rendimientos cada una de las membranas (UF, NF y OI) empleadas en el proceso de depuración propuesto.

Tabla 5.1.2

Composición físico-química de las aguas residuales de partida.

Parámetros	Valor paramétrico, OVW-2 (FS ₁)	Valor paramétrico, OMW-2 (FS ₂)
pH	4,9 - 5,1	5,9 - 6,3
EC, mS/cm	1,76 - 1,84	1,42 - 1,54
Tss, g/L	3,1 - 5,8	6,1 - 6,9
DQO, g/L	16,4 - 16,6	4,1 - 4,2
TPh, mg/L	181 - 184	82 - 87

5.1.4.2. Floculación pH-T

5.1.4.2.1. OVW-2 (FS₁)

En lo que riguarda al pretratamiento de floculación pH-T (ver apartado 5.1.3.1. *Floculación pH-T*) del agua residual de vegetación o del lavado del aceite a la salida de la centrífuga vertical (OVW-2, FS₁), se observa (**Tabla 5.I.3**) que las condiciones de operación encontradas a escala de laboratorio, adoptando la reducción de sólidos en suspensión totales (Tss) como parámetro clave del proceso, sugieren trabajar a valores de pH en torno a 2,5 y temperatura de 15 °C. Los resultados obtenidos se pueden también consultar en la **Fig. 5.I.10**.

Sin embargo, el proceso de floculación pH-T a escala planta piloto se operó, con 20 L de alimentación OVW-2, en unas condiciones de pH igual a 2,5 (0,55% p/p HNO₃ 70%) y temperatura ambiente (25 °C), ya que desde un punto de vista económico (ahorro energético) la refrigeración del agua residual de partida conlleva sólo una mejora marginal del output del proceso.

Bajo esas condiciones, los coeficientes de reducción final alcanzados por la floculación pH-T a escala piloto fueron igual a 72,5% de sólidos en suspensión total, 12,6% de DQO y 5% de fenoles totales, con una recuperación (Y) del 87,5% v/v de agua clarificada y el resultante 12,5 % v/v de lodos.

El agua de vegetación o del lavado del aceite a la salida de la centrífuga vertical (OVW-2, FS₁) está considerada en relación directa con los compuestos húmicos, puesto que es de color oscuro, contiene fenoles en alta concentración y comparte algunas de las propiedades de las sustancias húmicas. Los estudios de Jin *et al.* (2009) referentes a la distribución de tamaño de partículas de ácido húmico en función de la temperatura por DLS (“dynamic light scattering” o dispersión de luz dinámica) confirmaron mayores diámetros hidrodinámicos a menores temperaturas, predominantemente en forma de agregados sub-micrónicos y una pequeña fracción de agregatos supra-micrónicos.

Además, a valores de pH bajos (por debajo de pH = 4), estas macromoléculas están protonadas y por tanto neutralmente cargadas. La ausencia de repulsión electrostática entre las macromoléculas húmicas por tanto favorece su agregación molecular. Una tendencia similar respecto de la materia orgánica natural (NOM) fue observada por Hong y Elimelech (1997).

El sobrenadante de la floculación pH-T se conducirá posteriormente o bien directamente (FS_{1a}) al proceso en serie por membranas (UF + NF + OI) o previamente al proceso de fotocatalisis (FS_{1b}) con catalizador de dióxido de titanio activado bajo luz ultravioleta (UV/TiO₂).

Tabla 5.I.3

Resultados de floculación pH-T escala laboratorio (OVW-2, FS₁).

Agente floculante	T, °C	pH	Dosificación, % v/v	Reducción Tss, %	σ_s , %
70% p/p HNO ₃	15	2,0	0,70	77,9	0,06
		2,5	0,65	78,2	0,04
		3,0	0,41	77,3	0,03
		3,5	0,30	73,4	0,07
	25	2,0	0,68	77,6	0,06
		2,5	0,62	78,0	0,08
		3,0	0,40	73,3	0,05
		3,5	0,28	68,6	0,10
	50	2,0	0,55	64,0	0,07
		2,5	0,45	64,3	0,06
		3,0	0,38	62,9	0,07
		3,5	0,30	53,3	0,14
1N NaOH	15	6,0	0,23	41,6	0,12
		6,5	0,24	42,1	0,10
		7,0	0,25	44,8	0,13
	25	6,0	0,23	32,5	0,14
		6,5	0,24	36,7	0,13
		7,0	0,25	40,9	0,10
	50	6,0	0,22	3,5	0,21
		6,5	0,23	12,9	0,19
		7,0	0,25	35,5	0,10

Condiciones operación: 90 s mezcla fuerte inicial (1000 rpm) seguida de 20 min mezcla débil (320 rpm).
 σ_s : desviación estándar (%).

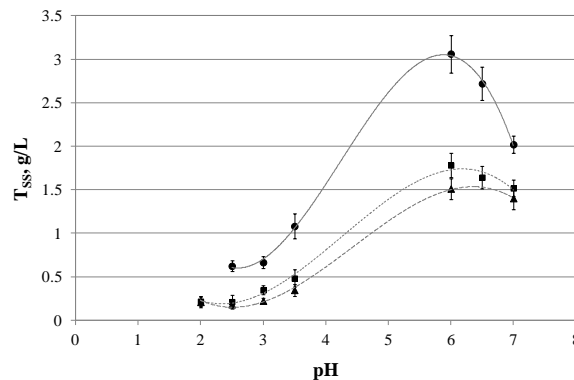


Fig. 5.I.10. Resultados de la floculación pH-T escala laboratorio, OVW-2 (FS₁): ● = 50 °C, ■ = 25 °C, ▲ = 15 °C.

5.I.4.2.2. OMW-2 (FS₂)

En lo que respecta al pretratamiento de floculación pH-T (ver apartado 5.I.3.1. *Floculación pH-T*) del agua residual mezcla 1:1 v/v de ambas aguas residuales del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2, FS₂), se descartan los ensayos a la menor temperatura (15 °C) ya que como decíamos, desde un punto de vista económico (ahorro energético), la refrigeración del agua residual de partida conlleva sólo una mejora despreciable del rendimiento del proceso.

Si se observa la **Tabla 5.I.4**, análogamente al caso del FS₁, las condiciones de operación encontradas a escala de laboratorio, tomando la reducción de Tss como parámetro clave del proceso, indican trabajar a valores de pH en torno a 2,5 y temperatura de 25 °C. Los resultados obtenidos se pueden consultar de modo paralelo en la **Fig. 5.I.11**.

El proceso de floculación pH-T a escala planta piloto, por tanto, se operó con 20 L de alimentación OMW-2 en unas condiciones de pH igual a 2,5 (1,25 % p/p HNO₃ 70%) y temperatura ambiente (25 °C), puesto que como se señalaba desde un punto de vista económico del proceso (ahorro energético) la refrigeración del agua residual de partida mejora el rendimiento del proceso sólo de manera marginal.

Tabla 5.I.4

Resultados de floculación pH-T escala laboratorio (OMW-2, FS₂).

Agente floculante	T, °C	pH	Dosificación, % v/v	Reducción Tss, %	σ _s , %
70% p/p HNO ₃	25	2,0	1,05	98,2	0,02
		2,5	1,25	98,2	0,03
		3,5	1,30	98,1	0,02
	50	2,0	0,80	97,3	0,02
		2,5	1,30	97,2	0,03
		3,5	1,90	96,8	0,03
1N NaOH	25	6,0	0,75	93,6	0,02
		7,0	1,50	94,3	0,02
	50	6,0	1,25	88,3	0,03
		7,0	1,75	92,5	0,03

Condiciones operación: 90 s mezcla fuerte inicial (1000 rpm) seguida de 20 min mezcla débil (320 rpm).

σ_s: desviación estándar (%).

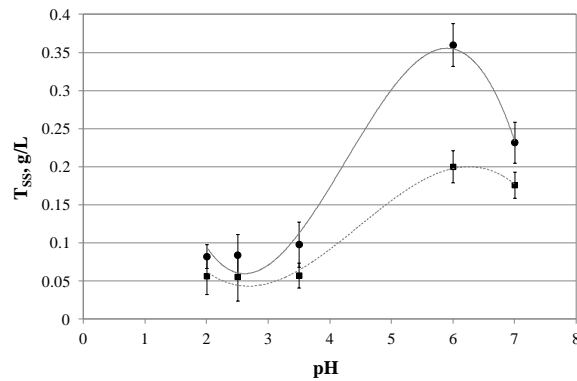


Fig. 5.I.11. Resultados de la floculación pH-T escala laboratorio, OMW-2 (FS₂): ● = 50 °C, ■ = 25 °C.

Bajo esas condiciones de operación, los coeficientes de reducción final alcanzados (OMW-2, FS₂) a escala piloto a través de la floculación pH-T fueron igual a 88,2% de sólidos en suspensión total, 14,3% de DQO y 5,2 % de fenoles totales, con una recuperación (Y) del 88,8% v/v de agua clarificada y el resultante 11,2 % v/v de lodos.

5.I.4.2.3. Floculación pH-T: comparativa OVW-2 (FS₁) vs. OMW-2 (FS₂)

Los resultados comparativos del proceso de floculación pH-T para ambas alimentaciones (OVW-2, FS₁ vs. OMW-2, FS₂) se reportan en la **Tabla 5.I.5**.

En resumen, se alcanzan niveles de depuración del mismo orden para ambas alimentaciones. Para el OVW-2 (FS₁) los coeficientes de reducción final alcanzados a escala piloto fueron igual a 72,5% de sólidos en suspensión total, 12,6% de DQO y 5% de fenoles totales, con una recuperación (Y) del 87,5% v/v de agua clarificada y el resultante 12,5 % v/v de lodos, mientras que para el OMW-2 (FS₂) fueron igual a 88,2% de sólidos en suspensión total, 14,3% de DQO y 5,2 % de fenoles totales, con una recuperación (Y) del 88,8% v/v de agua clarificada y el resultante 11,2 % v/v de lodos.

A continuación se someterán ambas alimentaciones a un proceso de tratamiento de fotocátalisis UV/TiO₂. Como se ha indicado, el objetivo es estudiar dos pretratamientos diferentes para el agua de partida: (i) floculación pH-T, (ii) floculación pH-T y posterior fotocátalisis UV/ TiO₂.

El objetivo será examinar cómo dichas alimentaciones diversamente pretratadas afectan a los rendimientos cada una de las membranas (UF, NF y OI) empleadas en el proceso de depuración propuesto.

Tabla 5.I.5

Características físico-químicas de ambas alimentaciones al final del tratamiento de floculación pH-T a escala piloto.

Parámetros	FS ₁	FS ₂
pH	2,5	2,5
Tss, g/L	1,6	0,4
DQO, g/L	14,5	3,6
TPh, mg/L	172	82,5

5.I.4.3. Fotocatálisis UV/TiO₂

5.I.4.3.1. OVW-2 (FS_{1a})

En la **Tabla 5.I.6** se reportan los resultados obtenidos en los ensayos de fotocatálisis UV/TiO₂ a escala laboratorio con el agua residual de vegetación o lavado del aceite (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) una vez pretratada por medio del proceso de floculación pH-T (FS_{1b}) previamente descrito. El método experimental se ha detallado anteriormente en el apartado 5.I.3.2. *Fotocatálisis UV/TiO₂*. Se llevan a cabo los experimentos, tanto a escala laboratorio como planta piloto, a temperatura ambiente (20 °C) y agitación media (500 rpm).

Asimismo, en la **Fig. 5.I.12** (paneles A y B) se reportan los resultados de DQO_{final} (panel A) y reducción de la carga orgánica (-ΔDQO) (panel B) en OVW-2 (FS_{1b}), relativos a los experimentos de fotocatálisis UV/TiO₂ a escala de laboratorio con ambos catalizadores Degussa P-25 y catalizador ferromagnético, respectivamente. Finalmente, en la **Fig. 5.I.12** (panel C) se ofrece una comparativa del comportamiento de ambos catalizadores a escala laboratorio respecto a los parámetros indicados (DQO_{final} y reducción de la carga orgánica, -ΔDQO).

