

DEPURACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA POR TECNOLOGÍA DE NANOFILTRACIÓN: ANÁLISIS DEL FLUJO CRÍTICO

Autores: J.M.Ochando-Pulido^{1(*)}, M. D. Víctor-Ortega¹, A. Martínez-Férez¹

(*) jmochandop@ugr.es

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 18071 Granada, España

Resumen

La industria del aceite de oliva, una de las principales actividades agrícolas de los países de la cuenca mediterránea, genera grandes cantidades de efluentes contaminados caracterizados por un grado muy alto y variable de contaminantes, lo que conduce a una complejidad enorme en su tratamiento. Sólo en España esto plantea un volumen total de más de 9 millones de m³ al año.

En este trabajo, se realizó el tratamiento de los efluentes residuales de la industria oleícola (OME) mediante un pretratamiento seguido de nanofiltración. Ambas corrientes se procesaron mediante los siguientes procesos de pretratamiento: (i) floculación pH - temperatura + ultrafiltración (UF), (ii) floculación pH - temperatura + fotocátalisis UV/TiO₂ + UF. Finalmente, se verificó el cumplimiento de los estándares de descarga en alcantarillados municipales e irrigación.

Tras la optimización del flujo umbral, la membrana de NF mostró un rendimiento estable y los problemas de ensuciamiento se superaron satisfactoriamente. En estado de equilibrio se alcanzaron 80 L h⁻¹m⁻² de permeado y valores de rechazo hasta 90 % y 60 % de los contaminantes orgánicos y electroconductividad, respectivamente. Esto aseguró valores paramétricos por debajo de los estándares para la reutilización del efluente regenerado con fines de riego y hacer el proceso de producción respetuoso con el medio ambiente.

Palabras clave

Flujo crítico, Fouling, Nanofiltración, Agua residual oleícola, Depuración de aguas residuales.

1. Introducción

Se ha experimentado en las últimas décadas un importante crecimiento de la industria del aceite de oliva debido a la modernización de las almazaras, en respuesta a la creciente demanda de aceite de oliva en todo el mundo en virtud de sus propiedades cosméticas nutricionales, antioxidantes y cardiosaludables. Como resultado, actualmente las almazaras producen diariamente de 10-15 m³ de aguas residuales de lavado de aceite (OOW) junto con 1 m³ de aguas residuales de lavado de aceitunas (OWW) de promedio.

En este trabajo se estudió el tratamiento de estos efluentes procedentes de un proceso de extracción de aceite de oliva de dos fases (OME- 2) a escala piloto. El procedimiento de depuración desarrollado integra un proceso de oxidación avanzada basada en el reactivo de Fenton (tratamiento secundario) junto con una última etapa de nanofiltración (NF) (etapa de purificación).

La NF persigue la purificación eficiente de la alta salinidad (Field y Pierce, 2011; Stoller, 2011). Existe típicamente una pérdida de rendimiento de la membrana debido a problemas de ensuciamiento. El ensuciamiento de las membranas juega un papel clave durante la operación, aumentando de los costos operativos y energéticos, así como frecuentes paradas para limpiezas in situ y también acortamiento de la vida útil.

La formación de fouling en las membranas fue modelizada por medio de la teoría del flujo sostenible. Field et al. (2011) introdujeron el concepto de flujo crítico para la microfiltración (MF) y posteriormente fue ampliado a los procesos de ultrafiltración (UF) y NF. Sin embargo, posteriormente se observó que durante el tratamiento de algunos efluentes, como en el caso de aguas residuales, por tecnología de membranas, este comportamiento no era siempre estrictamente observado, constatándose la presencia de fouling incluso por debajo de las condiciones críticas. Nació así la teoría del flujo “umbral”.

