

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA



" PROCESO DE RECUPERACIÓN DE  
POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE  
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN  
APLICACIONES AGRÍCOLAS "

TRABAJO FIN DE GRADO

Junio - 2025

AUTOR: Álvaro Benito Arranz

DIRECTORES: Javier Ruiz Ramírez

Pedro Navarro Cobacho



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2. ANTECEDENTES Y PROBLEMÁTICA.....</b>	<b>14</b>
1.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS	16
1.2.2. RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS	18
<b>1.3. OBJETO DEL PROYECTO Y JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>19</b>
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. ESTUDIO PREVIO DE LA SALMUERA EN LABORATORIO .....</b>	<b>21</b>
2.1.1. MATERIALES UTILIZADOS	21
2.1.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LA SALMUERA	22
2.1.3. CANTIDAD DE POLIFENOLES	23
<b>2.2. DESARROLLO DEL PROCESO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>25</b>
2.2.1. ELECCIÓN PRETRATAMIENTO	25
2.2.1.1. MATERIALES UTILIZADOS.....	25
2.2.1.2. DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO .....	26
2.2.2. ELECCIÓN RECUBRIMIENTO	28
2.2.2.1. MATERIALES UTILIZADOS.....	28
2.2.2.2. DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO .....	30
2.2.2.2.1. PROTOCOLO DE OPTIMIZACIÓN .....	32

<b>2.3.</b>	<b>PROTOCOLO EN ESCALADO PILOTO. OBTENCIÓN Y PROCESADO DE DATOS.....</b>	<b>34</b>
2.3.1.	OBJETIVO	34
2.3.2.	PROCESO PRETRATAMIENTO	34
2.3.2.1.	MATERIALES .....	34
2.3.2.2.	MONTAJE DEL MÓDULO DE PRETRATAMIENTO.....	35
2.3.2.3.	PRETRATAMIENTO DE SALMUERA A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL .....	36
2.3.2.4.	CENTRIFUGACIÓN DE LA SALMUERA EN EL LABORATORIO.....	38
2.3.2.5.	OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO: PROTOCOLO ALTERNATIVO .	39
2.3.3.	CAPTACIÓN MAGNÉTICA	41
2.3.3.1.	MATERIALES .....	42
2.3.3.2.	MONTAJE DEL MÓDULO DE ADSORCIÓN .....	46
2.3.3.3.	PRUEBAS DE EXTRACCIÓN MAGNÉTICA .....	46
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1.</b>	<b>ESTUDIO PREVIO DE LA SALMUERA .....</b>	<b>49</b>
3.1.1.	CANTIDAD DE POLIFENOLES	53
<b>3.2.</b>	<b>RESULTADOS PRETRATAMIENTO .....</b>	<b>55</b>
3.2.1.	MEDICIÓN DEL PH	55
3.2.2.	TURBIDEZ	57
3.2.3.	CANTIDAD DE POLIFENOLES	58
3.2.4.	DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	60
3.2.5.	OPTIMIZACIÓN PRETRATAMIENTO 2 KT 2533	62

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

3.2.6.	CANTIDAD DE HIDROXITIRO SOL	63
3.2.7.	CONCLUSIONES PROTOCOLO DEL PRETRATAMIENTO	64
<b>3.3.</b>	<b>RESULTADOS RECUBRIMIENTO</b>	<b>65</b>
3.3.1.	RESULTADOS TRAS EL PROTOCOLO DE OPTIMIZACIÓN	67
3.3.2.	CONCLUSIONES	77
<b>3.4.</b>	<b>RESULTADOS EN PLANTA PILOTO</b>	<b>79</b>
3.4.1.	RESULTADOS PROCESO DE PRETRATAMIENTO	79
3.4.1.1.	AGITACIÓN	79
3.4.1.2.	FILTRACIÓN	79
3.4.1.3.	CANTIDAD DE REACTIVOS	80
3.4.1.4.	CENTRIFUGACIÓN DE LA SALMUERA EN LABORATORIO	82
3.4.2.	RESULTADOS PROCESO DE ADSORCIÓN	87
3.4.2.1.	MODIFICACIONES DE DISEÑO	88
3.4.2.1.1.	CUBAS PRIMARIAS	88
3.4.2.1.2.	DEPÓSITO INFERIOR	91
3.4.2.1.3.	TAPAS DEL DEPÓSITO INFERIOR	92
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>94</b>
<b>4.1.</b>	<b>CONCLUSIONES LABORATORIO</b>	<b>94</b>
4.1.1.	PRETRATAMIENTO DE LA SALMUERA	94
4.1.2.	ADSORCIÓN MAGNÉTICAS DE LOS POLIFENOLES	95
<b>4.2.</b>	<b>CONCLUSIONES PLANTA PILOTO</b>	<b>96</b>

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

4.2.1.	ESCALADO DEL PRETRATAMIENTO	96
4.2.2.	ESCALADO DE LA CAPTACIÓN MAGNÉTICA	101
4.3.	VALORACIÓN FINAL .....	102
5.	REFERENCIAS.....	104



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> - Características de las aguas residuales .....	16
<b>Tabla 2</b> - Diferentes coagulantes propuestos con sus características .....	26
<b>Tabla 3</b> - Descripción del floculante a utilizar con sus características .....	27
<b>Tabla 4</b> - Valores obtenidos de pH para la muestra 1 .....	50
<b>Tabla 5</b> – Valores de turbidez obtenidos para la muestra 1 .....	52
<b>Tabla 6</b> - Representación de los valores de concentración de polifenoles iniciales en la muestra .....	54
<b>Tabla 7</b> - Representación de los valores de pH obtenidas de las 3 muestras antes y después de cada pretratamiento.....	56
<b>Tabla 8</b> - Representación de los valores de turbidez iniciales y finales en cada uno de los pretratamientos .....	57
<b>Tabla 9</b> - Representación de la media y desviación estándar de la eliminación de la turbidez .....	58
<b>Tabla 10</b> - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 1....	58
<b>Tabla 11</b> - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 2....	58
<b>Tabla 12</b> - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 3....	59
<b>Tabla 13</b> - Representación de la media de los valores de cantidad de polifenoles obtenidos .....	59
<b>Tabla 14</b> - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 1 .....	60
<b>Tabla 15</b> - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 2 .....	60

**Tabla 16** - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 3 ..... 60

**Tabla 17** - Representación media de la cuantificación de los polifenoles presentes en la salmuera..... 61

**Tabla 18** - Porcentajes de reducción de turbidez, concentración polifenoles y DQO ... 61

**Tabla 19** - Representación de valores de eliminación de turbidez y reducción de polifenoles para las nuevas condiciones..... 63

**Tabla 20** - Cuantificación del contenido de hidroxitirosol para las muestras analizadas ..... 64

**Tabla 21** - Capacidades de carga obtenidas para los distintos recubrimientos..... 66

**Tabla 22** - Determinación de la concentración y la cantidad de polifenoles en los ciclos 0,4 y 10 de adsorción de la muestra 8 con MP@PEI(1:0,1) con tiempo de 2, 10 y 30 minutos. .... 72

**Tabla 23** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los 10 ciclos de adsorción de la muestra con tiempos de 2 y 10 minutos. .... 73

**Tabla 24** - Determinación de la concentración de polifenoles presentes en la muestra, así como la cantidad de polifenoles captado por las MP tras los 10 ciclos y 10 minutos.... 75

**Tabla 25** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los ciclos de adsorción de la muestra con MP@  $\gamma$ -APS (1:5) con tiempos de 2 y 10 minutos..... 75

**Tabla 26** - Determinación de la concentración de polifenoles presentes en la muestra, así como la cantidad de polifenoles que han cogido las MP@ $\gamma$ -APS (1:1) y MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5) tras aplicar 10 ciclos de adsorción de 2min. .... 77

**Tabla 27** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los ciclos de 2 minutos de adsorción con MP@  $\gamma$ -APS (1:1) y MP@  $\gamma$ -APS (1:0,5)..... 77

<b>Tabla 28</b> - Cuantificación de la turbidez, concentración y DQO en las muestras pretratadas.....	80
<b>Tabla 29</b> - Comparación de los porcentajes de turbidez, reducción de PF y eliminación de DQO.....	81
<b>Tabla 30</b> - Precipitado retenido tras filtrar las muestras pretratadas. De izquierda a derecha: muestra decantada, muestra filtrada con tamaño de 5µm y muestra filtrada de tamaño 10µm.....	81
<b>Tabla 31</b> - Concentración de polifenoles presentes en la muestra 4 y su porcentaje de recuperación antes y después de las diferentes condiciones del pretratamiento.....	83
<b>Tabla 32</b> - Representación de los valores de turbidez y su porcentaje de reducción antes y después del pretratamiento con diferentes cantidades de floculante.....	83
<b>Tabla 33</b> - Cuantificación de la concentración de PF presentes en la muestra como su porcentaje de reducción antes y después de las distintas condiciones de pretratamiento.....	84
<b>Tabla 34</b> - Representación de los valores de turbidez y su porcentaje de reducción antes y después del pretratamiento con diferentes velocidades y tiempos de centrifugación.	85
<b>Tabla 35</b> - Resultados variación DQO tras centrifugar .....	85
<b>Tabla 36</b> - Resultados centrifugación .....	86
<b>Tabla 37</b> - Comparativa de parámetros obtenidos tras cada proceso de pretratamiento ensayado en el proceso de escalado.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Balsas de evaporación.....	17
<b>Figura 2</b> - Izquierda: Nanopartículas recubiertas. Derecha: nanopartículas sin recubrir .....	33
<b>Figura 3</b> - Esquema del módulo de pretratamiento .....	36
<b>Figura 4</b> - Agitación en bidón de salmuera madre .....	37
<b>Figura 5</b> - Agitación de la salmuera junto al coagulante .....	37
<b>Figura 6</b> - A la izquierda muestra sin ajustar el pH a la derecha con el pH9 .....	38
<b>Figura 7</b> - Centrifugadora Allegra 25R utilizada en el laboratorio .....	39
<b>Figura 8</b> - Centrifugadora COMTEIFA DT-2BD .....	40
<b>Figura 9</b> - Centrifugadora conectada .....	41
<b>Figura 10</b> - Tambor magnético y esquema de este.....	44
<b>Figura 11</b> - Filtro magnético compuesto por barras de neodimio .....	45
<b>Figura 12</b> - Filtro magnético y componentes.....	45
<b>Figura 13</b> - Muestra extraída del proceso de filtración con materia floculada.....	79
<b>Figura 14</b> - Resultado de decantación libre de sólidos en suspensión.....	80
<b>Figura 15</b> - Cubas primarias del tambor magnético .....	89
<b>Figura 16</b> - Cuba primaria (dcha.) y cuba secundaria (izq.).....	89
<b>Figura 17</b> - Partículas decantadas en la cuba secundaria.....	90

**Figura 18** - A la izquierda rampa propuesta en la cuba secundaria. A la derecha colector de alimentación..... 90

**Figura 19** - Partículas decantadas en el depósito inferior..... 91

**Figura 20** - Depósito inferior rediseñado..... 92

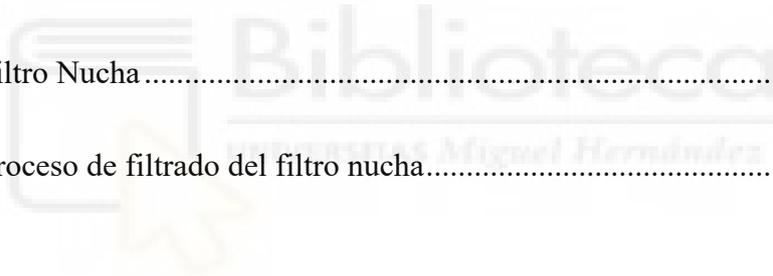
**Figura 21** - Tapas de fundición oxidadas ..... 92

**Figura 22** - Diagrama del flujo de masas del pretratamiento (flechas negras: flujo del producto, flechas grises: subproducto a gestionar, flechas naranjas: reactivos) ..... 95

**Figura 23** - Diagrama del flujo de masas de la etapa de adsorción (flechas negras: flujo del producto; flechas grises: subproducto a gestionar; flechas verdes: material magnético recuperable) ..... 96