Se ha aplicado un ajuste semilogarítmico para la interpolación de la reducción de la DQO con el tiempo de fotocatálisis:

$$\Delta DQO = B \cdot \ln(t) + \Delta DQO(0,5) \quad (5.I.5)$$

donde el parámetro B (g/Lh) indica la velocidad de descomposición de la materia orgánica (DQO) y el parámetro A = ΔDQO(0,5) (g/L) la materia orgánica descompuesta en los instantes iniciales de la reacción.

El mejor catalizador hallado, teniendo en cuenta una óptima eficiencia, es decir la mayor eliminación de materia orgánica (DQO) a la menor concentración posible de catalizador (esto es, también desde el punto de vista económico) fue el catalizador nanométrico con núcleo ferromagnético fabricado propiamente en el laboratorio (Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂), con una dosis inicial

óptima igual a 1 g/L, calculándose una velocidad de eliminación de materia orgánica (B) del orden 3,3 g/Lh (**Tabla 5.I.6**).

A continuación se escaló el proceso de fotocatalisis UV/TiO₂ a escala piloto. Bajo dichas condiciones óptimas encontradas a escala de laboratorio, se alcanzaron coeficientes de eliminación del 23,4% respecto de la DQO, 19,2 % respecto de la concentración de fenoles totales y 28,1 % respecto de la concentración de sólidos en suspensión totales al final del proceso a escala planta piloto.

El hecho de que el catalizador con núcleo ferromagnético fabricado en el laboratorio ofrezca los mejores resultados de depuración se justifica por que la fase del TiO₂ producido en el laboratorio es 100% anatasa. Como decíamos, de las tres fases cristalinas posibles del TiO₂ - llamadas anatasa, rutilo y bruquita - la primera es la más activa bajo irradiación UV, dependiente además en gran medida del tamaño de partícula y homogeneidad (Li *et al.*, 2005).

En ese sentido, el proceso sol-gel implementado en el presente trabajo para la fabricación del catalizador de TiO₂ con núcleo ferromagnético forma nanopartículas homogéneas, puras y muy uniformes (Stoller *et al.*, 2007; Stoller y Chianese, 2006). Por tanto, las nanopartículas submicrónicas de fase mixta de TiO₂ como las comerciales Degussa P-25, consistentes en 70% anatasa y 30% rutilo, se observa que proporcionan una menor acción catalítica.

Por otro lado, cabe destacar que la adición de altas cantidades de dióxido de titanio al agua residual - tal como 20 g/L en el caso del Degussa P-25 comercial y por encima de 3 g/L en el caso del catalizador de TiO₂ con núcleo ferromagnético - resulta en soluciones muy opacas, que como resultado impiden la penetración en profundidad de la luz UV y dan por tanto lugar a una baja acción catalítica (ver **Tabla 5.I.6**).

Tabla 5.I.6

Reducción de la carga orgánica (DQO) en OVW-2 (FS_{1b}) durante los ensayos de fotocatalisis UV/TiO₂ a escala de laboratorio.

Tipo catalizador	Dosis cataliz., g/L	-ΔDQO _{2h} , %	-ΔDQO _{4h} , %	DQO _{final} , g/L	ΔDQO(0,5), %	B, g/Lh
Degussa P-25	1	13,4	16,5	12,1	1,3	2,6
	3	16,2	18,6	11,8	2,5	2,9
	9	18,9	20,7	11,5	2,8	3,3
	20	17,6	18,6	11,8	2,7	3,0
TiO ₂ ferromagnético	1	16,8	21,4	11,4	2,5	3,2
	3	12,9	13,3	12,5	1,6	2,2
	9	6,9	10,3	13,1	0,6	1,6

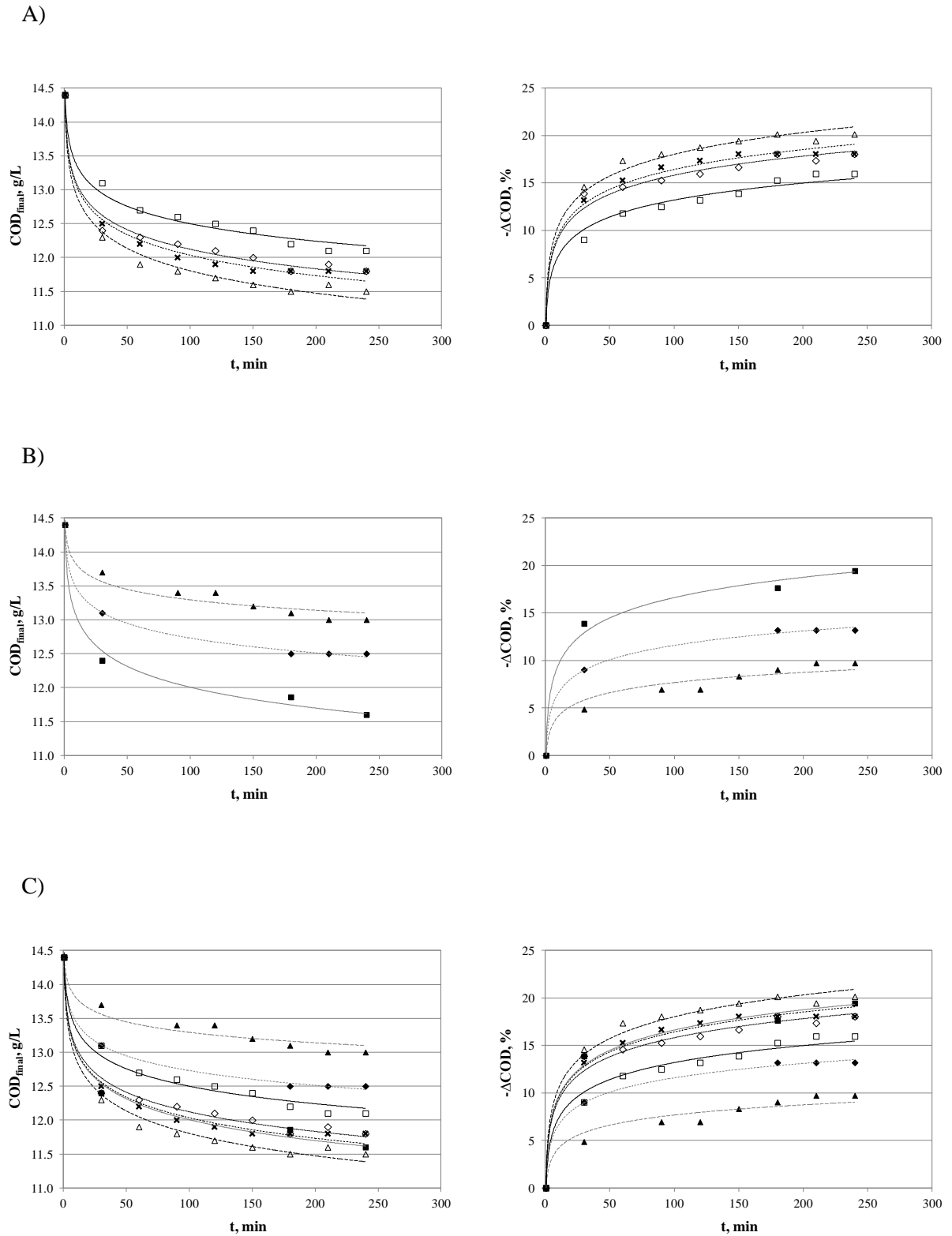


Fig. 5.I.12. DQO_{final} y reducción de la carga orgánica (-ΔDQO) en OVW-2 (FS_{1b}), fotocatalisis UV/TiO₂ escala de laboratorio, temperatura ambiente (20 °C), agitación media (500 rpm). Panel A: catalizador Degussa P-25: □ = 1 g/L; ◇ = 3 g/L; x = 9 g/L; Δ = 20 g/L. Panel B: catalizador ferromagnético: ■ = 1 g/L; ◆ = 3 g/L; ▲ = 9 g/L. Panel C: comparativa entre catalizador Degussa P-25: □ = 1 g/L; ◇ = 3 g/L; x = 9 g/L; Δ = 20 g/L; catalizador ferromagnético: ■ = 1 g/L; ◆ = 3 g/L; ▲ = 9 g/L.

5.I.4.3.2. OMW-2 (FS_{2a})

En la **Tabla 5.I.7** se reportan los resultados obtenidos en los ensayos de fotocátalisis UV/TiO₂ a escala laboratorio con el agua residual mezcla 1:1 v/v de ambas aguas residuales del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2) una vez pretratada por medio del proceso de floculación pH-T (FS_{2b}) previamente descrito.

Asimismo, en la **Fig. 5.I.13** se reportan los resultados de DQO_{final} (panel A) y reducción de la carga orgánica (-ΔDQO) (panel B) en OMW-2 (FS_{2b}), relativos a los experimentos de fotocátalisis UV/TiO₂ a escala de laboratorio con ambos catalizadores Degussa P-25 y catalizador ferromagnético, respectivamente.

Finalmente, en la **Fig. 5.I.13** (panel C) se ofrece una comparativa del comportamiento de ambos catalizadores a escala laboratorio respecto a los parámetros indicados (DQO_{final} y reducción de la carga orgánica, -ΔDQO).

Tabla 4.I.7

Reducción de la carga orgánica (DQO) en OMW-2 (FS_{2b}) durante los ensayos de fotocátalisis UV/TiO₂ a escala de laboratorio.

Tipo catalizador	Dosis cataliz., g/L	-ΔDQO _{2h} , %	-Δ DQO _{4h} , %	DQO _{final} , g/L	ΔDQO(0,5), %	B, g/Lh
Degussa P-25	1	53,7	54,3	1,64	10,0	9,1
	3	55,8	56,5	1,57	9,9	9,2
TiO ₂ ferromagnético	1	52,9	55,7	1,60	9,9	9,3
	3	51,8	52,7	1,70	9,8	8,7

Se ensayaron solamente experimentos para las concentraciones de 1 - 3 g/L, puesto que se ha observado para el agua OVW-2 que la adición de altas dosis de dióxido de titanio al agua residual - por encima de 9 g/L en el caso del Degussa P-25 comercial y de 3 g/L en lo que riguarda al catalizador de TiO₂ con núcleo ferromagnético - da lugar a soluciones muy opacas, que como resultado impiden la penetración en profundidad de la luz UV y dan por tanto lugar a una baja acción catalítica. Teniendo en cuenta, como se ha subrayado además, que el FS_{2a} presenta carga de contaminantes mucho menor que FS_{1a}, se descartan dichas concentraciones de catalizador.