En esta línea, se analizaron los índices de ensuciamiento y los flujos en estado estacionario de la membrana NF. El objetivo del presente estudio fue investigar y modelizar los procesos de ensuciamiento (fouling) en la membrana NF seleccionada para la posterior purificación de OME-2 pretratado previamente. Previamente, las muestras de OME se procesaron mediante los siguientes procesos de pretratamiento: (i) floculación pH - temperatura + ultrafiltración (UF) (OMEpt1), (ii) floculación pH - temperatura + fotocátalisis UV/TiO₂ + UF (OME/pt2). Al final, se verificó el cumplimiento de las normas de descarga en alcantarillados municipales e irrigación.

2. Materiales y métodos

El equipo de filtración tangencial por membranas a escala planta piloto se muestra en la **Figura 1**, y las características de la membrana utilizada en el presente estudio se reportan en la **Tabla 1**. Finalmente, las características de las muestras de aguas residuales empleadas en este estudio se pueden consultar en la **Tabla 2**.

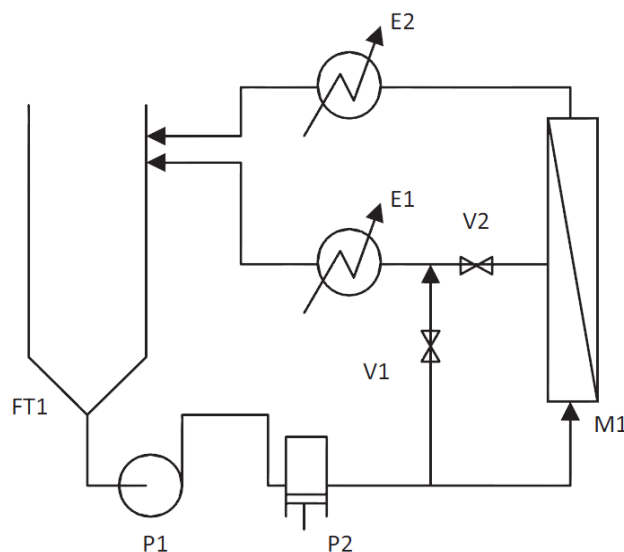


Figura. 1. Diagrama de flujo del equipo de filtración por membranas escala planta piloto, FT₁: tanque de alimentación, P₁: bomba de pistones, P₂: bomba volumétrica, V₁: válvula de regulación de bypass, V₂: válvula de regulación del retenido, E₁ and E₂: cambiadores de calor, M₁: módulo de membrana en espiral.

Tabla 1

Características de la membrana de NF seleccionada (fuente: proveedor).

Parámetros	
Modelo	DK2540F
Proveedor	GE Water & Process Tech.
Superficie, m ²	2.5
Permeabilidad (K _w), L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹	2.5 ± 0.5
Configuración	Espiral
Estructura química	Compuesta (TFC)
Composición química	Poliamida/polisulfona
MWCO, kDa	300
Tamaño de poro medio, nm	0.5
Máxima presión, bar	40
Máxima temperatura, °C	50
Rango de pH	1 - 11

Tabla 2

Composición físico-química de las muestras de efluente inicial y tras pretratamiento (pt).

Parámetros	OME-2	OME/pt1	OME/pt2
pH	4.9 - 5.1		2.9
Tss, g L ⁻¹	3.1 - 5.8		1.15
DQO, g L ⁻¹	16.4 - 16.6		11.1
TPh, mg L ⁻¹	181 - 184		139

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), compuestos fenólicos totales (TPh), sólidos en suspensión totales (Tss), electroconductividad (EC) y pH se midieron siguiendo métodos estandarizados (Greenberg et al., 1992). Todos los métodos analíticos se repitieron por triplicado y se utilizaron reactivos de pureza analítica: 70 % (p/p) HNO₃, 98 % (p/p) NaOH, 98 % (p/p) Na₂SO₃, 30 % (p/p) NH₄OH, 37 % (p/p) HCl y 30 % (p/p) FeCl₃, de Panreac, y 70 % (p/w) TiO₂ P-25 de Degussa.