**Figura 24** - Filtro Nucha ..... 100

**Figura 25** - Proceso de filtrado del filtro nucha..... 100



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Gráfica 1</b> - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 1 .....	50
<b>Gráfica 2</b> - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 2 .....	51
<b>Gráfica 3</b> - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 3 .....	51
<b>Gráfica 4</b> - Recta de calibrado del ácido gálico.....	53
<b>Gráfica 5</b> – Determinación de la capacidad de carga para MP@ $\gamma$ -APS(1:1).....	65
<b>Gráfica 6</b> - Determinación de la capacidad de carga para MP@Alg (1:1).....	65
<b>Gráfica 7</b> - Determinación de la Qmax para MP@PEI(1:1) (rojo) VS MP@PEI(1:0,1) (verde).....	66
<b>Gráfica 8</b> - Determinación de la capacidad de carga para MP@PEI (1:0,1) en condiciones de pH 5 (azul) y pH 7 (naranja). .....	67
<b>Gráfica 9</b> - Determinación de la Qmax para MP@PEI (1:1) en condiciones de pH 5 (gris) y pH 7 (lila). .....	68
<b>Gráfica 10</b> - Determinación de la Qmáx para MP@PEI(1:0,1) .....	69
<b>Gráfica 11</b> - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras una adsorción de ratio 1:1 con MP@PEI (1:0,1) a los 2,10, 15 y 30 minutos. ....	70
<b>Gráfica 12</b> - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 2min.....	71
<b>Gráfica 13</b> - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 10min.....	71
<b>Gráfica 14</b> - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 30 minutos .....	72

**Gráfica 15** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:5) de 2 (azul) y 10 minutos (naranja) de duración. .... 74

**Gráfica 16** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:1) de 2 minutos de duración. .... 76

**Gráfica 17** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5) de 2 minutos de duración. .... 76



## 1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

### 1.1. INTRODUCCIÓN

Los polifenoles son compuestos fenólicos de origen vegetal que destacan por su potente capacidad antioxidante y es por ello por lo que son muy utilizados en el mundo de la cosmética y el farmacéutico. Se encuentran en gran variedad de plantas y por consiguiente en muchos alimentos de origen vegetal como frutas (ciruelas, uvas), verduras, bebidas (té, vino, café) e incluso en el cacao.

Contribuyen a preservar la estructura celular y prevenir enfermedades cardiovasculares, cáncer, diabetes e incluso enfermedades degenerativas. Además, logran reducir los signos del envejecimiento y los efectos de los rayos UV por lo que son muy interesantes sobre todo en cremas.

En el sector agroalimentario, durante la fermentación de aceitunas para su encurtido, se generan salmueras residuales ricas en estos mencionados compuestos fenólicos. Estos aguas residuales no sólo suponen un problema medioambiental, sino que también representan una oportunidad para recuperar sustancias de alto valor añadido como son los polifenoles.

### 1.2. ANTECEDENTES Y PROBLEMÁTICA

La salmuera se ha utilizado durante miles de años para encurtir y conservar alimentos, principalmente verduras y debido a que hoy en día disponemos de sistemas de refrigeración la salmuera se sigue utilizando, pero para dejar un sabor característico en los vegetales más que para conservarlos.

Según datos oficiales del ministerio de agricultura la producción de aceitunas de mesa, es decir las encurtidas, superó en el año 2022 los 2,9 millones de toneladas, siendo España el país que mayor produce con el 20% de la producción mundial. Además, según el Internacional Olive Council (IOC) esta producción se ha multiplicado por 3 en los últimos 30 años de manera muy constante y regular, es decir es un mercado aún en auge. Cabe destacar que el grueso de la producción mundial de aceitunas de mesa se lleva a cabo en

países bañados por el Mediterráneo con España (20%), Egipto (19%) y Turquía (17%) a la cabeza.

El proceso de elaboración de las aceitunas de mesa verdes es el siguiente:

- Recolección y transporte
- Escogido y clasificación en función de su tamaño y calidad
- Tratamiento alcalino o cocido: se somete las aceitunas a una disolución de hidróxido de sodio (generalmente llamado sosa cáustica).
- Lavado: se realizan de 1 a 3 lavados por inmersión en agua para eliminar los restos adheridos a la piel de la anterior disolución.
- Fermentación en salmuera: se introducen las aceitunas en disolución con elevado contenido de sales (10-12%). Este proceso es muy importante ya que inhibe la proliferación de ciertos microorganismos, pero durante el mismo se arrastran compuestos como azúcares y fenólicos hacia la disolución.
- Escogido y clasificación para eliminar las defectuosas
- Deshueso y relleno
- Envasado

Durante esta fermentación, la fracción fenólica transferida a la salmuera no solo contribuye a la carga contaminante del efluente, sino que representa una pérdida de compuestos de alto valor. A pesar de los esfuerzos por recuperar polifenoles desde subproductos sólidos como orujos o aguas de vegetación, la recuperación desde salmueras fermentativas ha sido poco explorada.

Dada la escasez de estudios centrados específicamente en salmueras de fermentación, y las limitaciones de métodos convencionales como la adsorción irreversible o el uso de solventes orgánicos, surge la necesidad de investigar técnicas alternativas que sean selectivas, sostenibles y escalables.

Este trabajo se propone, por tanto, explorar una nueva vía de recuperación mediante tecnologías de separación innovadoras como la captación magnética, con una metodología adaptada a las particularidades de la matriz salina.

### 1.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS

De todo este proceso de encurtido anteriormente mencionado nos centraremos en las siguientes aguas residuales generadas:

- Lejías de cocido: son de tipo alcalino y tienen una elevada cantidad de hidróxido sódico, además de azúcares y compuestos fenólicos. Se producen 0,5 L por cada kilogramo de aceituna.
- Aguas de lavado: son también aguas alcalinas y compuestas de los mismos componentes que las anteriores. La cantidad producida es de 0,5 L/kg de aceituna.
- Aguas de fermentación: son salmuera de pH ácido y elevada concentración de materia orgánica y compuesto fenólicos. Debido a esto son muy difíciles de tratar en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). La relación también es de 0,5 L/kg.

En la **Tabla 1** (Papadaki y Mantzouridou de 2016), se presentan las principales características de estas aguas.

Parámetro	Lejías de cocido	Aguas de lavado	Aguas de fermentación
pH	9.5 – 13.2	7.2 – 11.5	3.6 – 4.2
NaCl (% p/v)	–	–	10 – 12
Conductividad ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	11.1 – 13.0	10.0	50.0 – 94.0
NaOH ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6.9 – 11.0	0.9 – 2.0	–
SST <sup>a</sup> ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.1 – 3.4	0.03 – 0.10	0.08 – 2.00
DQO <sup>b</sup> ( $\text{g O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ )	9.4 – 35.0	12.0 – 35.0	6.8 – 35.0
Azúcares reductores ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6 – 9	6 – 9	–
Ácido libre ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	–	–	3.5 – 15.0
Compuestos fenólicos ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2.5 – 4.0	2.5 – 4.0	4.0 – 6.0

<sup>a</sup>SST: Sólidos en suspensión totales; <sup>b</sup>DQO: Demanda química de oxígeno

**Tabla 1** - Características de las aguas residuales

En la **Tabla 1** podemos observar cómo estas aguas se caracterizan por su gran concentración de carga orgánica, una alta conductividad debida a la sosa cáustica (NaOH) y la sal común (NaCl) y sobre todo los compuestos fenólicos.

Además, la concentración de los polifenoles varía en función de la etapa ya que durante la fermentación se transforman en compuestos más estables.

Esta salmuera generada en la fermentación, también llamada salmuera madre, se suele sustituir en las plantas de envasado por salmueras nueva. Como se ha mencionado esta salmuera madre posee una alta carga contaminante y una fuerte coloración anaranjada debida a la presencia de los polifenoles la composición de este residuo es lo que provoca muchas dificultades para su tratamiento.

Actualmente estas aguas residuales o bien se eliminan mediante evaporación en balsas o se reutilizan.

- **Eliminación:** como ya se ha comentado, se trata de evaporar el agua consiguiendo la separación de la sal y el agua. Lo bueno que tiene este método es que no necesita aporte de una gran cantidad de energía, pero, por otro lado, los principales problemas son las grandes extensiones que se requieren para evaporar cientos de metros cúbicos y que se pueden generar problemas de contaminación de acuíferos por filtraciones.



**Figura 1** - Balsas de evaporación

- **Reutilización:** se intenta reutilizar la salmuera en procesos que necesitan aporte de salmuera, como el deshuesado o el relleno de la aceituna. Continua en investigación para poder reutilizarla en posteriores fermentaciones.

### 1.2.2. RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS

Actualmente, los compuestos fenólicos se obtienen principalmente a partir de residuos agroindustriales como los orujos y las aguas de vegetación generadas en la producción de aceite de oliva. Las técnicas más empleadas para su recuperación incluyen la **extracción líquido-líquido**, la **adsorción en resinas poliméricas**, la **filtración por membranas** y el uso de **disolventes orgánicos** como el etanol.

- La **extracción líquido-líquido** permite obtener buenos rendimientos, pero implica el uso de grandes volúmenes de disolventes, lo que incrementa el coste y puede generar impactos ambientales significativos.
- La **adsorción en resinas poliméricas** es una técnica selectiva y reutilizable, con eficiencia aceptable, aunque requiere etapas adicionales de desorción y regeneración que pueden complicar el proceso.
- La **filtración por membranas**, como la ultrafiltración o la nanofiltración, permite separar los polifenoles del resto del contenido orgánico. Sin embargo, estas técnicas presentan inconvenientes como el ensuciamiento de membranas, la necesidad de alta presión y el elevado coste del mantenimiento.
- El uso de **solventes orgánicos** como el etanol es común por su eficacia y carácter alimentario, pero presenta riesgos asociados a la inflamabilidad, volatilidad y gestión de residuos.

En los últimos años se ha investigado la recuperación de compuestos fenólicos presentes en las **salmuera de fermentación de aceituna**, con el doble objetivo de valorizar un subproducto y reducir su impacto ambiental.

- En un estudio (El-Abbassi et al., 2014), se aplicó un pretratamiento por ultrafiltración y posterior acidificación del medio, logrando reducir el color y la demanda química de oxígeno (DQO). Sin embargo, este proceso no fue suficiente para una recuperación específica de polifenoles.
- Otro enfoque (Kiai et al., 2014a) empleó **destilación por membrana**, utilizando tres tipos de membrana a diferentes temperaturas. Se consiguió un concentrado rico en

sales, materia orgánica y polifenoles, aunque el sistema requería mejoras para lograr mayor selectividad y eficiencia.

- La **adsorción mediante carbón activo** también ha sido probada, técnica ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas industriales. Aunque eficaz, esta adsorción tiende a ser irreversible, lo que impide la recuperación del compuesto de interés.

Entre los compuestos más relevantes por su actividad biológica destacan el **hidroxitirosol** y el **tirosol**, con alto potencial antioxidante y aplicaciones en alimentación, cosmética y farmacia.

Desde una perspectiva de sostenibilidad, la recuperación de compuestos fenólicos permite **valorizar subproductos industriales, reducir la carga contaminante del efluente y desarrollar nuevos productos de alto valor añadido**, en línea con los principios de la economía circular. Esta visión refuerza la necesidad de investigar métodos alternativos más eficientes, sostenibles y adaptables a matrices complejas como las salmueras de fermentación.

### 1.3. OBJETO DEL PROYECTO Y JUSTIFICACIÓN

Es por ello por lo que se propone como alternativa las partículas magnéticas recubiertas capaces de atrapar el compuesto de alto valor y permitiendo posteriormente a través de métodos muy sencillos su recuperación.

Se plantea así una solución sostenible que permita recuperar los compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual producto de la fermentación de la aceituna. Esta solución, como ya se ha contado con anterioridad brevemente, consiste en la utilización de micropartículas magnéticas recubiertas con distintos recubrimientos que consigan atrapar el compuesto de interés. Este recubrimiento tendrá la ventaja de ser reutilizable una vez realizada la desorción de los polifenoles, permitiendo su uso durante un determinado número de ciclos.

Habrà que analizar el proceso realizado en el laboratorio en detalle para su posterior escalado y que el comportamiento sea lo más parecido y óptimo posible para que el

porcentaje de recuperación del compuesto de interés tenga un valor lo mayor posible. Con la instalación ya en marcha, habrá que certificar mediante pruebas en la misma que los números teóricos calculados no distan mucho de la realidad obteniendo finalmente una conclusión clara sobre si es justificable económicamente una inversión en este proceso de recuperación, y el desarrollo de la tecnología.