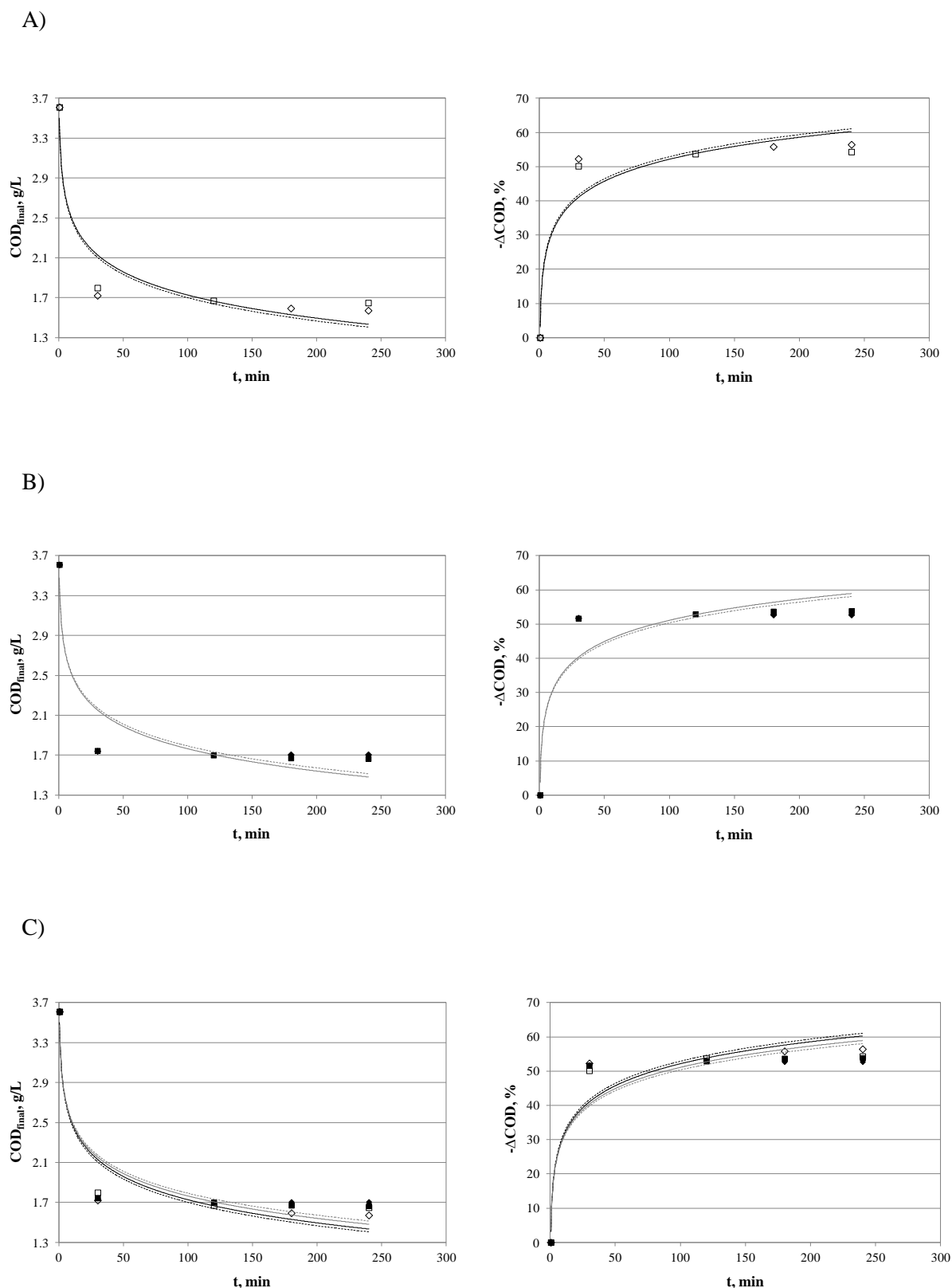


Fig. 5.I.13. DQO_{final} y reducción de la carga orgánica ($-\Delta DQO$) en OMW-2 (FS_{1b}), fotocatalisis UV/TiO₂ escala de laboratorio, temperatura ambiente (20 °C), agitación media (500 rpm). Panel A: catalizador Degussa P-25: □ = 1 g/L; ◇ = 3 g/L. Panel B: catalizador ferromagnético: ■ = 1 g/L; ◆ = 3 g/L; ▲ = 9 g/L. Panel C: comparativa entre catalizador Degussa P-25: □ = 1 g/L; ◇ = 3 g/L; catalizador ferromagnético: ■ = 1 g/L; ◆ = 3 g/L.

De nuevo, el mejor catalizador hallado fue el catalizador nanométrico con núcleo ferromagnético fabricado propiamente en el laboratorio ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$), con una dosis inicial óptima igual a 1 g/L, calculándose una velocidad de eliminación de materia orgánica (B) del orden 9,3 g/Lh (**Tabla 5.I.7**).

Seguidamente se escaló el proceso de fotocátalisis UV/ TiO_2 a planta piloto, conducido en las condiciones óptimas halladas a escala de laboratorio, alcanzándose coeficientes de rechazo del 55,4% respecto de la DQO, del 27,5% respecto de la concentración de fenoles totales y 32,1 % respecto de la concentración de sólidos en suspensión totales al final del proceso a escala planta piloto. Estos resultados están en la línea de los obtenidos por Chatzisyneon *et al.* (2009) con agua residual oleícola proveniente del sistema de centrifugación de tres fases (OMW-3).

5.I.4.3.3. Fotocatálisis UV/ TiO_2 : comparativa OVW-2 (FS_{1b}) vs. OMW-2 (FS_{2b})

A continuación se ofrece (**Tabla 5.I.8**) una comparativa entre las características físico-químicas de ambas alimentaciones (OVW-2 y OMW-2 previamente tratadas por floculación pH-T) al final del tratamiento fotocátalisis UV/ TiO_2 a escala piloto.

Como podemos comprobar, los coeficientes de eliminación de DQO, fenoles totales y sólidos en suspensión totales al final del proceso de fotocátalisis UV/ TiO_2 a escala planta piloto, así como se observaba en los ensayos a escala de laboratorio, son mayores con el agua residual mezcla 1:1 v/v de ambas aguas residuales del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2) una vez pretratada por medio del proceso de floculación pH-T (FS_{2b}) que con el agua residual de vegetación o lavado del aceite (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) una vez pretratada por medio del proceso de floculación pH-T (FS_{1b}).

Se observan asimismo mayores valores del coeficiente de velocidad de eliminación de materia orgánica (B): i.e. para el catalizador ferromagnético con 1 g/L de dosis inicial, B es del orden 9,3 g/Lh en el caso del (OMW-2, FS_{2b}) frente a 3,3 g/Lh del (OVW-2, FS_{1b}) (ver **Tabla 5.I.6** vs. **Tabla 5.I.7**).

Estos resultados están en la línea de los obtenidos por Chatzisyneon *et al.* (2009) con agua residual oleícola proveniente del sistema de centrifugación de tres fases (OMW-3). Los mayores niveles de carga orgánica inicial (DQO) así como de fenoles totales del FS_{1b} (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2, una vez pretratada por medio del proceso de floculación pH-T) hacen que la acción catalítica UV/ TiO_2 sea menor, en parte también debido a la mayor opacidad del FS_{1b} debido a dichas concentraciones más elevadas, lo cual impide como decíamos la penetración en profundidad de la luz UV y dan por tanto lugar a una menor acción catalítica.

Tabla 5.I.8

Características físico-químicas de ambas alimentaciones (OVW-2 y OMW-2 previamente tratadas por floculación pH-T) al final del tratamiento fotocatalisis UV/TiO₂ a escala piloto (catalizador ferromagnético 1 g/L).

Parámetros	FS _{1b}	FS _{2b}
pH	2,9	3,1
Tss, g/L	1,15	0,27
DQO, g/L	11,1	1,56
TPh, mg/L	139	59,8

5.I.4.4. Proceso de operación en discontinuo con membranas en serie

5.I.4.4.1. Preámbulo

Finalmente, se conducen las alimentaciones - agua residual de vegetación o lavado del aceite (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) y agua residual mezcla 1:1 v/v de ambas aguas residuales del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2) tratadas simplemente por floculación pH-T (FS_{1a}) y (FS_{2a}), respectivamente, o las tratadas posteriormente por fotocatalisis con catalizador de dióxido de titanio activado bajo luz ultravioleta (UV/ TiO₂) (FS_{1b} y FS_{2b}) - a través de una secuencia en discontinuo de procesos de membrana consistente en UF, NF y OI en serie.

El permeado de cada etapa de membrana será el influente de la siguiente etapa del proceso de membranas. El objetivo fue examinar cómo dichas alimentaciones diversamente pretratadas afectan a los rendimientos cada una de las membranas (UF, NF y OI) empleadas en el proceso de depuración propuesto.

5.I.4.4.2. OVW-2: FS_{1a} vs. FS_{1b}

Los resultados de los ensayos de medición del flujo sostenible se muestran y comparan en la **Fig. 5.I.13**, para las etapas batch de UF y NF respectivamente.

Como se indicó previamente, las mediciones del flujo sostenible (J_{th}) se llevan a cabo por medio del método propuesto por Espinasse *et al.* (2002). Los puntos de los datos reportados en dicha figura (**Figs. 5.I.13**) corresponden a los valores finales de flujo de permeado medidos al alcanzar las condiciones de estado estacionario tras 15 min de ensayo para cada valor de presión testado (P) (Stoller, 2011). Al final de cada ensayo de medición del flujo sostenible, se anotan los valores del mismo (J_{th}) y su presión correspondiente (P_{th}).

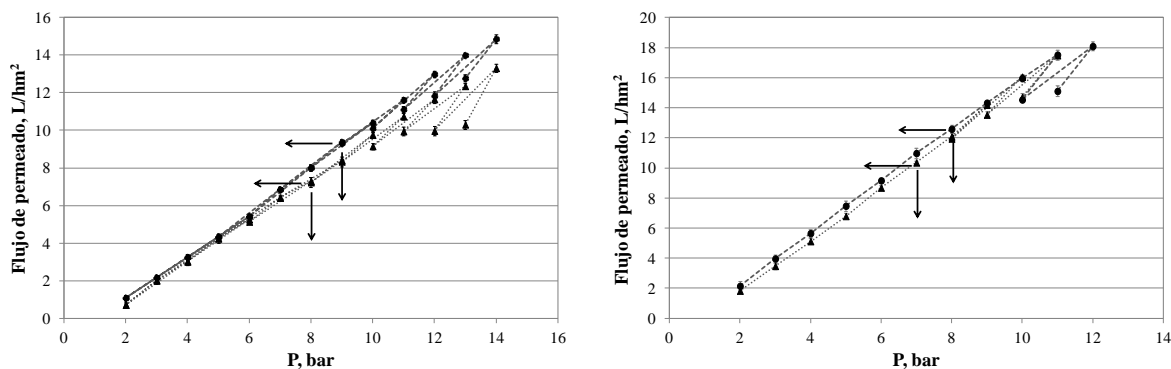


Fig. 5.I.14. Análisis del flujo sostenible (J_{th}) para la etapa de UF (panel izquierdo) y NF (panel derecho): FS_{1a} (▲) y FS_{1b} (●).

Sin ningún pretratamiento previo, se observa que no es posible medir valores de flujo sostenible, ya que deben de corresponder a valores de presión (P_{th}) por debajo de 1 bar sobre la presión osmótica de la alimentación. Los valores de flujo sostenible (J_{th}) observados para la UF fueron 7,3 L/hm² para FS_{1a} mientras que 9,4 L/hm² para FS_{1b}, respectivamente. Estos valores corresponden a presiones de operación de 8 y 9 bar, respectivamente. En el caso de la NF, los valores de flujo sostenible (J_{th}) observados fueron 10,3 L/hm² para FS_{1a} mientras que 12,5 L/hm² para FS_{1b}, respectivamente, correspondientes a presiones de operación de 7 y 8 bar, respectivamente. Cabe subrayar por tanto que los valores de flujo sostenible para ambas membranas (UF y NF), en el caso de OVW-2, pueden incrementarse si ésta se conduce al pretratamiento por medio de la fotocatalisis UV/TiO₂ después de la floculación pH-T (FS_{1b}). En concreto, se promueve un 22,3 % y 17,6% de incremento del flujo sostenible para las membranas de UF y NF, respectivamente.

Cabe destacar además que siempre se observaron mayores valores de flujo sostenible durante la operación de NF en comparación con la de UF. Sin embargo, teniendo en cuenta que la membrana de UF presenta mayor coeficiente de permeabilidad pura (K_w , ver **Tabla 5.I.1**), serían esperables mayores valores de flujo sostenible para ésta. Este comportamiento se explica en base a la distribución del tamaño de partículas de la materia en suspensión y coloidal, reportada en trabajos previos por Stoller (2009). De acuerdo con el modelo de bloqueo de poros propuesto, solamente las partículas de cierto tamaño son susceptibles de provocar fouling en un corto período de tiempo, que son aquellas que tienen un tamaño (d_p) similar al de diámetro de los poros de la membrana (D_p). Como norma general se adopta que el bloqueo de los poros de las membranas será estadísticamente significativo cuando se cumple que $0,1 < d_p/D_p < 10$.