3. Resultados y discusión

De acuerdo a la teoría del flujo crítico, la membrana no sufre pérdida de Permeabilidad cuando se trabaja por debajo de las condiciones de operación críticas ($J_c - P_c$) (eq. 1), mientras que si éstas se superan se observará una pérdida de permeabilidad en la membrana que viene marcada por el índice de fouling b (eq. 2):

$$dm/dt = 0; J_p(t) \leq J_c \quad (1)$$

$$dm/dt = -b \cdot (J_p(t) - J_c); J_p(t) > J_c \quad (2)$$

donde $J_p(t)$ y J_c representan el flujo de permeado en un tiempo determinado y el flujo crítico, respectivamente (L h⁻¹m⁻²), y b es el *índice de fouling* (Field y Pierce, 2011; Stoller, 2011).

Sin embargo, la teoría del flujo umbral sostiene que hay una pérdida de flujo constante e inevitable debida al fouling de la membrana aún incluso por debajo de las condiciones críticas de operación. Sin embargo, esta pérdida de productividad es pequeña, aumentando exponencialmente por encima de las condiciones umbral ($J_{th} - P_{th}$). Por tanto, divide el rango de operación de la membrana en un rango de bajo fouling (eq. 3) frente a otra donde el fouling es significativamente mayor (eq. 4):

$$dm/dt = -a; \quad J_p(t) \leq J_{th} \quad (3)$$

$$dm/dt = -a - b' \cdot (J_p(t) - J_{th}); \quad J_p(t) > J_{th} \quad (4)$$

donde $J_p(t)$ y J_{th} representan el flujo de permeado en un tiempo determinado y el flujo umbral, respectivamente ($L h^{-1} m^{-2}$), mientras que a and b' son los índices de fouling sub-umbral y supra-umbral (Stoller, 2011; Field y Pearce, 2011).

Tabla 3

Análisis de los parámetros de la etapa de NF.

Feedstock	P_c , bar	J_{th} , $L h^{-1} m^{-2}$	J_{ss} , $L h^{-1} m^{-2}$	R_{COD} , %	Y , %
OME/pt1	7	10.1	10.2	69.4	84.2
OME/pt2	8	12.3	12.3	76.6	85.0

Como se puede observar, el valor de flujo de permeado observado experimentalmente (J_{ss}) se aproxima significativamente al valor de flujo umbral (J_c) predicho por el modelo para ambas aguas. Además, se consiguieron altos valores de recuperación (Y) así como eficiencias muy altas de rechazo de materia orgánica (R_{COD}) en las condiciones críticas analizadas y aplicadas, del 69.7 % y 76.6 % respectivamente.

En conclusión, la etapa de NF es apta como fase de pretratamiento por membranas para la depuración final de estos efluentes, más eficiente si cabe para OME. El acoplamiento de una membrana de NF logra conseguir los niveles de depuración deseados para poder reutilizar estos efluentes para regadío ($DQO < 1000 \text{ mg O}_2 L^{-1}$).

4. Conclusiones

El proceso de NF estudiado es apto como fase de pretratamiento por membranas para la depuración final de estos efluentes, OME. El acoplamiento de una membrana de NF logra los niveles de depuración deseados para poder reutilizar estos efluentes para regadío ($DQO < 1000 \text{ mg O}_2 L^{-1}$). La elección de las variables de operación en las condiciones umbrales es clave para la optimización del proceso en continuo para el escalado industrial.

Referencias

- Greenberg, A. E., Clesceri, L.S. (1991). A.D. Eaton, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA/AWWA/WEF, 16th ed., 1992 Washington DC. Cabs.
- Field, R.W., Pearce, G. K. (2011). Adv. Colloid Interface Sci. 164, 38-44.
- Stoller, M. Chianese, A. (2006) Desalination 191, 62-70.
- Stoller, M. (2011). Chem. Eng. J. 168, 1140-1148.