Con todo lo comentado, el objetivo principal de este trabajo de fin de grado consiste en estudiar y diseñar un proceso de recuperación de compuestos fenólicos presentes en la salmuera procedente del encurtido de aceitunas. Esta recuperación se llevará a cabo mediante partículas magnéticas de hierro recubiertas que, a través de interacciones fisicoquímicas atraparán el compuesto deseado. Fuera del objeto de este estudio, y del trabajo, quedaría analizar el proceso de desorción de esas partículas, es decir como separar finalmente los polifenoles de las partículas recubiertas para obtener este producto y para la reutilización de las partículas.

Para poder recuperar los polifenoles habrá que separarlos del medio y posteriormente de las partículas. Hay que tener en cuenta que esta salmuera puede contener materia orgánica y sólidos en suspensión que habrá que eliminar, para ello se realizará un pretratamiento de coagulación floculación.

Para lograr este objetivo deberán cubrirse las siguientes fases:

- Estudio y descripción del proceso en el laboratorio, escogiendo las técnicas de tratamiento idóneas para nuestro caso.
- Dimensionamiento de la planta piloto y elaboración de diagramas de flujo de cada subproceso y planos de la instalación.
- Estudio de las condiciones de operación y optimización del proceso.
- Evaluar la viabilidad técnica y económica del proyecto y su sostenibilidad.

Este proyecto de investigación ha sido desarrollado por la empresa Bioferric Ink.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describirá el procedimiento seguido para la recuperación de compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual procedente del encurtido de aceitunas. Se detallarán las etapas llevadas a cabo en el laboratorio y en las pruebas en planta piloto, los materiales utilizados, los parámetros considerados y los métodos empleados para la análisis y evaluación del proceso.

### 2.1. ESTUDIO PREVIO DE LA SALMUERA EN LABORATORIO

Lo primero que se ha de realizar en el laboratorio es una caracterización de las muestras de salmuera madre obtenidas. La finalidad es cuantificar los polifenoles contenidos en la muestra y la cantidad de materia orgánica disuelta, pudiendo definir así el protocolo óptimo para el pretratamiento de la salmuera y la extracción de los polifenoles presentes en el medio.

#### 2.1.1. MATERIALES UTILIZADOS

Para la correcta ejecución del proyecto, ha sido imprescindible seleccionar cuidadosamente una serie de componentes, herramientas y materiales que garantizan tanto la viabilidad técnica como la eficiencia en el desarrollo del proceso. A continuación, se enlistan los elementos utilizados para las pruebas en laboratorio, considerando sus características técnicas y su función dentro del proyecto.

- Reactivos
  - Ácido gálico 97.5-102.5% (Sigma Aldrich)
  - Agua miliQ
  - Hidroxitirosol (Sigma-Aldrich),
  - Carbonato sódico Anhídrico (Labbox)
  - Reactivo de fenol Folin-Ciocalteu, 2,0N (MP Biomedicals)
  - Viales de reactivos HI94754B-25. (HANNA instruments)
- Instrumentación
  - Agitador magnético con placa calefactora (Fisher Brand)
  - Balanza de precisión serie 5063 (Nahita)

- Columna Poroshell© 120 RP-C18
- Espectrofotómetro NaNoDrop 2000C (Thermo Scientific)
- Fotómetro multiparamétrico HI83399 (HANNA instruments)
- Sistema de cromatografía líquida Shimadzu LCMS-8050
- PH metro PHS-25CW/3BW Benchtop (Labolan)
- Termoreactor HI839800 (HANNA instruments)
- Turbidímetro HI 93703 (HANNA instruments)
- Filtros y bomba de vacío

### 2.1.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LA SALMUERA

En primer lugar, se testarán diferentes diluciones de una de las muestras de salmuera (M1 en adelante) para poder obtener unas condiciones óptimas de trabajo, es decir, baja viscosidad, poca materia disuelta y una cantidad de polifenoles cuantificable. Las proporciones de salmuera/agua estudiadas serán las siguientes 1:10, 1:20 y 1:50.

Mediante el phmetro PHS-25CW/3BW se realizará la medición del pH de la M1 por triplicado preparando 3 alícuotas asegurándonos de los valores obtenidos y quedándonos con la media aritmética de los 3.

Mediremos la absorbancia de la M1 en todo el rango ultravioleta visible (US-VIS) utilizando el espectrofotómetro detallado. Con esto determinaremos los compuestos absorbentes de radiación electromagnética.

Se analizará también la turbidez utilizando el turbidímetro HI93703 (HANNA instruments). Este instrumento cumple los requisitos del método ISO 7027 para mediciones de turbidez mediante el uso de una fuente de luz LED infrarroja. Para obtener unos valores más precisos en las mediciones, se realizarán diluciones de la muestra que posteriormente habrá que ajustar para obtener el valor real.

Conocer la concentración de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) presente en las muestras es una herramienta útil para determinar la eficacia de los diferentes pretratamientos que serán utilizados en los que se buscará la mayor eliminación posible de la misma disminuyendo lo mínimo posible la cantidad de polifenoles.

A continuación, realizaremos el análisis de la demanda química de oxígeno utilizando los viales de reactivos HI94754B-25 siguiendo el procedimiento descrito por el fabricante, utilizando el fotómetro multiparamétrico. Estos reactivos requieren de una digestión en caliente para oxidar toda la materia orgánica (MO) presente en la muestra, durante esta digestión el cromo hexavalente en el reactivo se reducirá a cromo trivalente. Esta cantidad de cromo reducido se medirá colorimétricamente. El motivo de determinar esta cantidad de cromo trivalente está directamente ligada a la cantidad de MO de la muestra.

Primero se añadirán 2 mL de muestra diluida a un vial de reactivo manteniéndolo a una inclinación de 45°. Tras la adición se agitarán los viales invirtiendo los frascos varias veces para posteriormente introducir estos viales en el termoreactor previamente precalentado durante 2 h a 150°C. Terminado el periodo de digestión se esperará unos 20 minutos a que se enfríe la muestra hasta unos 120°C para poder ser manipulados, agitando e invirtiéndolos de nuevo. Tras ello dejaremos que repose hasta alcanzar la temperatura ambiente para poder realizar así la medición de cada vial en el fotómetro.

### 2.1.3. CANTIDAD DE POLIFENOLES

Uno de los parámetros que más nos interesa conocer de la muestra será la cantidad de polifenoles totales existentes. Para ello analizaremos también la M1 espectrofotométricamente para determinando el contenido fenólico total por el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (FC).

Adicionando 1mL de la muestra diluida a un nuevo vial seguidos de 5 mL del reactivo FC con una dilución 1:10 en agua agitando durante 5 minutos. El blanco se preparará añadiendo 1 mL de agua en lugar de muestra. Seguidamente añadiremos 4 mL de una disolución de bicarbonato sódico al 7,5% en agua. Mantendremos esta mezcla en reposo una hora a oscuridad y temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo podremos medir la absorbancia de la muestra por triplicado.

Para relacionar la lectura de la absorbancia con la concentración de compuestos fenólicos se realizará una recta de calibrado a partir de unas disoluciones patrón de ácido gálico. Escogiendo este ácido fenólico debido a su buena solubilidad en agua, bajo coste y amplia

disponibilidad comercial. La concentración de fenoles totales se expresará como mg equivalentes de Ácido Gálico (EAG) por litro de medio en el que se encuentra.

Uno de los compuestos fenólicos que más nos interesan es el hidroxitirosol que es el más abundante en la salmuera. Para determinar la cantidad que tenemos de este compuesto, se filtrará empleando un filtro con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  para eliminar la materia insoluble. Una vez realizada esta separación la parte líquida se trasvasa a un vial para analizar mediante cromatografía líquida de alta resolución, HPLC. Para ello, se empleó el equipo Shimadzu LCMS-8050 equipado con bomba, inyector automático, horno termostático, detector DAD UV-vis. Como columna se utilizó la Poroshell<sup>®</sup> 120 RP-C18.

Para la cuantificación de las concentraciones de cada muestra, se utilizó una recta patrón obtenida a partir de concentraciones conocidas del patrón de hidroxitirosol.



## 2.2. DESARROLLO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

Una vez caracterizada la salmuera, en el laboratorio habrá que encontrar el proceso que sea más adecuado para tratarla, elegir el pretratamiento que elimine la mayor cantidad de materia orgánica para que no interfiera en el proceso de adsorción de las micropartículas y habrá que investigar que recubrimiento es más efectivo y tiene un rendimiento mayor de captación de los compuestos fenólicos.

### 2.2.1. ELECCIÓN PRETRATAMIENTO

#### 2.2.1.1. MATERIALES UTILIZADOS

Para llevar a cabo estos ensayos de elección de pretratamiento, serán necesarios una serie de reactivos y equipos específicos. Estos se listan a continuación:

- Reactivos
  - Ácido gálico 97.5–102.5% (Sigma Aldrich)
  - Agua miliQ
  - Carbonato sódico anhidro (Labbox)
  - 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (Sigma Aldrich)
  - Hidróxido de sodio  $\geq 98\%$  (Sigma Aldrich)
  - Metanol (VWR)
  - Reactivo de fenol Folin-Ciocalteu, 2,0N (MP Biomedicals)
  - Viales de reactivos HI94754B-25 (HANNA Instruments)
- Instrumentación
  - Agitador magnético con placa calefactora (Fisher Brand)
  - Balanza de precisión serie 5063 (Nahita)
  - Bomba de vacío FB70155 (Fisher Brand)
  - Columna Poroshell© 120 RP-C18
  - Espectrofotómetro NaNoDrop 2000C (Thermo Scientific)
  - Fotómetro multiparamétrico HI83399 (HANNA Instruments)
  - Papel filtro de microfibra de vidrio de grado 6 (Cytiva)
  - Papel filtro multiuso de celulosa de grado 600 (Fisherbrand™)
  - pH-metro PHS-25CW/3BW Benchtop (Labolan)

- Sistema de cromatografía líquida Shimadzu LCMS-8050
- Termoreactor HI839800 (HANNA Instruments)
- Turbidímetro HI 93703 (HANNA Instruments)

**2.2.1.2. DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO**

Como ya hemos comentado, habrá que pretratar la salmuera para eliminar la máxima cantidad posible y a su vez la mínima cantidad de polifenoles. Inicialmente se propusieron 3 distintos pretratamientos para comparar los resultados obtenidos.

El primer pretratamiento consistiría solamente en un ajuste de 150 mL de la muestra a pH 9 con sosa cáustica (NaOH 5M) en constante agitación (1500 rpm) a temperatura ambiente. Una vez ajustado el pH se reduce la velocidad a 60 rpm durante 5 minutos para finalmente dejar reposar hasta que sedimente la materia orgánica para pasar el fluido por un filtro de 10 micras utilizando un matraz Kitasato y una bomba de vacío. Este líquido se guarda a baja temperatura en la nevera para evitar la degradación de polifenoles.

En el segundo pretratamiento llevado a cabo se llevarán a cabo varios procesos de floculación y coagulación utilizando distintos compuestos realizando una comparación.

En la **Tabla 2** y **Tabla 3** se presentan los diferentes coagulantes y el floculante recomendado por el proveedor para este proceso. Se decidió experimentar con los 3 coagulantes propuestos, pero quedándonos con el floculantes ZW-332 ya que este prometía unos resultados mejores en la bibliografía consultada.

COAGULANTES	CARACT.	ASPECTO	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDAD (cp)	pH
<b>HYGREEN GT-25</b>	Origen vegetal (acacia)	Líquido marrón	1,06	<10	2,0-3,0
<b>HYGREEN HT20</b>	Origen vegetal	Líquido marrón	1,02-1,10	<10	2,0-3,0
<b>HYGREEN KT2533</b>	Origen vegetal	Líquido viscoso marrón	1,05	<7000	2,0-3,0

**Tabla 2 - Diferentes coagulantes propuestos con sus características**

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

FLOCULANTES	CARACT.	ASPECTO	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDAD (cp)	pH
HIMOLOC ZW-332	Anfótero	Líquido blanco lechoso	1,20	<1500	2,0-3,0

Tabla 3 - Descripción del floculante a utilizar con sus características

El procedimiento en este segundo pretratamiento es el siguiente: se vierten 150 mL de las muestras en vasos de precipitados añadiendo el coagulante a una concentración de 800 mg/L manteniendo una agitación constante (400 rpm) durante 8 min a temperatura ambiente para que se dé la reacción. Se ajusta a pH 9 para favorecer el efecto del floculante. Tras la adición de este a una concentración de 30 mg/L, se reduce la velocidad de agitación a 260 rpm durante 5min ajustamos el pH de nuevo y se deja reposar 90 minutos para lograr la sedimentación. Después de realizar todo esto se filtra la muestra de la misma forma que en el anterior pretratamiento. Para que los polifenoles no se degraden, una vez realizado el filtrado se debe conservar la muestra a pH neutro (pH 7).