Por esta razón, se llevó a cabo un análisis de la distribución de tamaño de partícula del influente a cada etapa de membrana. Los resultados se reportan en la **Tabla 5.I.9**. El parámetro v_p representa el porcentaje total del número de partículas interferentes, el cual depende del D_p de

cada membrana. Los menores valores de J_{th} evidenciados para la UF en comparación con los de la NF se justifican por el mayor número de partículas con un tamaño medio d_p similar al del diámetro de los poros D_p de la membrana de UF (2 nm), en comparación con las que sobreviven a la membrana de UF y tienen un tamaño medio próximo a los 0,5 nm y por tanto en el rango del diámetro medio de la membrana de NF.

Tabla 5.I.9

Flujo sostenible (J_{th}) - presión (P_{th}) y porcentaje partículas interferentes (v_p). OVW-2.

Influente a la membrana (FS)	UF		NF	
	FS _{1a}	FS _{1b}	FS _{1a} '	FS _{1b} '
J_{th} , L/hm ²	7,3	9,4	10,3	12,5
σ_s , %	0,20	0,13	0,25	0,24
P_{th} , bar	8	9	7	8
v_p , %	92,2	87,5	76,7	72,5

σ_s : desviación estándar (%).

No obstante, cabe no obviar el hecho de que, como se mencionó previamente, los módulos de membranas utilizados para este estudio han sido usados con OVW-3 durante años, y por tanto exhiben menores coeficientes de permeabilidad pura si se comparan con las membranas vírgenes. Este factor podría también explicar de manera complementaria los valores considerablemente altos de presión (P_{th}) correspondientes a los valores de flujo sostenible (J_{th}) hallados para la membrana de UF.

En la **Fig. 5.I.15** (panel izq.) se reportan los perfiles temporales de flujo de permeado para los ensayos en discontinuo de UF con ambas alimentaciones - agua residual de vegetación o lavado del aceite (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) - tratada simplemente por floculación pH-T (FS_{1a}) y OVW-2 tratada ulteriormente por fotocatalisis UV/TiO₂ (FS_{1b}). Como indicábamos, operando a valores de presión (P_{th}) correspondientes a los valores de flujo de permeado iguales al sostenible (J_{th}) deriva en una velocidad de formación de fouling muy baja y constante. Después de los primeros minutos de operación, una vez se establece el perfil de polarización por concentración, un plateau se alcanza para ambos experimentos de UF en discontinuo hasta el final del tiempo de operación, correspondiente a nivel de recuperación (Y) como mínimo del 80% del influente. Los valores de flujo de permeado observados en el estado estacionario (J_{ss}) son 7,6 y 9,6 L/hm² para FS_{1a} y FS_{1b}, respectivamente, en buena línea con los medidos previamente en los ensayos de flujo sostenible (J_{th}).

Del mismo modo, en la **Fig. 5.I.15** (panel derecho) se muestran los perfiles de flujo de permeado de la operación de NF a la presión de flujo sostenible ($P_{th} - J_{th}$) medida previamente (ver **Fig. 5.I.14** y **Tabla 5.I.9**).

El influente al módulo de NF será el permeado resultante de la UF de las alimentaciones FS_{1a} y FS_{1b} , que denominaremos por tanto FS_{1a}' y FS_{1b}' , respectivamente. De nuevo, después de la polarización, se alcanza un valor de flujo de permeado estacionario (J_{ss}), del orden de 10,1 L/hm^2 para FS_{1a}' y 12,3 L/hm^2 para FS_{1b}' , respectivamente. Estos valores se encuentran en un rango muy próximo a los valores de flujo sostenible medidos previamente por el método de Espinasse *et al.* (2002).

Por último, se completa el proceso en serie (batch) de membranas con la etapa de purificación final de OI. En el caso de las membranas de OI, no es posible medir valores de flujo de permeado sostenible ($J_{th} - P_{th}$), puesto que estas membranas no presentan un comportamiento de tipo histéresis para el flujo (Espinasse *et al.*, 2002; Field y Pearce, 2011). Por lo tanto, en este caso se llevan a cabo ensayos en modo recirculación (devolviendo al tanque de alimentación tanto la corriente de concentrado como la de permeado) a distintas presiones (10, 20 y 30 bar) para encontrar la presión óptima de trabajo. Al igual que para la operación con las membranas de UF y NF, se mantiene la temperatura ambiental (20 °C) y el caudal de entrada de 550 (L/h), es decir, flujo turbulento.

Se observa una pérdida de flujo de permeado del 15,9 %, 14,6 % y 19,1 % (ver **Fig. 5.I.16**) para los ensayos en modo recirculación para el influente proveniente de la NF del agua residual de vegetación o lavado del aceite (agua residual de la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) tratada simplemente por floculación pH-T, UF y NF (FS_{1a}'), mientras que del 12,3 %, 10,4 % y 12,8 % (**Fig. 5.I.17**) para OVW-2 tratada ulteriormente por fotocátalisis UV/ TiO_2 y UF + NF (FS_{1b}').

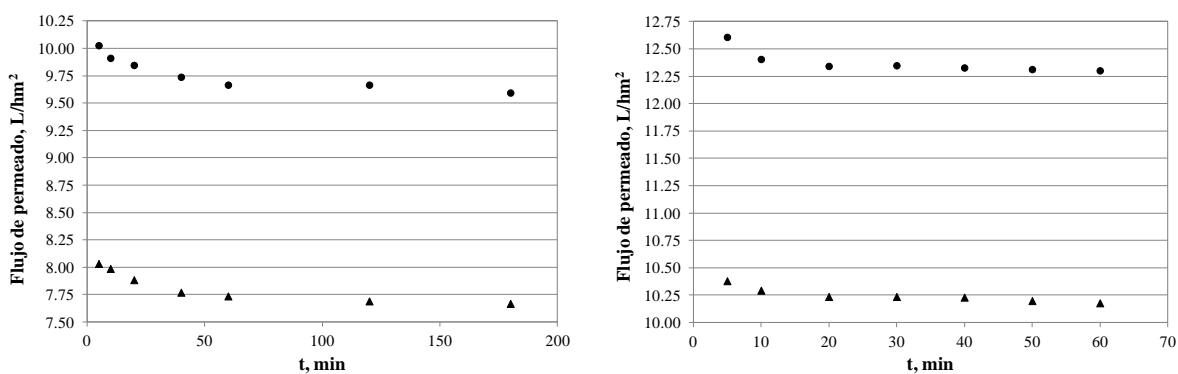
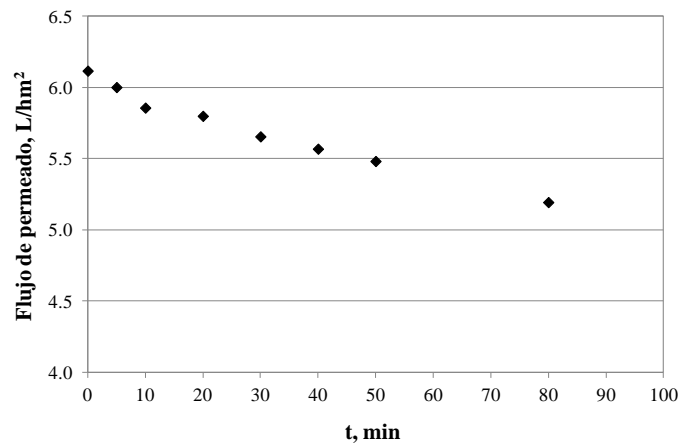
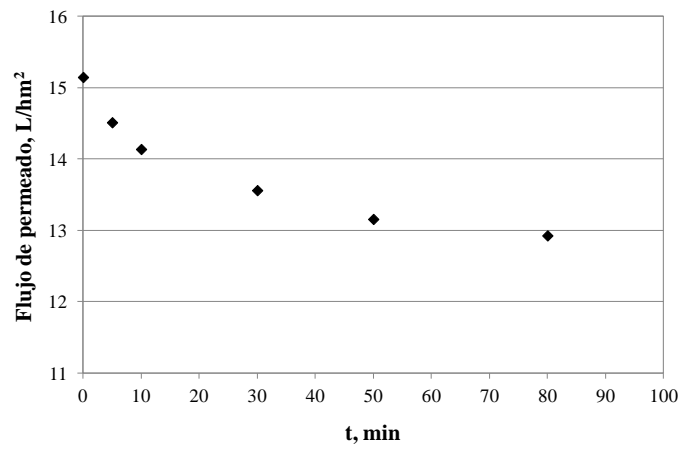


Fig. 5.I.15. UF (panel izq.) y UF (panel derecho) en discontinuo (batch): FS_{1a} (▲) y FS_{1b} (●).

A)



B)



C)

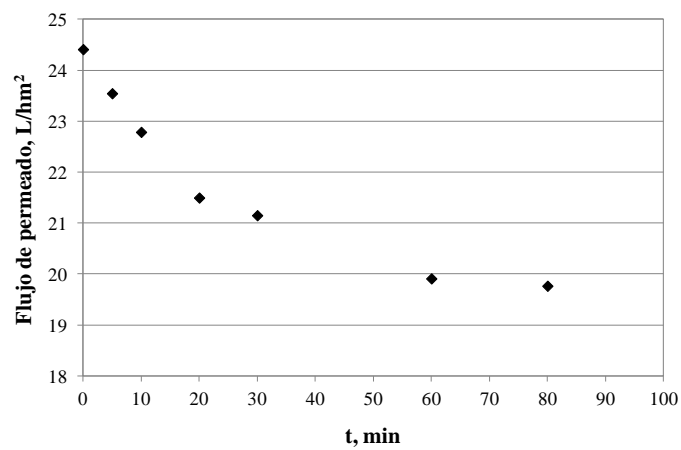
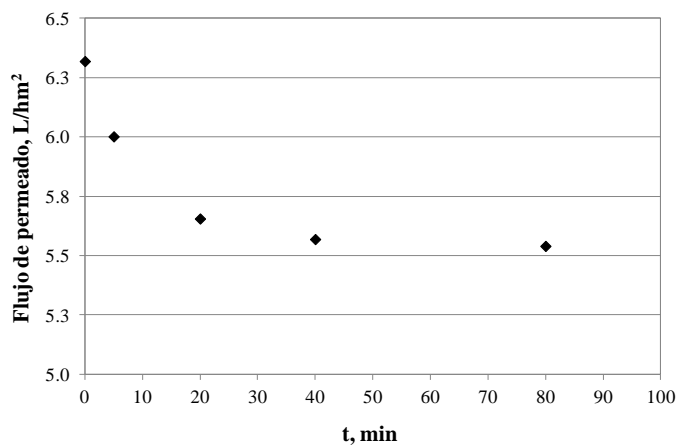
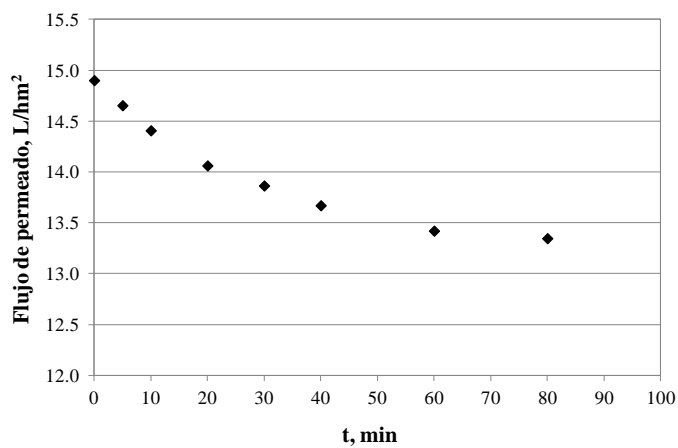


Fig. 5.I.16. Ensayos de OI en modo recirculación: 10 bar (panel A), 20 bar (panel B), 30 bar (panel C). OVW-2, FS_{1a}”.

A)



B)



C)

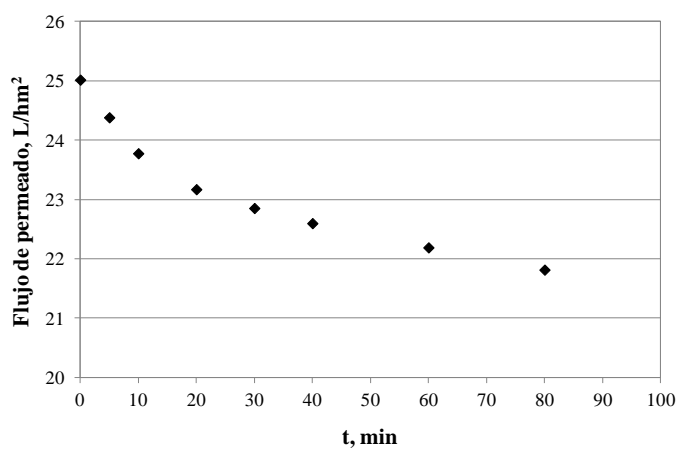


Fig. 5.I.17. Ensayos de OI en modo recirculación: 10 bar (panel A), 20 bar (panel B), 30 bar (panel C). OVW-2, FS_{1b}”.

Por tanto se elige la presión de 20 bar, al observarse una menor pérdida de flujo de permeado, como la presión de trabajo para la etapa de OI del permeado proveniente de la NF (FS_{1a}'' y FS_{1b}''). En la **Fig. 5.I.18** se observan los perfiles de flujo de permeado de la operación de OI en discontinuo a la dicha presión intermedia. El influente al módulo de OI será el permeado resultante de la UF y posterior NF de las alimentaciones FS_{1a} y FS_{1b}, denominadas por tanto FS_{1a}'' y FS_{1b}'', respectivamente.

Siguiendo con la tendencia observada previamente para las operaciones de UF y NF, de nuevo después de la polarización se alcanza un valor de flujo de permeado estacionario (J_{ss}), del orden de 10,5 L/hm² para FS_{1a}'' y 13,2 L/hm² para FS_{1b}'', respectivamente.

Estos valores se encuentran en un rango muy próximo a los valores de flujo medidos en los ensayos en modo recirculación. Se debe subrayar de nuevo un incremento notable (20,4 %) del flujo en estado estacionario para el influente OVW-2 pretratado por floculación pH-T + UF + NF (FS_{1a}''), frente al pretratado ulteriormente por fotocátalisis UV/TiO₂ (FS_{1b}'').

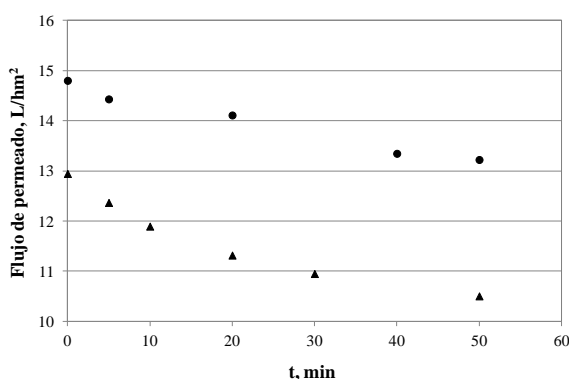


Fig. 5.I.18. OI en discontinuo (batch): FS_{1a}'' (▲) y FS_{1b}'' (●).

El factor de recuperación alcanzado por cada etapa de operación por membrana fue del 87,4 %, 84,2 % y 75,8 % para los procesos de UF, NF y RO, respectivamente, para la alimentación OVW-2 pretratada simplemente por floculación pH-T (FS_{1a}), mientras que se confirman mayores valores para el factor de recuperación - 88,1%, 85 % y 83,3 % - mediante la alimentación al proceso en serie de membranas del influente OVW-2 pretratado por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂ con el catalizador de núcleo ferromagnético preparado propiamente en el laboratorio (FS_{1b}).

Esto implica alrededor de un 62,5 % de recuperación total para el proceso de tratamiento que incluye la fotocátalisis UV/TiO₂, mientras que ésta es relativamente menor para el proceso que la excluye.

Debemos señalar que los factores de recuperación alcanzados por cada etapa de operación por membrana durante el presente trabajo deben ser considerados relativamente menores que los obtenidos normalmente (hasta 95 %). El volumen de stock de agua residual de partida disponible (20 L), así como el mínimo volumen requerido en el tanque de alimentación de la planta piloto de filtración por membranas disponible en el laboratorio para su correcta operación, limitaron la posibilidad de conseguir mayores valores de recuperación.

Al final del proceso en discontinuo de membranas en serie (UF + NF + OI) se obtienen valores de carga orgánica (DQO) en el permeado de 452 mg/L y 121 mg/L, para la alimentación OVW-2 pretratada simplemente por floculación pH-T (FS_{1a}) y para el influente OVW-2 pretratado por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂, respectivamente (FS_{1b}).

Por lo tanto, los estándares para la descarga del efluente a los sistemas municipales de las redes de alcantarillado de Italia (límite 500 mg/L), son satisfactoriamente cumplidos a través del presente proceso (sin o con fotocátalisis UV/TiO₂, FS_{1a} o FS_{1b}), mientras que los estándares de España (límite 125 mg/L) se alcanzan solamente a través del proceso completo con fotocátalisis UV/TiO₂ (FS_{1b}).

5.I.4.4.3. OMW-2: FS_{2a} vs. FS_{2b}

Los resultados de los ensayos de medición del flujo sostenible para ambas membranas (UF y NF) para la alimentación OMW-2 (FS_{2a} y FS_{2b}) se muestran comparativamente en las **Fig. 5.I.19**, respectivamente. Estos valores de flujo sostenible (J_{th}) observados para la UF fueron 10,1 L/hm² para FS_{2a} mientras que 13,2 L/hm² para FS_{2b}, respectivamente. Estos valores se corresponden con presiones de operación de 10 y 12 bar, respectivamente.

Por otro lado, para la membrana de NF los valores de flujo sostenible (J_{th}) denotados fueron 16,9 L/hm² para FS_{2a} mientras que 21 L/hm² para FS_{2b}, respectivamente, correspondientes a presiones de operación de 9 y 11 bar, respectivamente. Debemos señalar de nuevo que los valores de flujo sostenible observados para ambas membranas (UF y NF) aumentan cuando la alimentación (OMW-2) ha sido pretratada por fotocátalisis UV/TiO₂ después de la floculación pH-T (FS_{2b}), observándose incrementos del 23,5 % y 19,5% del flujo sostenible para las membranas de UF y NF, respectivamente.

Debemos igualmente subrayar, como hacíamos para la alimentación OVW-2, que se observaron mayores valores de flujo sostenible durante la operación de NF en contraste con la de UF, a pesar de que la membrana de UF presenta un mayor coeficiente de permeabilidad pura (K_w , ver **Tabla 5.I.1**) y por tanto serían esperables mayores valores de flujo sostenible para ésta. Como decíamos, esto se explica por la distribución del tamaño de partículas de la materia en

suspensión y coloidal, reportada en trabajos previos por Stoller (2009), donde el modelo de bloqueo de poros propuesto sostiene que sólo principalmente las partículas de un cierto tamaño provocan fouling en el corto plazo de operación, aquellas con un tamaño (d_p) del mismo orden del diámetro de los poros de la membrana (D_p). Como norma general se adopta que el bloqueo de los poros de las membranas será estadísticamente significativo cuando $0,1 < d_p/D_p < 10$.

El análisis de la distribución de tamaño de partículas del influente a cada etapa de membrana (**Tabla 5.I.10**, v_p : porcentaje total del número de partículas interferentes en función del D_p de cada membrana) muestra de nuevo un mayor número de partículas con un tamaño medio d_p similar al del diámetro de los poros D_p de la membrana de UF (2 nm), en contraste con las que se transfieren a través de la membrana de UF y tienen un tamaño medio próximo a 0,5 nm, dentro del rango del diámetro medio de la membrana de NF. Esto justifica, como decíamos análogamente para el caso de OVW-2, los menores valores de J_{th} efectivamente observados para la UF en comparación con los de la NF.

En la **Fig. 5.I.20** (panel izquierdo) se reportan los perfiles temporales de flujo de permeado para los ensayos en discontinuo de UF con ambas alimentaciones: OMW-2 tratada simplemente por floculación pH-T (FS_{2a}) y tratada ulteriormente por fotocátalisis UV/TiO₂ (FS_{2b}). De nuevo observamos que al operar a valores de presión (P_{th}) correspondientes a los valores de flujo de permeado sostenible (J_{th}) se denota en una velocidad de formación de fouling muy baja y constante, una vez que se establece el perfil de polarización por concentración los primeros minutos de operación, alcanzándose un plateau para ambos experimentos de UF en discontinuo hasta el final del tiempo de operación, correspondiente a nivel de recuperación (Y) como mínimo del 80% del influente. Los valores de flujo de permeado observados en el estado estacionario (J_{ss}) son 9,7 y 12,8 L/hm² para FS_{2a} y FS_{2b} , respectivamente, en buena línea con los medidos previamente en los ensayos de flujo sostenible (J_{th}).

Análogamente, en la **Fig. 5.I.20** (panel derecho) se adjuntan los perfiles de flujo de permeado de la operación con la membrana de NF a la presión de flujo sostenible ($P_{th} - J_{th}$) medida previamente (ver **Fig. 5.I.19** y **Tabla 5.I.10**). El influente al módulo de NF será el permeado resultante de la UF de las alimentaciones FS_{2a} y FS_{2b} , que denominaremos por tanto FS_{2a}' y FS_{2b}' , respectivamente. Después de la polarización se alcanza de nuevo un valor de flujo de permeado estacionario (J_{ss}), del orden de 16,1 L/hm² para FS_{2a}' y 19,7 L/hm² para FS_{2b}' , respectivamente, valores que se encuentran en un rango muy próximo a los valores de flujo sostenible medidos previamente por el método de Espinasse *et al.* (2002).

Finalmente se completa el proceso en serie (batch) de membranas con la etapa de purificación final de OI. Como se indicaba anteriormente, no es posible medir los valores de

flujo de permeado sostenible ($J_{th} - P_{th}$) en el caso de las membranas de OI, puesto que estas membranas no presentan un comportamiento histérico para el flujo (Espinasse *et al.*, 2002; Field y Pearce, 2011), y por tanto - como se hizo para la OVW-2 - se llevan a cabo ensayos en modo recirculación (devolviendo al tanque de alimentación tanto la corriente de concentrado como la de permeado) a distintas presiones (10, 20 y 30 bar) para encontrar la presión óptima de trabajo. Se mantiene la temperatura ambiental (20 °C) y el caudal de entrada de 550 (L/h), es decir, flujo turbulento, al igual que para la operación con las membranas de UF y NF.

Se observa una pérdida de flujo de permeado del 13 %, 8,9 % y 11,7 % (**Fig. 5.I.21**) para los ensayos en modo recirculación para el influente proveniente de la NF del OMW-2 pretratada sólo por floculación pH-T, UF y NF (FS_{2a}’), mientras que del 8,9 %, 8,4 % y 9,5 % (**Fig. 5.I.22**) para OMW-2 tratada ulteriormente por fotocátalisis UV/ TiO₂ y UF + NF (FS_{2b}’).

En conclusión, se selecciona la presión de 20 bar como presión de trabajo para la etapa de OI, al observarse una menor pérdida de flujo de permeado en los ensayos previos en modo recirculación. En la **Fig. 5.I.23** se observan los perfiles de flujo de permeado de la operación de OI en discontinuo a la presión elegida. El influente al módulo de OI será el permeado resultante de la UF y posterior NF de las alimentaciones FS_{2a} y FS_{2b}, denominadas por tanto FS_{2a}’ y FS_{2b}’, respectivamente.

Conforme a la tendencia observada anteriormente para las operaciones de UF y NF, después de la polarización se alcanza de nuevo un valor de flujo de permeado estacionario (J_{ss}), del orden de 12,6 L/hm² para FS_{2a}’ y 15,3 L/hm² para FS_{2b}’, respectivamente, en un rango muy próximo a los de flujo medidos en los ensayos en modo recirculación. Se advierte de nuevo un incremento notable (17,7 %) del flujo en estado estacionario para el influente OMW-2 pretratado por floculación pH-T + fotocátalisis UV/TiO₂ + UF + NF (FS_{2b}’), en comparación al no pretratado por fotocátalisis UV/TiO₂ (FS_{2a}’).