El tercer pretratamiento realizado consistiría en una filtración y ultrafiltración. Primero se filtraremos las muestras de 150 mL por un filtro de 10 micras de tamaño de poro utilizando un Kitasato y una bomba de vacío, este líquido resultante se filtrará de nuevo utilizando un tamaño de poro menor, de 2-3 micras en este caso. Tras esto las muestras pretratadas se guardan a baja temperatura en la nevera para favorecer la conservación.

Se prepararán 3 muestras distintas de cada pretratamiento para una mayor fiabilidad, una vez llevado a cabo los diferentes pretratamientos, las muestras tendrán que ser caracterizadas de nuevo para averiguar cuál de todos los pretratamientos produce una menor degradación de los compuestos fenólicos y una mayor eliminación del resto de compuestos orgánicos. Así pues, se ha de medir de nuevo el pH, el espectro de absorbancia, turbidez, DQO, cantidad de polifenoles y en concreto del hidroxitirosol.

Con este protocolo ya definido, tras analizar los resultados y elegir el pretratamiento más óptimo, habrá que probarlo en una planta a nivel semiindustrial y comprobar su validez y viabilidad, podremos así detectar fallas en el protocolo y formas de optimizarlo.

## 2.2.2. ELECCIÓN RECUBRIMIENTO

Para lograr un tratamiento eficaz de la salmuera y optimizar la recuperación de polifenoles, es fundamental seleccionar un recubrimiento adecuado que maximice la interacción entre las partículas magnéticas y los compuestos fenólicos presentes en el medio. Lo que buscaremos por tanto será el compuesto que unido a las micropartículas nos proporcione una alta capacidad de carga para asegurar una gran captación. Esta elección debe considerar tanto las propiedades fisicoquímicas de la salmuera como la afinidad del recubrimiento con el compuesto objetivo.

El proceso experimental previsto se inicia con la síntesis de partículas magnéticas, que serán posteriormente cuantificadas con el fin de garantizar el correcto recubrimiento. A continuación, se aplicará el protocolo específico de recubrimiento en función del material seleccionado. Este paso es clave, ya que influirá directamente en el rendimiento del sistema, y deberá ser tenido en cuenta para el posterior diseño de nuestra instalación

Se llevarán a cabo ensayos comparativos en el laboratorio utilizando tres tipos de recubrimientos: Alginato,  $\gamma$ -APS y Polietilenimina (PEI). Cada uno presenta unas características superficiales distintas lo cual permitirá evaluar su eficacia en el proceso de adsorción.

Una vez seleccionado el recubrimiento más adecuado, se estudiará la proporción óptima entre la cantidad de partículas magnéticas y la concentración de polifenoles en el medio. Por tanto, se han previsto ensayos con un exceso de partículas para evitar la saturación; sin embargo, será necesario determinar la cantidad mínima eficiente para asegurar la viabilidad técnica y económica del proceso.

### 2.2.2.1. MATERIALES UTILIZADOS

Para realizar estos ensayos en el laboratorio se utilizaron distintos reactivos e instrumentación, estos se enumeran a continuación:

- Reactivos
  - (3-Aminopropil) trimetoxisilano ( $\gamma$ -APS) – Sigma Aldrich

- 1,10-Fenantrolina monohidrato – Sigma Aldrich
- Acetato de sodio anhidro – Fisher Scientific
- Ácido acético – Fisher Scientific
- Ácido cítrico monohidratado 98% – Fisher Scientific
- Ácido clorhídrico fumante 37% – Merck Millipore
- Ácido poli(estireno-4-sulfónico) (PSSA)
- 3-(2-Aminoetilamino) propiltrimetoxisilano ( $\gamma$ -AEPS) – Sigma Aldrich
- Agua ultrapura Milli-Q
- Carbonato sódico anhidro – Labbox
- Clorhidrato de hidroxilamina 99% – Sigma Aldrich
- Cloruro de hierro (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) – Sigma Aldrich
- Cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) – Sigma Aldrich
- Etanol 98% – Labkem
- Goma xantana – aSabor
- Hidróxido de sodio (NaOH) – Sigma Aldrich
- N-[3-(Trimetoxisilil)propil]anilina (TPA) – Sigma Aldrich
- Nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ )
- Nitrógeno gaseoso – Air Liquide
- Polietilenimina al 50% p/p (PEI) – Sigma Aldrich
- Quitosano de alto peso molecular ( $Q\uparrow$ ) – Sigma Aldrich
- Reactivo de fenol Folin-Ciocalteu, 2,0N – MP Biomedicals
- Sal sódica de ácido algínico – Sigma Aldrich
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) – Sigma Aldrich
- Viales de reactivos HI94754B-25 – HANNA Instruments
- Instrumentación
  - Agitador magnético con placa calefactora – Fisher Brand
  - Agitador rotativo multiposiciones – RS Lab
  - Balanza de precisión serie 5063 – Nahita
  - Espectrofotómetro NanoDrop 2000C – Thermo Scientific
  - Fotómetro multiparamétrico HI83399 – HANNA Instruments
  - Homogeneizador modelo HG-15A – Labolan
  - Medidor de pH de sobremesa PHS-25CW/3BW – Labolan

- Sonificador de ultrasonidos 450 W – Fisher Brand
- Termoreactor HI839800 – HANNA Instruments
- Centrífuga Allegra 25R – Beckman Coulter

#### 2.2.2.2. DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

Lo primero a definir será el protocolo de síntesis de las partículas, en nuestro caso nos decantamos por el método de coprecipitación el cual se utiliza para obtener unas partículas de tamaño próximo a 100nm permitiendo así una buena medida del radio hidrodinámico y la carga superficial mediante el uso del DLS.

Este método para la síntesis no se abordará en el presente documento puesto que no se contempla su escalado a nivel piloto. Dada la complejidad del proceso y la elevada inversión que requiere se optará por adquirir las partículas a través de un proveedor especializado.

Lo siguiente será analizar cuál de los tres recubrimientos propuestos es el óptimo para este caso. Como se ha mencionado anteriormente los distintos recubrimientos a estudiar serán Alginato,  $\gamma$ -APS y Polietilenimina (PEI), estos los detallaremos a continuación.

- Recubrimiento con Alginato

A continuación, se describe el procedimiento seguido para el recubrimiento con alginato, seleccionado por sus propiedades como polímero natural con carga negativa a pH neutro lo que facilitará la unión a la superficie de las micropartículas.

Este protocolo se realizará con una relación 1:1 entre partículas y recubrimiento. Primero ajustaremos el pH de la disolución en la cual tenemos las partículas a pH6 favoreciendo su unión al recubrimiento. Pondremos 500 mg de micropartículas refrigeradas en un baño de hielo en el sonicador durante 5 minutos. Este sonicador se encargará de dispersar nanopartículas homogenizando la muestra mediante ondas ultrasónicas de alta frecuencia. Paralelamente, prepararemos una disolución de 400mL de Alginato a una concentración de 1,25mg/L u ajustaremos a pH7.

Tras la sonicación, añadiremos las micropartículas gota a gota sobre la disolución de Alginato, mientras que está en agitación constante y vigorosa con el agitador magnético. Ajustaremos de nuevo a pH7 si fuese necesario y dejaremos en agitación vigorosa durante al menos 16 h. Pasado este tiempo lavaremos las partículas con agua miliQ entre tres y cinco veces separando en cada lavado las partículas del medio mediante separación magnética asegurando la eliminación de restos y la pureza del recubrimiento.

- Recubrimiento con  $\gamma$ -APS

El siguiente recubrimiento sería con  $\gamma$ -APS, el (3-Aminopropil)trimetoxisilano, comúnmente conocido como  $\gamma$ -APS, es un compuesto que se utiliza para mejorar la adherencia de recubrimientos a superficies magnéticas gracias a su capacidad para formar enlaces estables con la superficie de las partículas.

Llevaremos este procedimiento a cabo con una proporción en masa MP:  $\gamma$ -APS de 1:5.

Primero disolveremos el  $\gamma$ -APS en agua a pH7 agitando durante una hora para que se active el compuesto. Mientras sonicaremos las micropartículas en agua neutra. Completado este paso, la disolución de  $\gamma$ -APS la ajustaremos a pH 10,4 y añadiremos las micropartículas lentamente. Terminada esta adición dejaremos reposar toda la noche para finalmente realizar entre 3 y 5 ciclos de lavado mediante separación magnética.

- Recubrimiento con PEI

La Polietilenimina (PEI) es un polímero ramificado con alta densidad de grupos amino, que presenta carga positiva en condiciones neutras. Esta característica lo hace especialmente útil para interaccionar con partículas de carga negativa, facilitando su adsorción.

Primero ajustaremos el pH de la disolución acuosa donde se encontraban las partículas a pH12, de esta forma tendrán una carga superficial negativa favoreciendo la unión con el recubrimiento el cual a pH7 está cargado positivamente. Sonicaremos una disolución de 500mg de MP refrigerada en un baño de hielo durante 5 minutos y paralelamente prepararemos una disolución de 400mL de PEI 1,25 mg/mL ajustando a pH7.

Tras finalizar la sonicación añadiremos como en los anteriores pretratamiento las MP gota a gota sobre la disolución de PEI a la vez que es agitada de manera constante y vigorosa. Mediremos y ajustamos a pH 7 si es necesario y dejaremos reposar 16h. Tras este tiempo de reposo lavaremos las partículas de igual forma en los otros ensayos.

#### 2.2.2.2.1. PROTOCOLO DE OPTIMIZACIÓN

Una vez escojamos los principales candidatos para ser utilizados, trataremos de optimizar los resultados. Estos distintos ensayos para lo optimización se detallan a continuación.

Lo primero que consideraremos será la influencia del pH en la eficacia del recubrimiento. Se estudiará la aplicación de diferentes condiciones de pH (pH 7 y pH 5) y distintas proporciones entre partículas y recubrimiento. Esta parte del ensayo permitirá optimizar el proceso desde el punto de vista de carga superficial y estabilidad del recubrimiento, además de preservar la integridad de los polifenoles en su conservación, sensibles a condiciones extremas de pH.

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, hasta este punto la cantidad de partículas utilizadas era un orden de magnitud superior a la cantidad de polifenoles, pero tratando de optimizar el proceso en busca de una mayor capacidad de carga, se estudió la utilización de una cantidad de partículas igual o inferior a la cantidad de polifenoles.

Lo siguiente será minimizar el tiempo requerido para que se realice la adsorción de los polifenoles sobre la superficie de las partículas, esto además de optimizar el proceso nos ayudará a economizarlo energéticamente. Realizaremos por tanto el proceso de adsorción en relación 1:1 en peso de partículas y polifenoles durante 2, 10, 15 y 30 minutos.

Otro de los puntos a abordar conocido el porcentaje de polifenoles recuperados será la cantidad de ciclos de adsorción necesarios para lograr un aumento de la cantidad recuperada de dicho compuesto. Como no podemos aumentar directamente la cantidad de MP para obtener un aumento proporcional de los polifenoles puesto que la superficie de captación de las partículas no se saturaría, probaremos a realizar varios ciclos de adsorción. El experimento constará de 10 ciclos para los tiempos de 2 y 10 minutos y de

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

4 ciclos para el tiempo de 30min con el objetivo de evaluar el tiempo mínimo para una mayor recuperación.

Para finalizar con la optimización, y con motivo de conocer el grado de pureza con el que habremos extraído los polifenoles, mediremos la cantidad de materia orgánica (MO) disuelta tras la aplicación de 10 ciclos de 2 y 10 minutos de adsorción aplicando el procedimiento de la determinación de DQO descrito en el apartado 2.2.1.2 DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO.

En la **Figura 2** se puede apreciar la diferencia entre las nanopartículas antes y después de estar recubiertas.



**Figura 2** - Izquierda: Nanopartículas recubiertas. Derecha: nanopartículas sin recubrir

## 2.3. PROTOCOLO EN ESCALADO PILOTO. OBTENCIÓN Y PROCESADO DE DATOS.

### 2.3.1. OBJETIVO

Realizados los estudios de los procesos de pretratamiento y adsorción, obteniendo a priori los óptimos, el siguiente paso era validarlos en una planta piloto para comprobar que existía correlación en los datos y la viabilidad a escala industrial.