Por último, el factor de recuperación cada etapa de operación por membrana fue del 89,4 %, 88,6 % y 81,7 % para los procesos de UF, NF y RO, respectivamente, para la alimentación OMW-2 pretratada simplemente por floculación pH-T (FS_{2a}), mientras que se confirman mayores valores para el factor de recuperación - 90,6%, 90 % y 85 % - mediante la alimentación al proceso en serie de membranas del influente OMW-2 pretratado por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂ con el catalizador de núcleo ferromagnético preparado propiamente en el laboratorio (FS_{2b}).

Esto resulta en un 69,3 % de recuperación total para el proceso de tratamiento que incluye la fotocátalisis UV/TiO₂, factor de recuperación que resulta menor para el proceso que la excluye.

Tabla 5.I.10

Flujo sostenible (J_{th}) - presión (P_{th}) y porcentaje partículas interferentes (v_p). OMW-2.

Influente a la membrana (FS)	UF		NF	
	FS _{2a}	FS _{2b}	FS _{2a}	FS _{2b}
J_{th} , L/hm ²	10,1	13,2	16,9	21
σ_s , %	0,1	0,09	0,12	0,11
P_{th} , bar	10	12	9	11
v_p , %	47,2	35,5	29,9	24,7

σ_s : desviación estándar (%).

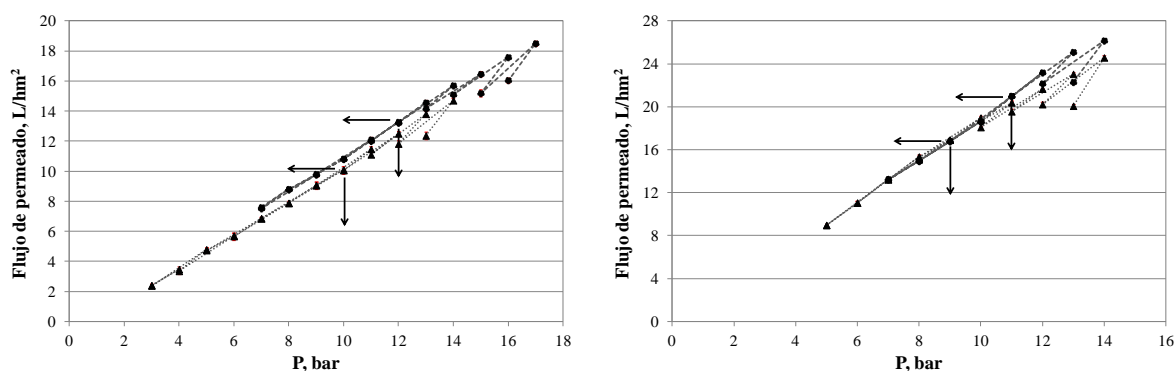


Fig. 5.I.19. Análisis del flujo sostenible (J_{th}) para la etapa de UF (panel izquierdo) y NF (panel derecho): FS_{2a} (▲) y FS_{2b} (●).

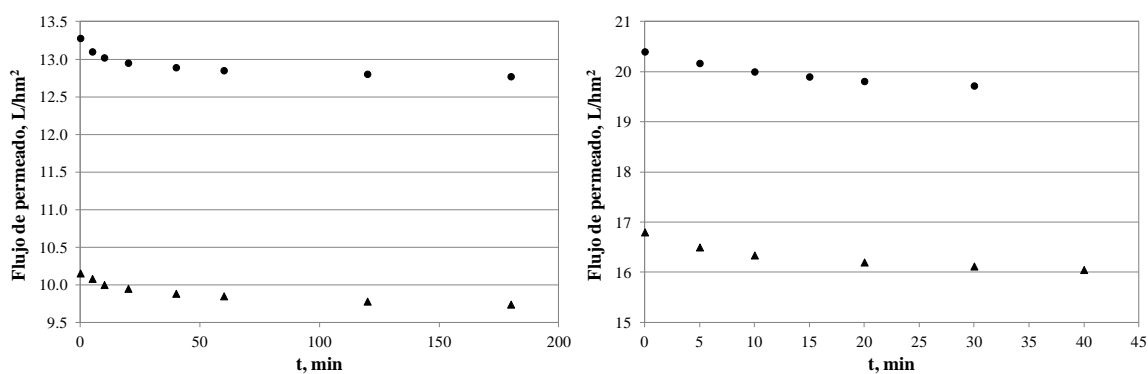
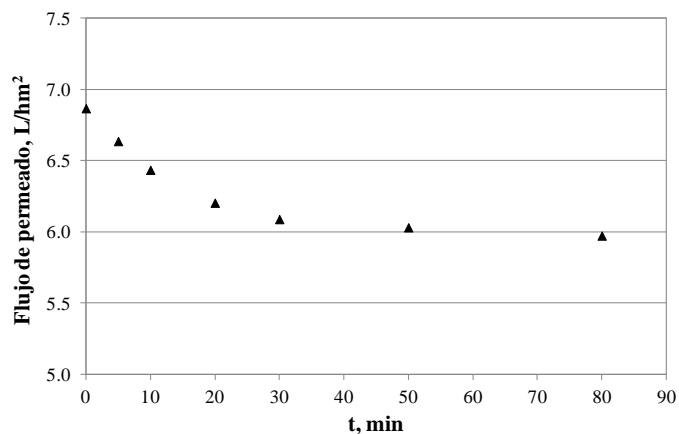
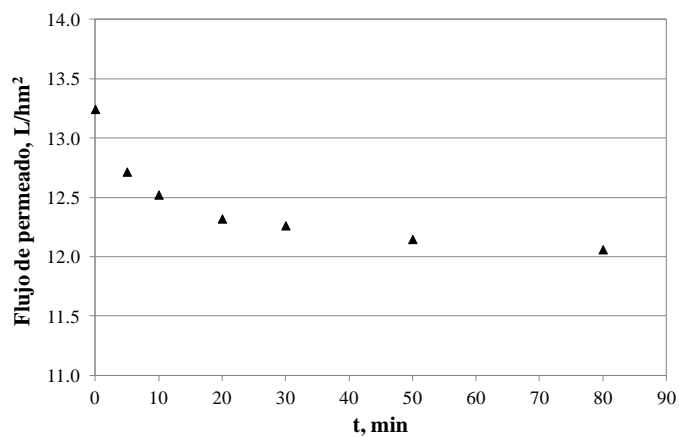


Fig. 5.I.20. UF (panel izquierdo) y NF (panel derecho) en discontinuo (batch): FS_{2a} (▲) y FS_{2b} (●).

A)



B)



C)

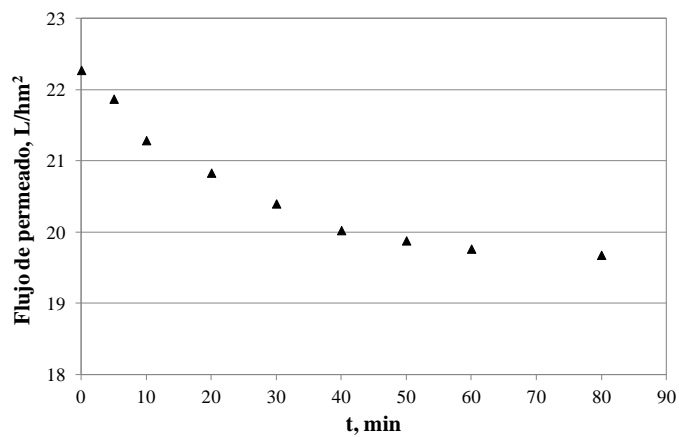
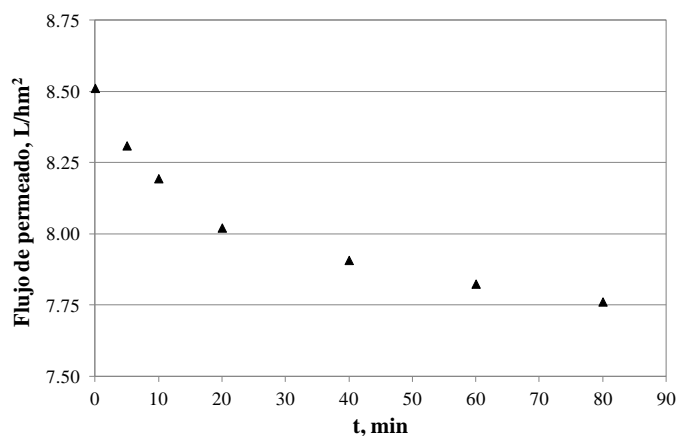
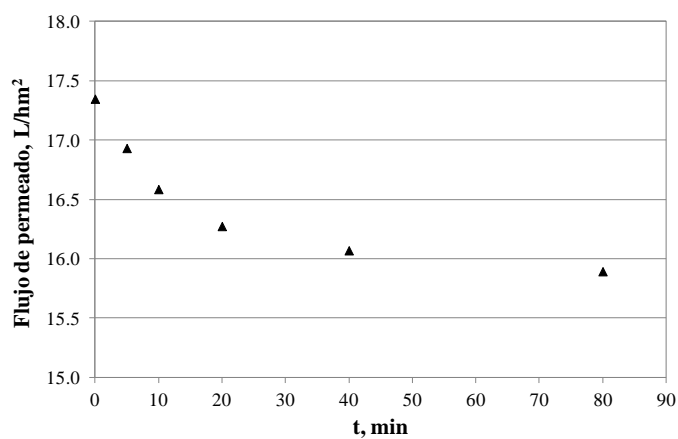


Fig. 5.I.21. Ensayos de OI en modo recirculación: 10 bar (panel A), 20 bar (panel B), 30 bar (panel C). OMW-2, FS_{2a}''.

A)



B)



C)

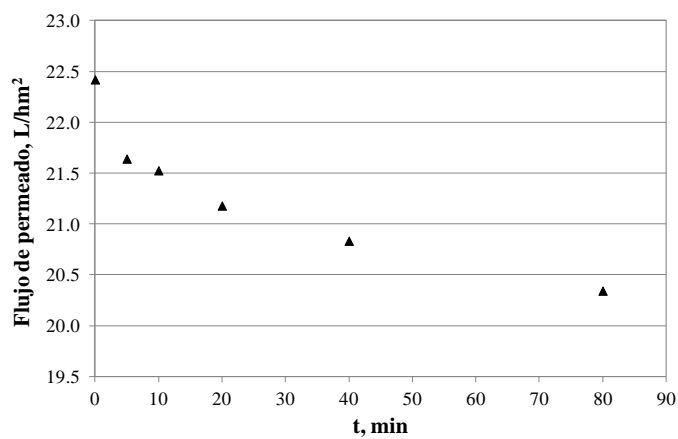


Fig. 5.I.22. Ensayos de OI en modo recirculación: 10 bar (panel A), 20 bar (panel B), 30 bar (panel C). OMW-2, FS_{2b}”.

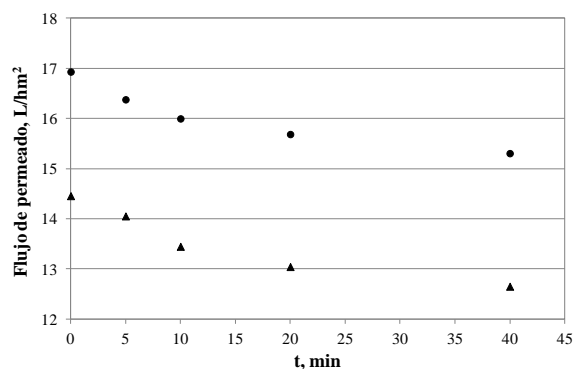


Fig. 5.I.23. OI en discontinuo (batch): FS_{2a}'' (▲) y FS_{2b}'' (●).

5.I.4.4.3. Proceso en discontinuo de filtración por membranas en serie: comparativa OVW-2 (FS₁) vs. OMW-2 (FS₂)

Finalmente, a la salida del proceso en discontinuo de membranas en serie (UF + NF + OI) se obtienen valores de carga orgánica (DQO) en el permeado de 62,7 mg/L y 10 mg/L, para la alimentación OMW-2 pretratada simplemente por floculación pH-T (FS_{2a}) y para el influente OMW-2 pretratado por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂, respectivamente (FS_{2b}). Por lo tanto, se cumplen ampliamente los estándares para descargar el efluente a los sistemas municipales de alcantarillado de Italia (límite 500 mg/L) y de España (límite 125 mg/L) a través de ambos procesos.

En la **Tabla 5.I.11** se ofrece un resumen general de los resultados obtenidos en cada una de las etapas del proceso de filtración en serie por membranas (UF + NF + OI), incluyendo los coeficientes de rechazo de materia orgánica (R_{DQO}) y el factor de recuperación (Y) alcanzado en cada una de ellas.

El proceso para el tratamiento a escala planta piloto del agua residual del lavado del aceite (agua residual a la salida de la centrífuga vertical, OVW-2) de manera individual (que hemos denominado “feedstock 1”, FS₁) y de la mezcla 1:1 v/v de ambas agua residual del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2, que hemos denominado como “feedstock 2, FS₂), consistente en una pretratamiento que consta de floculación pH-T seguida de fotocátalisis UV/TiO₂ con catalizador compuesto de TiO₂ de núcleo ferromagnético, fabricado propiamente en el laboratorio, se muestra efectivo para la depuración de estas aguas residuales.

El proceso de fotocátalisis promueve un incremento sensible en cuanto a las prestaciones de flujo sostenible de todas las etapas del proceso batch de membranas en serie (UF + NF + OI) debido en parte a la reducción de la carga orgánica (DQO), del orden de 23,5 % y 56,7 % para el caso de OVW-2 y OMW-2, junto con el cambio de la distribución de tamaño

de partículas en suspensión y materia coloidal de las alimentaciones (OVW-2 vs. OMW-2). La menor concentración de partículas, así como la reducción del número de las mismas con un tamaño similar al del diámetro medio de los poros de las distintas membranas, dio lugar a un menor fouling de éstas. De hecho, se observa que la etapa de fotocátalisis UV/TiO₂ conlleva una ulterior reducción del orden de 19,2 % y 27,5 % para el caso de OVW-2 y OMW-2, respectivamente, de la carga de fenoles totales, que tienen un tamaño de corte molecular (MWCO) en el rango 0,5 - 20 kDa y por tanto se encuentran en un rango próximo al del MWCO de la membrana. Esto asegura un incremento del flujo sostenible (J_{th}) para las membranas de UF, NF y OI, respectivamente, del 22,3 %, 17,6 % y 20,4 % para la alimentación con OVW-2, así como del 23,5 %, 19,5% y 17,7 % del flujo sostenible en el caso del stock de OMW-2, respecto de la alimentación pretratada simplemente por floculación pH-T.

Asimismo, se observa un incremento considerable del flujo sostenible (J_{th}) - del orden del 25 %, 37,6% y 13,7% para las etapas de UF, NF y OI (**Tabla 5.I.11**), respectivamente - en el caso de la mezcla de ambas aguas residuales (agua del lavado de las aceitunas, OWW, y agua residual a la salida de la centrifugación vertical del lavado del aceite, OVW-2; OVW-2 + OWW = OMW-2), en base a la dilución de la carga contaminante, sobre todo orgánica (DQO, ver **Tabla 5.I.2**) que se consigue al mezclar ambos efluentes. Es más, se confirman mayores valores para el factor de recuperación - 90,6%, 90 % y 85 % - mediante la alimentación al proceso en serie de membranas del influente OMW-2 (mezcla de OVW-2 + OWW = OMW-2) pretratado por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂ con el catalizador de núcleo ferromagnético preparado propiamente en el laboratorio (FS_{2b}), que con el mismo tratamiento con la alimentación FS_{1b} (OVW-2), donde se alcanzaron factores de recuperación del 88,1%, 85 % y 83,3 % para las etapas de UF, NF y OI respectivamente.

Finalmente, se consigue alcanzar mediante el presente proceso los parámetros para la descarga de las aguas residuales de la industria oleícola (tanto para el caso del OVW-2 tratada por separado así como la mezcla de OVW-2 + OWW = OMW-2) en los sistemas de alcantarillado municipal.

El novedoso catalizador compuesto de TiO₂ de núcleo ferromagnético puede ser recuperado de la corriente de agua residual mediante trampas imantadas para su reutilización, dando un sensible impulso económico al proceso. En este sentido, estamos trabajando en el desarrollo en un futuro próximo de un catalizador ferromagnético de dióxido de titanio dopado, activo bajo la luz solar, que podría eliminar la necesidad de utilizar irradiación eléctrica mediante lámparas de UV, valiéndose de la fuente inagotable de luz solar disponible en los países sureños donde está más ampliamente implementada esta industria. Este proceso se muestra prometedor para el futuro tratamiento de los efluentes de la industria oleícola.

Tabla 5.I.11

Resumen de los resultados de las etapas del proceso en discontinuo por membranas.

Efluente	Membrana	Alimentación (FS)	R _{DQO} , %	J _{ss} , L/hm ²	P _{th} , bar	Y, %
OVW-2	UF	FS _{1a}	39,9	7,6	8	87,4
		FS _{1b}	48,5	9,6	9	88,1
	NF	FS _{1a} '	69,4	10,2	7	84,2
		FS _{1b} '	76,6	12,3	8	85
	RO	FS _{1a} ''	82,8	10,5	20	75,8
		FS _{1b} ''	90,5	13,2	20	83,3
OMW-2	UF	FS _{1a}	40,9	9,7	10	89,4
		FS _{1b}	50,1	12,8	12	90,6
	NF	FS _{1a} '	70,2	16,1	9	88,6
		FS _{1b} '	77,7	19,7	11	90
	RO	FS _{1a} ''	90,2	12,6	20	81,7
		FS _{1b} ''	94,5	15,3	20	85

Referencias

- Akdemir, E. O., Ozer, A., 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater, *Desalination* 249, 660-666.
- Borsani, R., Ferrando, B., 1996. Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries, *Desalination* 108, 281-286.
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., Calgari, S., 1988. Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes, *Water Res.* 22 (12), 1491-1494.
- Cañizares, P., Martínez, L., Paz, R., Saéz, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2006. Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (8), 1331-1337.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A., 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes, *Environ. Manage.* 90, 410-420.
- Chatterjee, D., Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol.* 6, 186-205.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., 2009. Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters, *Catalysis Today* 144, 143-148.
- Chen, D., Geng, Z.J.J., Wang, Q., Yang, D., 2007. Carbon and nitrogen CO-doped TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2741-46.
- Coskun, T., Debik, E., Demir, N. M., 2010. Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination* 259, 65-70.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2005. *Water treatment: Principles and Design*, second ed., Wiley, New Jersey.
- Espinasse, B., Bacchin, P., Aimar, P., 2002. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146, 91-96.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100, 259-272.
- Field, R.W., Pearce, G. K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38-44.
- García-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E., 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Research.* 44, 3883-3892.

Grafias, P., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2010. Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: an efficient hybrid process, *Water Res.* 44 (9), 2773-2780.

Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA/AWWA/WEF, 16th ed., Washington DC. Cabs.

Hong, S.K., Elimelech, M., 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 132, 159-181.

Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Separ. Purif. Technol.* 36 (1), 23-31.

Jin, X., Jawor, A., Kim, S., Hoek, E., 2009. Effects of feed water temperature on separation performance and organic fouling of brackish water RO membranes. *Desalination* 239, 346-359.

Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion, *Water Res.* 40, 2007-2016.

Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation, *Separ. Purif. Technol.* 70 (2), 141-146.

Li, G., Li, L., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F., 2005. High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics and surface hydration chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (24), 8659-8666.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, J.A. Giménez Casares, J. Ochando, 2011. Degradation of organic matter in olive oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction, *Chem. Eng. Journal.* 173 (2), 503-510.

Ochando-Pulido, J. M., Rodríguez-Vives, S., Martínez-Ferez, A., 2012. The effect of permeate recirculation on the depuration of pretreated olive mill wastewater through reverse osmosis membranes, *Desalination* 286, 145-154.

Papastefanakis, N., Mantzavinos, D., Katsaounis, A., 2010. DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO₂ anode, *J. Appl. Electrochem.* 40 (4), 729-737.

Paraskeva, C.A., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E. D., Kanellopoulou, G., Koutsoukos, P.G., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, *Desalination* 213, 218-229.

Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V., 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes, *Separ. Purif. Technol.* 63 (3), 648-653.

Russo, C., 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW), *J. Membr. Sci.* 288, 239-246.

Stoller, M., 2009. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction, *Desalination* 240, 209-217.

Stoller, M., 2011. Effective fouling inhibition by critical flux based optimization methods on a NF membrane module for olive mill wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 168, 1140-1148.

Stoller, M., Chianese, A., 2006. Process intensification techniques for the production of undermicronic particles by precipitation, *Compositi e Nanotecnologie* 1, 45- 49.

Stoller, M., Miranda, L., Chianese, A., 2007. Optimal feed location in a spinning disc reactor for the production of TiO₂ nanoparticles, *Ecomondo, Proceedings*.

Stoller, M., Bravi, M., Chianese, A., 2012. Threshold flux measurements of a nanofiltration membrane module by critical flux data conversion. *Desalination*, doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.013.

Tezcan Ün, Ü., Altay, U., Koparal, A.S., Oğutveren, U.B., 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation, *Chem. Eng. J.* 139, 445-452.

Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A. S., Öğütveren, Ü.B., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters, *Separ. Purif. Technol.* 52 (1), 136-141.

Turano, E., Curcio, S., De Paola, M. G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *J. Membr. Sci.* 206, 519-531.

Vyas, H.K., Bennett, R.J., Marshall, A.D., 2002. Performance of cross flow MF during constant TMP and constant flux operations, *Int. Diary J.* 12, 473-479.



CONCLUSIONES

- I. La caracterización físico-química del efluente oleícola (OMW) tras el pretratamiento físico-químico terciario puesto a punto por el grupo de investigación de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos (TEP025) muestra una alta concentración de materia disuelta, principalmente iones monovalentes y divalentes, sodio (534,0 - 728,7 mg/L) y cloruros (875,8 - 1045,1 mg/L) así como hierro (hasta 1 ppm) que se reflejan en los altos valores de conductividad (3,2 - 3,6 mS/cm), y también sólidos en suspensión totales (14 - 16 mg/L) y una carga orgánica remanente importante (DQO: 120,5 - 226,6 mg O₂/L) de la que destaca una concentración considerable de partículas coloidales de pequeño tamaño (3 - 30 kDa), siendo además muy importante la presencia de hasta un 40 % de partículas de tamaño comprendido entre 0,1 - 10 nm, que no pueden ser eliminados por procesos físico-químicos convencionales, lo que conduce a la búsqueda de nuevos mecanismos de separación, como la tecnología de membranas, para la purificación final de este efluente.
- II. Los microanálisis de la capa activa de las membranas vírgenes de nanofiltración y ósmosis inversa seleccionadas confirman la composición química de poliamida, por la presencia de picos de carbono, azufre y oxígeno. El análisis de la topología de la capa activa de las membranas por microscopía de barrido electrónico de alta resolución (HR-SEM) revela que la rugosidad media observada siguió la siguiente secuencia, en orden creciente: AK (OI) > DK (NF) > SC (OI). Las permeabilidades determinadas para cada membrana han resultado directamente proporcionales a las rugosidades observadas (mayor rugosidad, mayor superficie efectiva). La membrana de OI modelo AK presenta una permeabilidad hidráulica pura (6,07 L/m²h·bar a 22 ° C) más de cuatro veces superior a la otra membrana de OI seleccionada, modelo SC, que exhibe una permeabilidad de 1,41 L/m²h·bar (a 22 ° C), y hasta casi cinco veces superior en el caso de la permeabilidad con el efluente oleícola pretratado (4,16 L/m²h vs. 0,86 L/m²h a 22 ° C).
- III. Durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada, un aumento de la velocidad tangencial (2,55 - 5,09 m/s, N_{Re} de 1,3 - 2,6·10⁴) atenúa la concentración por polarización para ambas membranas de OI, no sólo aumentando del flujo inicial de permeado, sino asegurando también una reducción de la pérdida del caudal de permeado a lo largo del tiempo de operación, tendiendo a alcanzar un plateau en el estado estacionario.
- IV. Un aumento de la presión de operación en la región de 15 - 25 bar durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada, no conlleva una mayor caída de flujo de permeado a lo largo del tiempo de operación para la membrana de OI de altas presiones (SC), pero sí un descenso rápido y constante del flujo de permeado a presiones superiores (35 bar), debido a la compresión de la capa de fouling, evidenciándose también fouling irreversible. Para la membrana AK (OI), la mayor presión de operación (8 bar) conduce a un incremento de la pérdida de flujo de permeado del 3 % respecto de la menor presión (5 bar).