### 2.3.2. PROCESO PRETRATAMIENTO

#### 2.3.2.1. MATERIALES

Para la correcta ejecución del proyecto, ha sido imprescindible seleccionar cuidadosamente una serie de componentes, herramientas y materiales que garantizan tanto la viabilidad técnica como la eficiencia en el desarrollo del proceso. A continuación, se enlistan los elementos utilizados, considerando sus características técnicas y su función dentro del proyecto.

- Reactivos
  - Agua miliQ
  - Ácido Clorhídrico fumante 37% (Sigma Aldrich)
  - Ácido sulfúrico (95% w/w)
  - Carbonato sódico Anhídrico (Labbox)
  - Hidróxido de sodio  $\geq 98\%$  (Sigma Aldrich)
  - Reactivo de fenol Folin-Ciocalteu, 2,0N (MP Biomedicals)
  - Viales de reactivos HI94754B-25. (HANNA instruments)
- Instrumentación de laboratorio
  - Agitador magnético con placa calefactora (Fisher Brand)
  - Espectrofotómetro NaNoDrop 2000C (Thermo Scientific)
  - Fotómetro multiparamétrico HI83399 (HANNA instruments)
  - Centrifugadora Allegra 25R (Beckman Coulter)
  - PH metro PHS-25CW/3BW Benchtop (Labolan)
  - Termoreactor HI839800 (HANNA instruments)
  - Turbidímetro HI 93703 (HANNA instruments)

- Filtros y bomba de vacío
- Equipo Industrial
  - 4 válvulas de PVC Ø40mm
  - 2 codos de PVC de Ø40mm
  - PH metro HI9811-5 (Hanna Instruments)
  - 2 bidones de plástico HDPE de 250L con salmuera industrial
  - 2 bombas husky 515
  - Accesorios para conexiones
  - 2 filtros de bolsa de polipropileno (PP) 50µm
  - 1 filtro de bolsa de PP 10µm
  - 1 filtro de bolsa de PP 5µm
  - 2m de tubería de PVC Ø40mm
  - Tubo flexible Ø14mm
  - Agitador neumático de aspas extensibles GRACO 313643K
  - 1 depósito de acero inoxidable A316
  - Centrifugadora COMTEIFA DT-2BD

### 2.3.2.2. MONTAJE DEL MÓDULO DE PRETRATAMIENTO

El primer paso será realizar el montaje de la instalación colocando el depósito donde se llevarán a cabo las reacciones (Depósito “B”) y el bidón de salmuera madre (Depósito “A”) simultáneamente. El esquema de la instalación se presenta en la **Figura 3**.

Mediante un tubo flexible conectaremos la bomba encargada de bombear la salmuera desde el depósito “A” hasta el “B”. La bomba utilizada es la Husky 515, una bomba de diafragma con cuerpo de polipropileno seleccionada por su idoneidad para el tratamiento de bajos caudales.

En el depósito “B” tendremos el agitador mecánico que será el encargado de mezclar la salmuera con los reactivos. El agitador neumático elegido fue uno de paletas extensible, principalmente por el motivo de no conocer la viscosidad que iba a adquirir la salmuera una vez añadidos los reactivos, este modelo podría afrontar viscosidades medias-altas. Además de que puede trabajar con diferentes diseños de acoplamiento lo que nos daría

algo más de versatilidad. Este quedará fijado mediante un soporte diseñado a medida lo que garantiza su estabilidad y eficiencia, ya que debido al alto número de revoluciones se puede generar un balanceo de este y que golpee el depósito.

Posteriormente se conectará una segunda bomba encargada de impulsar la salmuera ya pretratada hacia el filtro de mangas completando así el círculo de operación.

Finalmente, una vez ensamblados todos los elementos conectaremos las bombas y el agitador al panel de control neumático el cual permite alimentar y controlar los dispositivos gestionando tanto la presión como el caudal requeridos para el correcto funcionamiento del sistema.

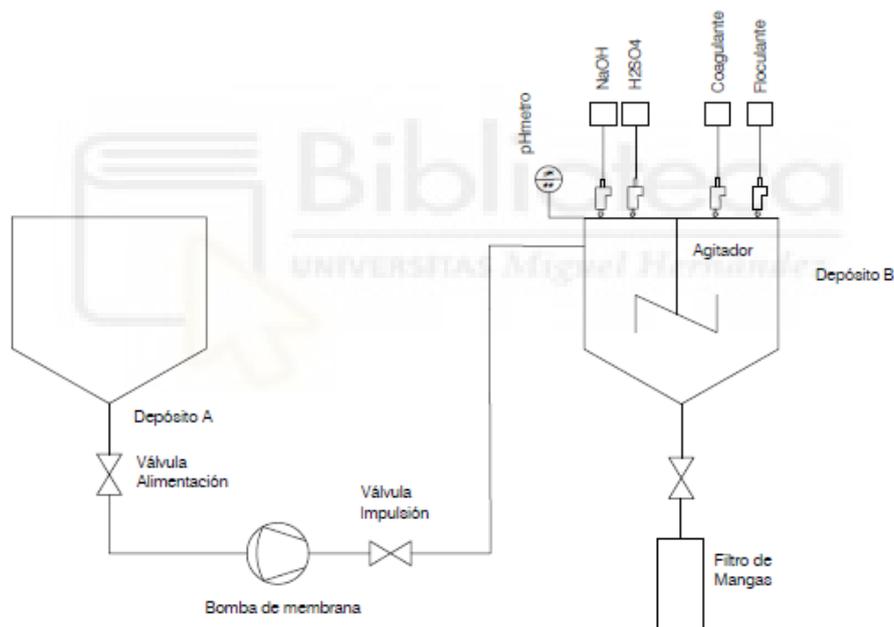


Figura 3 - Esquema del módulo de pretratamiento

### 2.3.2.3. PRETRATAMIENTO DE SALMUERA A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

Una vez finalizado el montaje se procederá a la realización de las pruebas. Comenzaremos con una agitación manual de la salmuera madre para homogeneizar la muestra lo máximo posible. A medida que se produzca dicha homogenización se activó la bomba para que circulara la salmuera al depósito “B” de un volumen de 80L de salmuera madre para el proceso de coagulación/floculación. **Figura 4.**

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS



Figura 4 - Agitación en bidón de salmuera madre

En segundo lugar, aplicaremos el protocolo optimizado a nivel laboratorio, utilizando el coagulante y floculante que mejor rendimiento dé en los resultados. Añadiremos 60,95 mL de floculante al depósito B donde se encuentra la salmuera agitando durante 10 minutos a una agitación lenta, **Figura 5**. Tras estos 10 minutos pararemos el agitador y dejaremos reposar la muestra para ayudar a que el coagulante pueda reaccionar adecuadamente.



Figura 5 - Agitación de la salmuera junto al coagulante

Una vez reposada la muestra ajustaremos a pH9 añadiendo sosa cáustica a la muestra para elevar el pH y agitaremos de nuevo para homogeneizar.



Figura 6 - A la izquierda muestra sin ajustar el pH a la derecha con el pH9

Terminado este ajuste, procederemos a añadir 2mL del floculante elegido y agitaremos de nuevo para integrar durante 10 minutos. Seguidamente volveremos a comprobar el valor del pH de la muestra para confirmar que no este no hubiese variado, y continuásemos manteniendo las condiciones de pH 9 necesarias. A continuación, dejaremos reposar la muestra durante 90 minutos, para finalmente filtrar la salmuera pretratada. Filtraremos utilizando los distintos filtros mencionados de 50, 10 y 5 micras.

La muestra pretratada y filtrada será analizada en el laboratorio, midiendo los mismos parámetros descritos en el **apartado para la elección del recubrimiento**, de forma que se pudiesen contrastar los resultados obtenidos en el escalado semi industrial con respecto a los resultados obtenidos en laboratorio.

#### 2.3.2.4. CENTRIFUGACIÓN DE LA SALMUERA EN EL LABORATORIO

Para realizar la centrifugación de la salmuera, se utilizó el equipo (Centrifugadora Allegra 25R, **Figura 7**) disponible en el laboratorio de uso común del parque científico de la UMH, donde se encontraban nuestras instalaciones. A las muestras se les aplicó el mismo tratamiento optimizado de uso de coagulante, condiciones básicas y floculante que se describió en el apartado 2.2.1.2 DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO. Tras añadir estos reactivos las muestras se dejaron reposar 5 minutos, y, posteriormente, se llevaron a centrifugar.



Figura 7 - Centrifugadora Allegra 25R utilizada en el laboratorio

#### 2.3.2.5. OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO: PROTOCOLO ALTERNATIVO

Inicialmente, el protocolo de pretratamiento contemplaba la realización de una filtración tras la coagulación y floculación. No obstante, considerando las limitaciones observadas en los ensayos preliminares, se planteó la posibilidad de aplicar una vía alternativa. Esta alternativa estaría basada en la centrifugación como método de separación de los flóculos formado. Esta vía mantendría el mismo tipo de reactivos y condiciones previstas, pero centrifugando la muestra tras el tiempo de contacto de 5 minutos con los reactivos.

Este nuevo procedimiento se diseña con el objetivo de identificar las mejores condiciones operativas. Se llevarán a cabo ensayos variando los siguientes parámetros:

- **Tiempo de centrifugación:** Se estudiarán tiempos de 5, 10 y 15 minutos.
- **Velocidad de rotación:** Trabajaremos velocidad constante de 4000 rpm.
- **Cantidad de floculante añadido:** Evaluaremos diferentes concentraciones para determinar el mínimo necesario que garantizara una separación eficiente. Las tres cantidades serán 30 mg/L, 60 mg/L y 240 mg/L.

- **Condiciones de conservación** de la muestra tras el tratamiento: Estudiaremos distintos valores de pH (7, 5,5 y 2) para definir las condiciones menos agresivas para la conservación de los compuestos de interés.

Tras aplicar estas diferentes condiciones, analizaremos la muestra para conocer la turbidez y la cantidad de polifenoles pretratada para poder valorar la eficacia de este nuevo pretratamiento. Por último, mediremos la disminución de la DQO para confirmar los resultados.

Esta metodología alternativa permitiría el diseño de un protocolo optimizado de pretratamiento integrando la centrifugación como etapa clave para la separación de sólidos.

Una vez fijemos estas condiciones de pH y cantidad de floculante lo que variaremos será la velocidad de centrifugación, probando con rangos menores, así reduciremos el coste energético. Las velocidades por testear serán 1000, 2000 y 3000 rpm para tiempos de 2, 5, 10 y 15 minutos.

Una vez que obtengamos estos datos y los valoremos, el siguiente paso será corroborarlos en la planta piloto adquiriendo una centrifugadora. Conectaremos la centrifugadora mediante tubo flexible al depósito en el cual se encuentra contenida la salmuera tras la floculación, esta salmuera sería bombeada por la Husky 307.



Figura 8 - Centrifugadora COMTEIFA DT-2BD

Ante la imposibilidad de encontrar una brida como la de la salida de la centrifugadora y ya que queríamos tomar muestras decidimos colocar un embudo a la salida y que el fluido cayera sobre una garrafa de 20 L de la cual la bomba Husky 515 aspiraría la salmuera ya centrifugada para impulsarla hasta el depósito de almacenaje.

Con lo cual la salmuera partiría del primer depósito en el cual estaría en constante agitación mientras se bombea a la centrifugadora, a la salida es otra vez bombeada hasta el depósito en el que se almacenará. En la **Figura 9** se puede apreciar como quedó conectada la centrifugadora con el resto de elementos.

Una vez se ha centrifugado la salmuera se reduce el pH a 5,5 para conservarla mejor.



Figura 9 - Centrifugadora conectada

Uno de los problemas que nos podemos encontrar con el centrifugado es que debido a la velocidad de giro se forme mucha espuma en la salmuera por lo tanto será necesario añadir un antiespumante. Tras consultar con el proveedor, con la cantidad de 50 mL para 80 L sería suficiente.

### 2.3.3. CAPTACIÓN MAGNÉTICA

Una vez finalizadas las pruebas a escala de laboratorio y seleccionado el recubrimiento óptimo para las partículas, el siguiente paso consistía en validar la viabilidad del proceso

de recuperación de estas en condiciones de planta piloto. Este análisis permitiría, además, identificar y definir con precisión el equipamiento necesario para implementar eficazmente la etapa de separación magnética a escala preindustrial.