- V. Un descenso de la temperatura de operación durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada, conduce a una menor pérdida de flujo de permeado para ambas membranas de OI, ya que el diámetro medio de las partículas orgánicas coloidales aumenta siendo en consecuencia mejor rechazadas por la membrana y derivando en un plateau de flujo de permeado interesante. No obstante, se ha detectado una atenuación de la pérdida de flujo de permeado con el incremento de la temperatura por encima de 22 ° C para la membrana de altas presiones (SC), debido al aumento de las difusividades de ambos solvente y solutos a través de la membrana por la menor viscosidad del disolvente y mayor solubilidad de la materia orgánica y por tanto mayor porosidad de los depósitos.
- VI. La recirculación de permeado durante el proceso de diafiltración del agua residual oleícola pretratada tiene implicaciones importantes como parámetro de operación clave para el control del ensuciamiento de ambas membranas de OI. Este hecho tiene un impacto aún mayor en el rendimiento de la membrana de OI de bajas presiones (AK), lo cual es especialmente relevante puesto que si bien esta membrana es capaz de ofrecer mayor producción de permeado a menores valores de presión de operación (31 L/m²h a 8 bar), sufre una pérdida del flujo de permeado muy rápida y acusada.
- VII. Las eficiencias del rechazo de especies aniónicas siguió la tendencia $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ mientras que las especies catiónicas siguieron la tendencia de rechazo $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$ durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada, como norma general independiente de las condiciones de operación y para ambas membranas de OI (SC y AK), registrándose concentraciones para los aniones y cationes divalentes en el permeado inferiores a 1 ppm. Asimismo, el rechazo de todas las especies aniónicas observado fue ligeramente superior (alrededor del 0,5 %) al de las catiónicas. En consecuencia, se ha conseguido un 98,6 - 98 % y un 98 - 97,5 % de reducción de la conductividad (EC) con las membranas SC y AK (OI), respectivamente.
- VIII. Durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con ambas membranas de ósmosis inversa, tiene lugar una acidificación de la corriente de permeado respecto del influente, en mayor o menor grado en función de las condiciones de operación debido al aumento del ratio entre dióxido de carbono libre y alcalinidad.
- IX. Se alcanza el rechazo completo (100 %) de compuestos fenólicos (TPh) y hierro total durante el curso de los experimentos de OI del proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con ambas membranas para todas las condiciones operativas y desde el inicio del tiempo de operación. Estos valores de rechazo, asimismo, se mantuvieron constantes durante todo el tiempo del proceso de OI en semicontinuo, concentrándose la carga total en la corriente de rechazo.

- X. Durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada se alcanza un 96,4 % y un 94,7 % de reducción de la DQO con las membranas SC y AK (OI), respectivamente, siendo muy importante señalar además que la recirculación de permeado promovió un aumento de dichos valores hasta alcanzar el rechazo completo (100 %) con la membrana de altas presiones (SC) y hasta un 97 % con la de alta productividad (AK).
- XI. El protocolo de limpieza óptimo ha consistido en (i) limpieza ácida con ác. cítrico 1-hidrato (0,1 % p/v) seguida de (ii) limpieza alcalina-detergente con disolución de NaOH + SDS (0,1 % p/v) a 2,7 bar, 4 m/s, 30 °C durante 25 min en modo recirculación, enjuagando (“rinsing”) la membrana con agua MilliQ® (18 MΩ·cm) entre cada una de las etapas (2,7 bar, 4 m/s) para retirar restos de los agentes de limpieza que pudieran quedar sobre su superficie, así como de manera previa y al final de la limpieza química. Sin embargo, se ha apreciado que, tras los ensayos en semicontinuo (diafiltración) con el agua oleícola pretratada llevados a cabo bajo una mayor velocidad tangencial (5,09 m/s, $N_{Re} = 2,6 \cdot 10^4$), la recuperación de la permeabilidad de las membranas SC (OI) y DK (NF) fue total al aplicar simplemente el protocolo de limpieza alcalina-detergente (NaOH + SDS 0,1 % p/v) con las condiciones operativas de limpieza óptimas estudiadas (2,7 bar, 4 m/s y 30 °C).
- XII. Para ambas membranas de OI, la resistencia por polarización durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada se incrementa con la presión y la temperatura de operación y disminuye con la velocidad tangencial y la recirculación del permeado.
- XIII. El ajuste a las leyes de bloqueo de los datos del proceso de diafiltración del agua residual oleícola pretratada propuesto por membranas de OI señalan el mecanismo de formación de capa gel o torta de filtración como controlante de la generación del fouling en ambas membranas de OI durante la etapa de transición y final estacionaria, independientemente de las condiciones de operación. Sin embargo, se observa también una no linealidad de las curvas respecto de la ecuación de formación de capa gel o torta de filtración durante las etapas iniciales de los ensayos con ambas membranas de OI, ajustándose claramente al mecanismo de bloqueo intermedio o parcial de defectos de superficie en las etapas iniciales una vez estabilizado el perfil de concentración por polarización inicial, así como también tramos de transición de un mecanismo a otro en los que ambos mecanismos son proporcionales.
- XIV. El modelo de flujo crítico se ajusta de manera satisfactoria a los datos experimentales durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con ambas membranas de OI, y los valores paramétricos de flujo crítico estimados se aproximan a los valores de flujo de permeado estacionario observados experimentalmente.
- XV. Durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada el flujo sostenible de la membrana de nanofiltración (DK) seleccionada es del orden de 69 L/m²h, correspondiente a una diferencia de presión de 15 bar, y muestra una relación

semilogarítmica con la concentración inicial de la materia orgánica en el influente, alcanzándose en esas condiciones de operación una reducción del valor de la DQO del 76,8 % y de la electroconductividad del 38,5 % en el permeado para un factor de recuperación del 90 %, lo que pone de relieve que una etapa de NF puede proveer un caudal alto y estable a la etapa final de purificación por OI, con una disminución previa de la concentración de materia orgánica y sólidos disueltos considerable.

- XVI. El pH de trabajo durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con la membrana de NF (DK) debe estar por encima del punto de carga cero (PZC) de ésta (5,8), puesto que la intensidad de las interacciones electrostáticas entre la superficie de la membrana de NF y las partículas coloidales y orgánicas crece monótonamente con el valor del pH, añadiéndose a los efectos estéricos.
- XVII. Una mayor velocidad tangencial (2,55 - 4 m/s) durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con la membrana de NF (DK) promueve un incremento de la turbulencia (del N_{Re} de $1,3 \cdot 10^4$ - $2,1 \cdot 10^4$) que permite un aumento del valor de flujo sostenible (del 3,7 %), constatándose un estado de operación de cuasi-cero fouling (1,6 %).
- XVIII. Durante el proceso de diafiltración propuesto del agua residual oleícola pretratada con la membrana de NF (DK), una temperatura de operación de 15 a 22 ° C asegura una menor caída del caudal de permeado (6,3 % y 5,3 % respectivamente). Un aumento de la temperatura por encima de 22 ° C deriva en un incremento del 3,2 % de la pérdida de flujo de permeado, ya que se potencia la probabilidad de fouling por bloqueo total o parcial de los defectos de la capa activa, así como constricción de los mismos aumenta al disminuir el tamaño medio de partícula aproximándose al tamaño medio de poro de la membrana de NF.
- XIX. La purificación final por ambas membranas de ósmosis inversa, tras el proceso de tratamiento terciario consistente en (i) floculación previa, (ii) oxidación química pseudo-Fenton, (iii) floculación-neutralización, (iv) decantación y (v) filtración (a través de filtros en serie arena gruesa y hueso de aceituna), asegura valores de DQO y conductividad (EC) en el permeado, así como específicamente iones cloruro, sodio y hierro por debajo de los límites para su reutilización en el proceso de producción (DQO < 5 mg O₂/L, conductividad < 2,5 mS/cm, respectivamente, [Hierro total] < 200 mg/L, [Cl⁻] < 250 mg/L, [Na⁺] < 200 mg/L) y vertido a cauces públicos (pH 6 - 9, EC < 2 mS/cm, DQO < 125 mg/L, solidos en suspensión totales < 35 mg/L), en el lavado de las aceitunas.
- XX. El proceso de diafiltración propuesto con la membrana de nanofiltración consigue la reducción de la toxicidad por salinidad del agua residual oleícola pretratada seleccionada, alcanzando valores de EC y sales totales disueltas por debajo de los límites para su reutilización para riego (conductividad < 2 mS/cm, sales disueltas < 2000 mg/L, [Cl⁻] < 1065 mg/L, [Na⁺] < 920 mg/L), así como valores de DQO (< 1000 mg O₂/L) y pH (6 - 9).

- XXI. En el tratamiento alternativo a escala planta piloto, una etapa ulterior de fotocátalisis UV/TiO₂ con el catalizador de núcleo ferromagnético preparado propiamente en el laboratorio promueve, para ambas alimentaciones (agua de vegetación y lavado de aceite, OVW-2, así como la mezcla 1:1 v/v de ésta con el agua residual del lavado de las aceitunas, OMW-2) no sólo un mayor factor de recuperación del influente (88,1%, 85 % y 83,3 % para cada etapa de membrana respectivamente) sino también un incremento sensible del flujo sostenible de todas las etapas del proceso batch de membranas espirales en serie (UF + NF + OI), derivando en un menor fouling de éstas debido a la reducción del número de partículas con un tamaño similar al del diámetro medio de los poros de las distintas membranas, en parte por la reducción de la carga orgánica (DQO), de 23,5 % y 56,7 % para el caso de OVW-2 y OMW-2, así como de la carga de fenoles totales, de 19,2 % y 27,5 % para el caso de OVW-2 y OMW-2 respectivamente, que tienen un tamaño de corte molecular (0,5 - 20 kDa) en un rango próximo al de las membranas.
- XXII. La mezcla de ambas aguas residuales de almazaras (OVW-2 + OWW-2) asegura un incremento considerable del flujo sostenible para todas las etapas del proceso alternativo de tratamiento a escala planta piloto en discontinuo por membranas espirales en serie (UF + NF + OI) (25 %, 37,6 % y 13,7 % respectivamente) tras floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂ con el catalizador de núcleo ferromagnético preparado propiamente en el laboratorio, confirmándose además mayor factor de recuperación de la alimentación para cada una de ellas (90,6 %, 90 % y 85 %).
- XXIII. A la salida del proceso en discontinuo por membranas espirales en serie (UF + NF + OI) se obtienen valores de carga orgánica (DQO) en el permeado de 62,7 mg/L y 10 mg/L para el tratamiento de la mezcla 1:1 v/v de agua residual del lavado del aceite y aceitunas (OMW-2) pretratada simplemente por floculación pH-T y pretratada por floculación pH-T y ulterior fotocátalisis UV/TiO₂, respectivamente, así como de 452 mg/L y 121 mg/L, para el tratamiento del agua residual de centrífuga pretratada por los mismos procedimientos, respectivamente, cumpliéndose ampliamente los estándares para descargar el efluente a los sistemas municipales de alcantarillado de Italia (límite 500 mg/L) y de España (límite 125 mg/L), salvo en el caso de los límites de la legislación española para el agua residual de centrífuga pretratada simplemente por floculación pH-T.



PUBLICACIONES EN REVISTAS

INTERNACIONALES DE IMPACTO