Dado que se preveía que el proceso de captación magnética podría presentar ciertas dificultades técnicas a nivel industrial, se optó por llevar a cabo una etapa intermedia de validación. Antes de emplear partículas recubiertas, cuyo coste y disponibilidad eran limitados, se decidió realizar ensayos preliminares en la planta piloto utilizando partículas desnudas en un medio acuoso. Esta estrategia tenía como objetivo comprobar la viabilidad técnica del sistema de recuperación magnética sin comprometer material valioso y asegurando que las condiciones de operación eran adecuadas para una posterior integración del proceso completo.

#### 2.3.3.1. MATERIALES

Los materiales empleados en la instalación fueron seleccionados pensando en las condiciones del agua a tratar. Algunos de estos materiales ya se habían utilizado en las anteriores pruebas, pero se listan a continuación:

- Reactivos
  - Partículas magnéticas de magnetita de 10 $\mu$ m (Kremer Pigmente)
- Equipo industrial
  - 6 válvulas de PVC Ø40mm
  - 2 codos de PVC de Ø40mm
  - PH metro HI9811-5. (Hanna Instruments)
  - 2 bombas husky 515
  - Accesorios para conexiones
  - 3,5m de tubería de PVC Ø40mm
  - Tubo flexible Ø14mm
  - Agitador neumático 313643K
  - 2 depósito de acero inoxidable A316
  - Tambor magnético (IFE)
  - Filtro magnético (IMA)

A continuación, describiremos el equipo industrial explicado elegido:

- Tambor magnético

El sistema de separación utilizado en las pruebas se basó en un tambor magnético (**Figura 10Figura 1**) el cual fue alquilado específicamente para la realización de los ensayos en planta piloto. Este equipo incorpora imanes permanentes de neodimio y está diseñado para tratar caudales de hasta 105 m<sup>3</sup>/h. Los imanes se encuentran fijos en la parte inferior del cilindro, mientras que el tambor externo gira de forma continua.

Gracias a esta configuración, las partículas magnéticas presentes en el medio son atraídas hacia la superficie del tambor y quedan adheridas a ella. A medida que el cilindro rota, las partículas son transportadas mecánicamente hasta una zona sin campo magnético, donde se liberan y son recogidas de forma controlada.

Este sistema permite una operación continua y automática, generando dos corrientes diferenciadas: por un lado, la fracción sólida correspondiente a las partículas magnéticas recuperadas y, por otro, el efluente ya libre de dichas partículas.

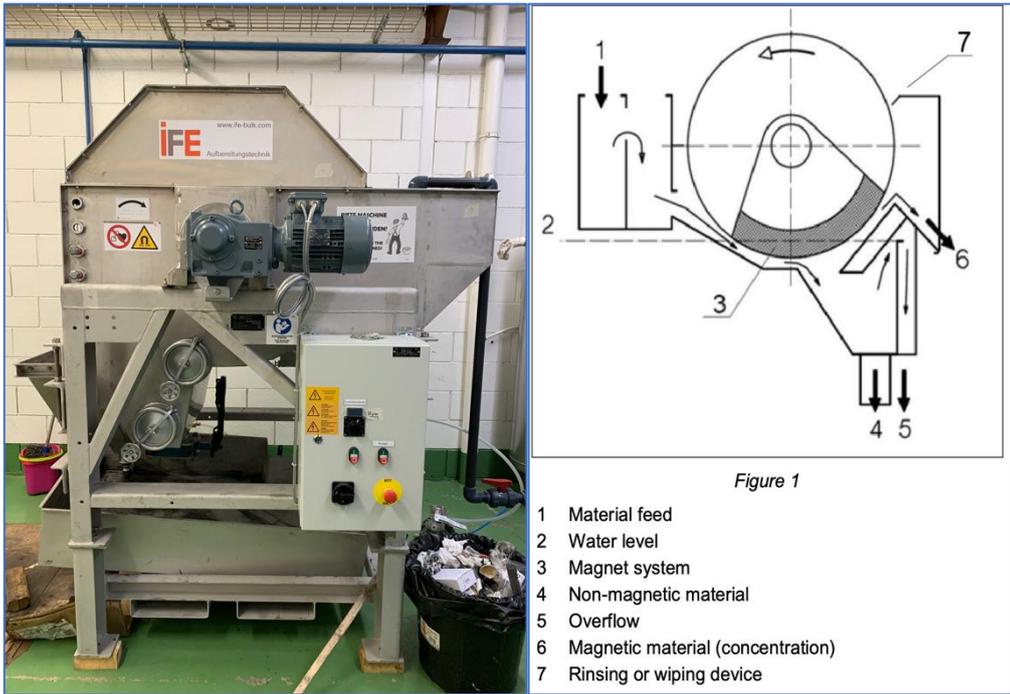


Figura 10 - Tambor magnético y esquema de este.

- Filtro magnético

El segundo dispositivo utilizado para la recuperación de partículas magnéticas fue un filtro magnético, representado en la **Figura 11**. Este sistema consta de cinco barras de neodimio que se colocan directamente en contacto con el flujo de la muestra. A diferencia del tambor magnético, este diseño permite que las partículas magnéticas sean retenidas sin la interferencia de ninguna superficie intermedia, lo que mejora la eficiencia del proceso de captura.



Figura 11 - Filtro magnético compuesto por barras de neodimio

Las partículas adheridas a las barras magnéticas se recuperan posteriormente mediante la aplicación de un chorro de agua a presión, que permite su desprendimiento y recolección sin dañar el sistema. Aunque este modelo al ser más económico no dispone de este sistema por lo cual la separación tendría que ser manual.

Tal como se muestra en la **Figura 12** el dispositivo está compuesto por una carcasa exterior estanca que aloja las barras magnéticas (modelo N35), con unas dimensiones de 200 mm de longitud y 20 mm de diámetro. El cierre del conjunto se realiza mediante una abrazadera, que asegura la estanqueidad del sistema durante la operación.



Figura 12 - Filtro magnético y componentes

### 2.3.3.2. MONTAJE DEL MÓDULO DE ADSORCIÓN

Para poder llevar a cabo las pruebas, habría que poner a punto la instalación, limpiando el equipamiento que íbamos a volver a utilizar como es el caso del agitador y las bombas desmontando los elementos por completo.

Primero preparamos el tanque en el cual echaríamos inicialmente el agua con las partículas, instalando el ya utilizado agitador de palas extensibles. Mediante tubo de PVC de Ø40mm y los accesorios necesarios, conectaremos el depósito a la bomba de membrana HUSKY 515 la cual impulsará el fluido hasta el tambor magnético. Tanto la bomba como el agitador, se conectarán al panel de control encargado de distribuir el aire comprimido.

El fluido que salga del tambor caerá en la cuba suministrada por el proveedor debido a la dificultad de encontrar una brida del tamaño de la salida del tambor, de esta cuba recuperaremos posteriormente el agua bombeándolo al depósito. Este tambor precisa de alimentación trifásica lo conectaremos por tanto a la red eléctrica preparada para ello.

### 2.3.3.3. PRUEBAS DE EXTRACCIÓN MAGNÉTICA

Para determinar los valores de los parámetros que queremos obtener, realizamos una serie de pruebas modificando las concentraciones del producto y las variables mecánicas que presenta el tambor magnético.

- Prueba 1

En esta prueba se añaden las partículas en polvo con una concentración de 5 g/L en un depósito con un volumen de agua de 100 L. Se procede previamente a una agitación durante 5 minutos para que estas partículas queden repartidas de manera homogénea por todo el volumen, y así evitar la sedimentación de las partículas en el fondo del depósito. De esta manera, a la hora de alimentar el tambor magnético, la concentración de alimentación será la misma en todo el medio a tratar.

Una vez realizada la agitación, se pone en funcionamiento el tambor magnético, y se comienza con la extracción magnética, bombeando las partículas del depósito al tambor. La velocidad de tratamiento del fluido es de 20 L/min.

- Prueba 2

Se realiza el mismo proceso que en la prueba 1, pero disminuyendo la **velocidad de tratamiento a la mitad (10 L/min)**.

- Prueba 3

Esta vez la concentración que se añade es de **5 g/L**, pero en un volumen de **350 L**. Se varía el volumen de agua para ver, por un lado, si se mantiene proporcionalmente el tiempo de tratamiento, y, por el otro, para confirmar que la agitación previa sigue resultando en un medio homogeneizado con las partículas dispersadas a lo largo de todo el fluido. Se utiliza la velocidad de tratamiento aplicada en la prueba 2. Dado que para 100 L la duración del proceso es de 7 minutos, se busca comprobar el mantenimiento en el rendimiento de captación para 350 L, que conlleva un tiempo de proceso de 26 minutos.

- Prueba 4

En esta prueba se duplica la concentración a 10 g/L en un volumen de 100 L y la velocidad de tratamiento se mantiene en 10 L/min.

- Prueba 5

Como poseíamos un filtro magnético de barras de neodimio, lo colocaremos a la salida del tambor para tratar de aumentar la eficacia con un tratamiento posterior ya que estas barras están en contacto directo con el fluido.

- Prueba 6

Al igual que en la prueba 5, instalamos el filtro magnético a la salida del tambor, pero esta vez habiendo recirculado el agua una segunda vez a través del tambor magnético (de

forma que se recuperase una parte de las partículas que se habían quedado estancadas en la carcasa del dispositivo).

Estas pruebas permiten evaluar la viabilidad operativa de la instalación y detectar posibles limitaciones en su funcionamiento actual. A partir de los resultados obtenidos, será posible determinar si es necesario rediseñar parcial o totalmente la configuración del sistema, así como introducir modificaciones en los distintos elementos que lo componen, con el objetivo de optimizar su rendimiento y garantizar una recuperación completa de las nanopartículas magnéticas.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. ESTUDIO PREVIO DE LA SALMUERA

Como ya se ha comentado, el primer paso consistiría en la caracterización de las muestras de salmuera madre obtenidas para conocer así la cantidad de polifenoles contenidos en la salmuera.

Para realizar los diferentes experimentos de caracterización de la salmuera, fue necesario realizar una dilución previa de las muestras en determinados ensayos. Esto se debe al alto contenido en materia orgánica disuelta presente en la salmuera, lo que le confiere una alta viscosidad y turbidez. Estas propiedades interfieren directamente con ciertos métodos analíticos afectando a la precisión y fiabilidad de los resultados obtenidos.

Como punto de partida se evaluaron tres proporciones de dilución salmuera/agua (1:10, 1:20 y 1:50) estas relaciones fueron seleccionadas con el objetivo de reducir la concentración de compuestos en la muestra a los niveles más adecuados para su análisis facilitando la cuantificación.

Tras las pruebas preliminares se determinó que la dilución 1:20 era la más adecuada ya que con la dilución 1:10 la concentración de polifenoles seguía siendo demasiado elevada superando el límite de detección del método Folin-Ciocalteu, empleado para cuantificar estos compuestos.

Por tanto, tanto la determinación de la concentración de polifenoles como las mediciones de absorbancia espectrofotométrica se realizaron utilizando alícuotas diluidas en una proporción 1:20 con agua.

# PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

- Medidas de pH

Los valores obtenidos de pH en la muestra 1 se presentan en la **Tabla 4**.

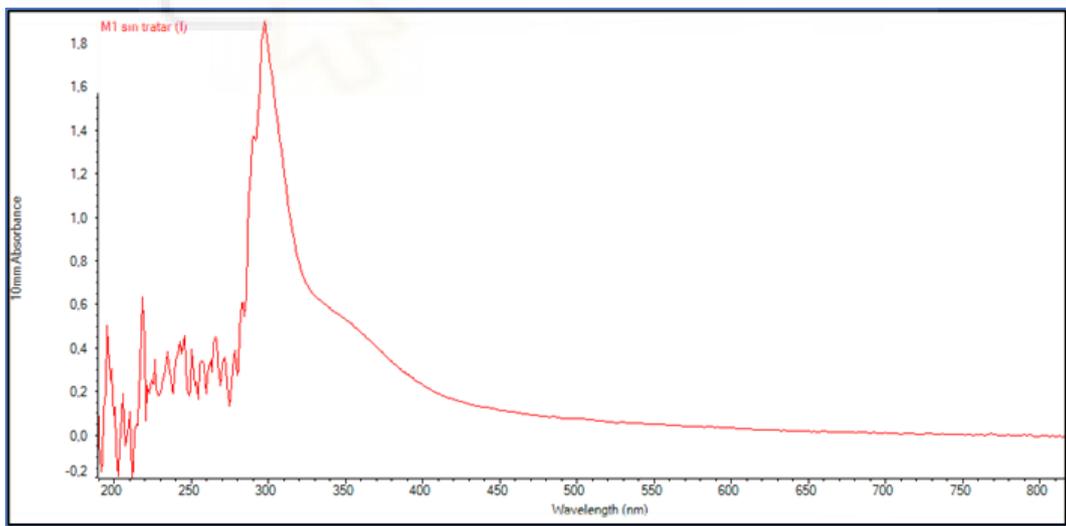
MUESTRA 1	VALOR DE PH	MEDIA
Alicuota 1	5,78	5,77±0,5
Alicuota 2	5,77	
Alicuota 3	5,75	

**Tabla 4** - Valores obtenidos de pH para la muestra 1

Así podemos concluir que la muestra presenta un carácter ácido debido a la presencia del ácido láctico formado por los microorganismos durante la fermentación.

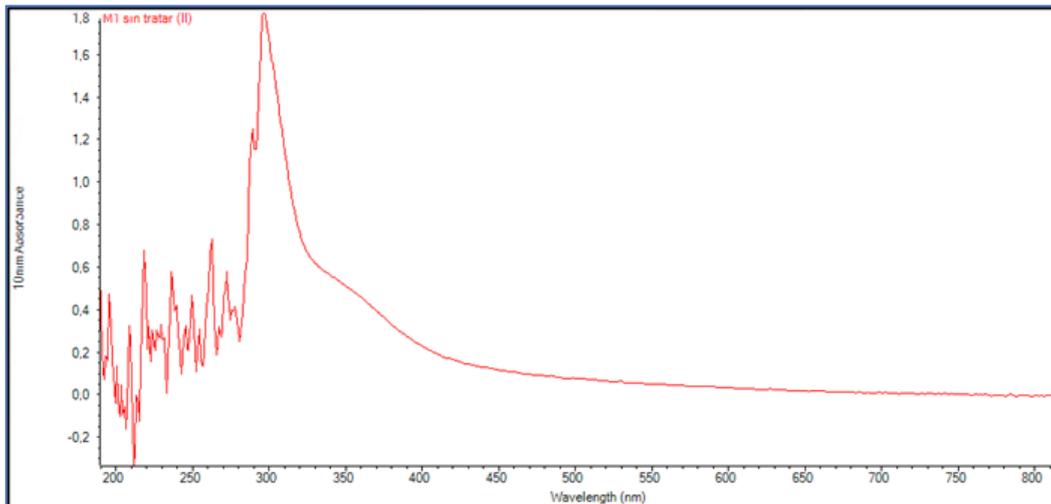
- Absorbancia

Los perfiles de adsorción obtenidos para la M1 fueron los presentados en la siguientes gráficas (**Gráfica 1**, **Gráfica 2** y **Gráfica 3**), donde en el eje “x” podemos ver la longitud de onda que va desde 200 a 800 nm y en el eje “y” la absorbancia.

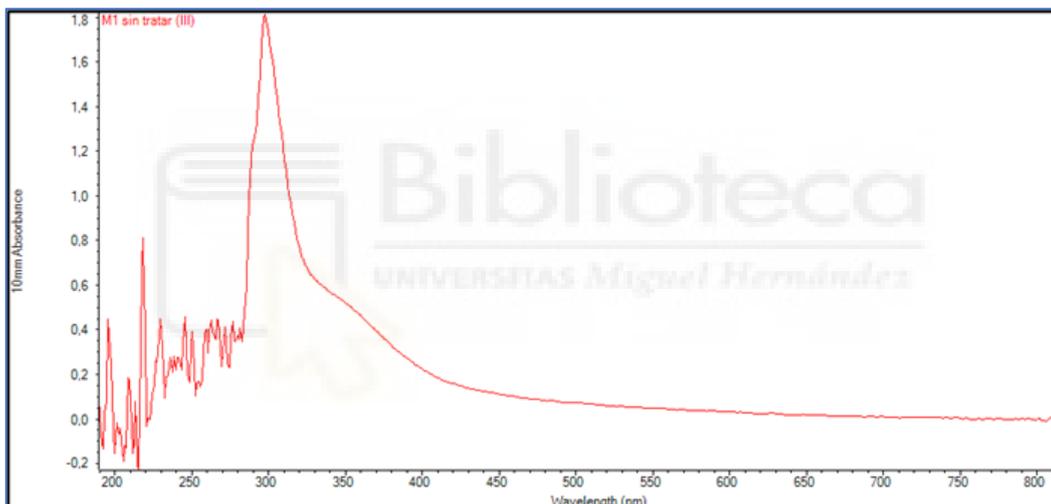


**Gráfica 1** - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 1

# PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS



Gráfica 2 - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 2



Gráfica 3 - Espectro de adsorción de la muestra M1-Alicuota 3

Como podemos observar, entre longitudes de onda 200 y 400 nm, el rango de las frecuencias de la radiación ultravioleta (UV), las cuales son absorbidas por la propia cubeta utilizada para la realización de la medida. Esta zona por tanto no arroja información útil para la caracterización del espectro de adsorción.

Por otro lado, tenemos el rango de radiación visible, entre 400 y 800 nm, donde podemos observar un patrón idéntico para las 3 medidas correspondientes a una mezcla homogénea con turbidez elevada en la cual no aparecen picos definidos correspondientes a compuestos puros con sus respectivos picos de adsorción.

Debido a que estos picos aparecen camuflados por la turbidez de la muestra, se observa un espectro sin apenas absorbancia ya que la luz no es capaz de atravesar la muestra para ser captada por el detector, impidiendo la correcta lectura de datos.

Podemos concluir que **no se puede extraer información relevante de este experimento.**

- Turbidez

Los valores de turbidez medidos en M1 se presentan en la siguiente **Tabla 5** en unidades de turbidez formacina (FTU) el equivalente a la unidad internacional NTU (unidad nefelométrica de turbidez) eso se debe a que el medidor ha sido diseñado para seguir con el mencionado método ISO. Estos valores se presentan ajustados tras realizar las diluciones pertinentes.

MUESTRA 1	TURBIDEZ (FTU)	MEDIA (FTU)
Alicuota 1	877	885±11
Alicuota 2	892	

**Tabla 5** – Valores de turbidez obtenidos para la muestra 1

Podemos observar que por un lado las muestras de salmuera presentan una **elevada turbidez**, lo cual podía apreciarse a simple vista, siendo su valor de **885 FTU**. Por otro lado, la variabilidad en estos resultados se puede explicar por el hecho de que los restos orgánicos se encuentran en suspensión los cuales cada uno presenta un tamaño y velocidad de sedimentación distinto.

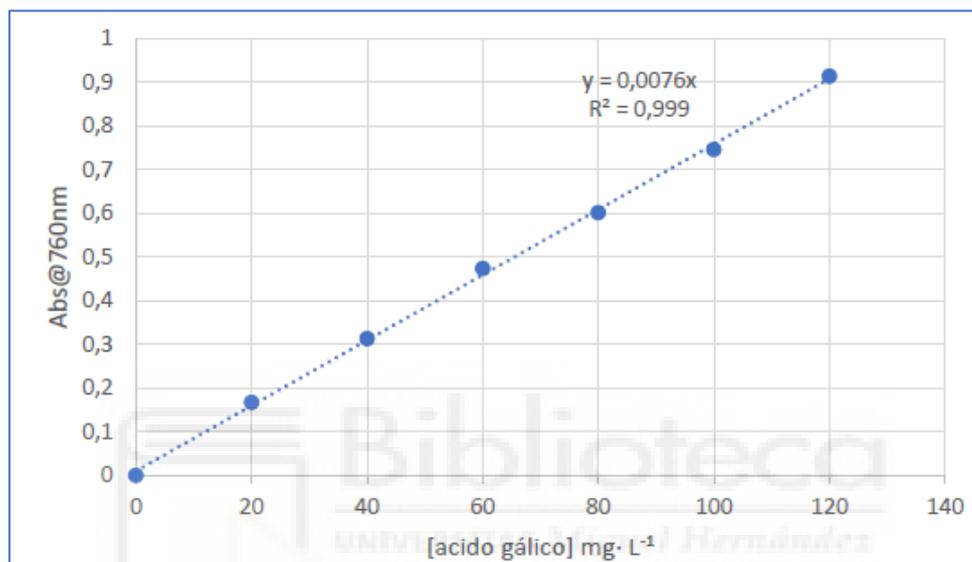
- Demanda Química de Oxígeno

Al igual que en otros experimentos, se decidió diluir la muestra para obtener un valor dentro del rango medio determinado por los reactivos, además de que se pueden producir interferencias en las medidas si se encuentran concentraciones elevadas. Las diluciones testeadas fueron de 1:10, 1:20 y 1:100. Obteniendo sólo un valor dentro del rango establecido cuando la muestra era diluida 100 veces evidenciando una alta DQO.

El resultado obtenido fue de 31700 mg/L O<sub>2</sub> , lo que es lo mismo que **31,7 g/L** evidenciando una alta DQO.

### 3.1.1. CANTIDAD DE POLIFENOLES

En primer lugar, se realizó una recta de calibrado utilizando el ácido gálico como nuestro compuesto fenólico de referencia en un rango de concentraciones de 0 a 120mg/L donde se obtuvo una relación lineal entre la concentración de compuestos fenólicos y la absorbancia con una  $R^2$  de 0,999 apreciable en la siguiente **Gráfica 4**.



Gráfica 4 - Recta de calibrado del ácido gálico

A partir de esta recta de calibrado se pudo relacionar las absorbancia obtenidas con la concentración de polifenoles aplicando la ecuación de Beer-Lambert:

$$Abs = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$$Abs = 0,0076 \cdot c \cdot 1$$

$$c = \frac{Abs}{0,0076}$$

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 6**:

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

MUESTRA 1	ABS@760nm	POLIFENOLES (mg/L) (Muestra diluida)	POLIFENOLES (mg/L) (Muestra inicial)	MEDIA (mg/L)
Alicuota 1	0,815	108	2160	2140±20
Alicuota 2	0,807	106	2120	
Alicuota 3	0,812	107	2140	

**Tabla 6** - Representación de los valores de concentración de polifenoles iniciales en la muestra

El resultado obtenido es de una concentración de **2140 mg/L** de polifenoles presentes en la salmuera no tratada, con una desviación estándar muy pequeña entre las tres alícuotas hechas.

Por otro lado, el análisis de la cantidad de **hidroxitirosol** que es el compuesto fenólico que más nos interesa, arroja un valor de **1197 mg/L**. Este número representa el 55,9% en peso de todos los polifenoles, es decir más de la mitad. Aun así, habrá que buscar el proceso de extracción de polifenoles que mejor funcione para el conjunto de todos estos polifenoles y no solo para el hidroxitirosol.

Considerando que la cantidad de polifenoles es de 2,140 g/L podemos concluir que los polifenoles representan aproximadamente un **6,7% de la cantidad de materia orgánica** total de la muestra (DQO=31,7 g/L).

Con estos valores concluimos esa caracterización previa de la salmuera de forma satisfactoria en todos los ensayos realizados estableciendo de esta forma los distintos protocolos a seguir durante la investigación los cuales serán fundamentales para establecer los rendimientos y eficiencias de los distintas tratamientos a realizar.

Para el estudio de los pretratamientos de la salmuera, cada vez que se vaya a utilizar una nueva muestra de salmuera esta será caracterizada previamente para obtener los valores iniciales concretos de los distintos parámetros analizados.

### 3.2. RESULTADOS PRETRATAMIENTO

Los resultados de los pretratamientos probados se presentarán de forma agrupada para poder compararlos directamente con las mediciones de los distintos parámetros comentados en la caracterización de la salmuera, así podremos observar cómo varía el pH, la turbidez y la cantidad de polifenoles en función del pretratamiento analizado.

El primer pretratamiento cual consistía únicamente en un ajuste a pH9 con sosa cáustica. El segundo pretratamiento consistía en varios procesos de floculación y coagulación, en los cuales se iban a analizar 3 coagulantes distintos y el floculante Himoloc ZW-332. Y el tercer método analizado fue la filtración y ultrafiltración.

Una vez llevados a cabo los diferentes pretratamientos, las muestras fueron de nuevo caracterizadas tal y como se ha explicado con anterioridad, analizando los parámetros más importantes definidos para averiguar que pretratamiento produce una menor degradación de los compuestos fenólicos y además consigue una mayor reducción de los compuestos orgánicos presentes en la salmuera que no nos interesan.

Así pues, se volvió a examinar el pH, la absorbancia, turbidez, DQO, cantidad de polifenoles totales y en concreto del hidroxitirosol.

#### 3.2.1. MEDICIÓN DEL PH

Primeramente, medimos el pH de cada una de las muestras obtenidas tras ser pretratadas por los diferentes protocolos, los valores obtenidos se presentan en la **Tabla 7**:

Muestra 1		pH
Sin pretratamiento		5,77 ± 0,02
Pretratamiento 1		7,71 ± 0,03
Pretratamiento 2	GT 25	7,56 ± 0,06
	HT 20	7,54 ± 0,01
	KT 2533	7,55 ± 0,01
Pretratamiento 3		6,12 ± 0,03

Muestra 2		pH
Sin pretratamiento		5,24 ± 0,04
Pretratamiento 1		7,70 ± 0,01
Pretratamiento 2	GT 25	7,94 ± 0,05
	HT 20	8,03 ± 0,06

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

	KT 2533	7,69 ± 0,04
Pretratamiento 3		5,28 ± 0,02

Muestra 3		pH
Sin pretratamiento		5,00 ± 0,04
Pretratamiento 1		8,62 ± 0,04
Pretratamiento 2	GT 25	8,79 ± 0,05
	HT 20	8,71 ± 0,04
	KT 2533	8,77 ± 0,04
Pretratamiento 3		4,88 ± 0,03

**Tabla 7** - Representación de los valores de pH obtenidas de las 3 muestras antes y después de cada pretratamiento

Según la bibliografía consultada la sedimentación de compuestos orgánicos se ve favorecida por unas condiciones básicas, pero **a partir de un pH11 el porcentaje de pérdida de los compuestos fenólicos aumenta considerablemente** debido a la oxidación del hidroxitirosol por ello se decidió disminuir de pH11 a pH9 para los pretratamientos 1 y 2.

Observamos que por un lado las medidas realizadas muestran una disminución del pH de las muestras con los pretratamientos 1 y 2 con respecto al valor fijado en el pretratamiento (pH 9) siendo más notable para las muestras 1 y 2 pero menos en la 3. Esto parece deberse a que la medición de las muestras 1 y 2 se realizaron días después de ser pretratadas, mientras que en el caso de la muestra 3 se realizó poco después del pretratamiento.

Por otro lado, en el caso del tercer pretratamiento donde no se aplica variación del pH del medio podemos observar cómo ha variado ligeramente al de la muestra sin tratar.

Esto se debe a que en el momento que se varía el pH los compuestos presentes en el medio tienden a reaccionar para alcanzar un estado de equilibrio en esas nuevas condiciones, al transcurrir más tiempo en las mediciones de las muestras 1 y 2, este proceso ha podido desarrollarse a diferencia que para la muestra 3.

Podemos concluir que las diferencias de pH observadas tras cada pretratamiento con respecto al valor esperado se deben al establecimiento de un nuevo equilibrio entre los compuesto presentes en la salmuera pretratada tras la extracción de parte de los compuestos que pasaron a precipitarse y filtrarse (pretratamientos 1 y 2) o filtrarse (pretratamiento 3).

### 3.2.2. TURBIDEZ

La turbidez es un parámetro clave para medir la eficacia de los pretratamientos ya que el objetivo principal es eliminar los compuestos en suspensión que pueden afectar en los análisis de la salmuera y en la extracción de los polifenoles. Estas medidas tomas se muestran a continuación, **Tabla 8**:

Muestra 1		Turbidez (FTU)	Eliminación (%)
Sin pretratamiento		885 ± 11	
Pretratamiento 1		308 ± 2	64
Pretratamiento 2	GT 25	131 ± 8	85
	HT 20	193 ± 3	78
	KT 2533	84 ± 2	90
Pretratamiento 3		66 ± 5	92

Muestra 2		Turbidez (FTU)	Eliminación (%)
Sin pretratamiento		511 ± 3	
Pretratamiento 1		126 ± 2	75
Pretratamiento 2	GT 25	27 ± 1	95
	HT 20	88 ± 2	83
	KT 2533	87 ± 3	83
Pretratamiento 3		43 ± 1	92

Muestra 3		Turbidez (FTU)	Eliminación (%)
Sin pretratamiento		876 ± 19	
Pretratamiento 1		164 ± 8	81
Pretratamiento 2	GT 25	89 ± 1	90
	HT 20	37 ± 1	96
	KT 2533	62 ± 1	93
Pretratamiento 3		47 ± 1	95

**Tabla 8** - Representación de los valores de turbidez iniciales y finales en cada uno de los pretratamientos

Se observa la elevada cantidad de materia orgánica en el medio la cual dificulta obtener medidas precisas y exactas ya que el porcentaje de eliminación de la turbidez varía según la muestra tratada. Para poder comparar mejor estos resultados realizamos la media de las 3 muestras considerando suficiente el número de muestras estudiadas, **Tabla 9**.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

Media de las muestras		Eliminación (%)
Sin pretratamiento		
Pretratamiento 1		74 ± 9
Pretratamiento 2	GT 25	90 ± 5
	HT 20	85 ± 9
	KT 2533	89 ± 5
Pretratamiento 3		93 ± 2

**Tabla 9** - Representación de la media y desviación estándar de la eliminación de la turbidez

Si comparamos estos resultados se puede observar que el porcentaje de eliminación de la turbidez es elevado en todos los pretratamientos, siendo mayor en el pretratamiento 3 seguido del 2 con valores cercanos.

### 3.2.3. CANTIDAD DE POLIFENOLES

De nuevo, utilizando la misma recta de calibrado que se explicó en la caracterización inicial de la salmuera, se relacionó las absorbancias obtenidas con la concentración de polifenoles. Los resultados obtenidos fueron las siguientes tablas, **Tabla 12**, **Tabla 11** y **Tabla 10**:

Muestra 1		Polifenoles mg/L	Desviación estándar	Reducción (%)
Sin pretratamiento		2135	11	-
Pretratamiento 1		1406	23	34
Pretratamiento 2	GT 25	1468	11	31
	HT 20	1452	32	32
	KT 2533	1538	15	28
Pretratamiento 3		1859	26	13

**Tabla 10** - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 1

Muestra 2		Polifenoles mg/L	Desviación estándar	Reducción (%)
Sin pretratamiento		2094	7	-
Pretratamiento 1		1419	56	32
Pretratamiento 2	GT 25	1232	8	41
	HT 20	1150	7	45
	KT 2533	1180	81	44
Pretratamiento 3		1416	77	32

**Tabla 11** - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 2

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

Muestra 3		Polifenoles mg/L	Desviación estándar	Reducción (%)
Sin pretratamiento		1689	29	-
Pretratamiento 1		738	35	56
Pretratamiento 2	GT 25	1074	9	36
	HT 20	1215	8	28
	KT 2533	1184	30	30
Pretratamiento 3		1351	50	20

**Tabla 12** - Representación de la cantidad de polifenoles presentes en las muestra 3

A partir de estos resultados, se realizamos de nuevo una media de las muestras para decidir cuál de todos los pretratamientos analizados afecta menos a la cantidad de polifenoles, **Tabla 13**.

Media de las muestras		Polifenoles mg/L	Reducción (%)
Sin pretratamiento		1973	-
Pretratamiento 1		1188	41
Pretratamiento 2	GT 25	1258	36
	HT 20	1272	35
	KT 2533	1301	34
Pretratamiento 3		1542	22

**Tabla 13** - Representación de la media de los valores de cantidad de polifenoles obtenidos

Estos resultados nos indican que en el pretratamiento 3, en el cual únicamente se realizaban dos filtraciones con diferentes tamaños de poro ha causado una disminución del 22% siendo la menor de todas, seguido del pretratamiento 2 en el cual indistintamente del coagulante no hay mucha variación entre ellos y por último el pretratamiento 1, que es el que más ha degradado los polifenoles con un 41%.

Se evidencia que el aumento de pH en las muestras de los pretratamientos 1 y 2 a pH9 ha afectado a la actividad de los polifenoles disminuyendo la cantidad de estos. Tras ver estos resultados se **decidió descartar el pretratamiento 1** como un candidato posible puesto que la cantidad de polifenoles disminuye considerablemente. Además, a esto se suma que la turbidez seguía siendo elevada y dificultaba su filtración.

3.2.4. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Como ya sabemos la DQO es un parámetro determinante en la eficacia de los diferentes pretratamientos utilizados siendo mejor el que obtenga una mayor eliminación de la materia orgánica disuelta, pero afectando menos a la cantidad de polifenoles.

Siguiendo el protocolo descrito, se obtuvieron los siguientes resultados (**Tabla 14**, **Tabla 15** y **Tabla 16**):

<b>Muestra 1</b>		<b>DQO Soluble (mg/L O<sub>2</sub>)</b>
Sin pretratamiento		31700
Pretratamiento 2	GT 25	27800
	HT 20	24700
	KT 2533	21200
Pretratamiento 3		25000

**Tabla 14** - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 1

<b>Muestra 2</b>		<b>DQO Soluble (mg/L O<sub>2</sub>)</b>
Sin pretratamiento		35400
Pretratamiento 2	GT 25	3311
	HT 20	30500
	KT 2533	28200
Pretratamiento 3		33700

**Tabla 15** - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 2

<b>Muestra 3</b>		<b>DQO Soluble (mg/L O<sub>2</sub>)</b>
Sin pretratamiento		28300
Pretratamiento 2	GT 25	19700
	HT 20	20660
	KT 2533	21500
Pretratamiento 3		26500

**Tabla 16** - Cuantificación de materia orgánica disuelta en la muestra 3

Al igual que en los casos anteriores, realizamos la media, **Tabla 17**:

Media de las muestras		DQO Soluble (mg/L O <sub>2</sub> )	Reducción
Sin pretratamiento		31800	-
Pretratamiento 2	GT 25	26867	16
	HT 20	25286	20
	KT 2533	23633	26
Pretratamiento 3		28400	11

**Tabla 17** - Representación media de la cuantificación de los polifenoles presentes en la salmuera

Si bien la materia orgánica disminuye tras la aplicación de los 2 pretratamientos, la eliminación es mayor para el coagulante KT 2533 con un 26%, seguido del coagulante HT20. El resultado del pretratamiento 3 tiene sentido en cuanto a que únicamente se realiza una filtración de los sólidos en suspensión no se realiza una eliminación de los compuestos disueltos.

Podemos considerar que la mayor parte de los compuestos orgánicos en la salmuera se encuentran disueltos en la misma y no precipitados en forma de sólidos en suspensión.

En la **Tabla 18**, se presentan todos los porcentajes de reducción de los diferentes parámetros estudiados:

Muestra 3	Eliminación Turbidez (%)	Reducción de polifenoles (%)	Disminución DQO (%)
Pretratamiento 1	73	41	-
Pretratamiento 2	GT 25	90	16
	HT 20	85	20
	KT 2533	89	26
Pretratamiento 3	93	22	11

**Tabla 18** - Porcentajes de reducción de turbidez, concentración polifenoles y DQO

Como se ha comentado anteriormente, el pretratamiento 1 fue descartado debido a que el porcentaje de reducción de la cantidad de polifenoles es demasiado elevado puesto que es el producto de interés.

Por otro lado, el pretratamiento 3 presenta buenos resultados de eliminación de turbidez y una pequeña disminución de la cantidad de polifenoles ya que estos no se ven alterados con cambios de pH. Sin embargo, la materia orgánica disuelta continúa siendo bastante elevada puesto que sólo ha disminuido un 11%.

Este datos nos **hace prescindir del pretratamiento 3** ya que por la mayor cantidad de materia orgánica interferirá de forma más determinante en el proceso de adsorción magnética.

En cuanto al pretratamiento 2, los tres coagulantes presentan resultados similares en cuanto a disminución de turbidez y concentración de polifenoles, pero vemos que el coagulante KT2533 es más eficaz contra la materia orgánica disuelta con un porcentaje del 26%.

Así pues, concluimos que el pretratamiento que presenta una mejor eficacia en cuanto a la eliminación de la materia orgánica sin afectar a la cantidad de polifenoles es el **pretratamiento 2 con el coagulante KT 2533**.

### 3.2.5. OPTIMIZACIÓN PRETRATAMIENTO 2 KT 2533

Como bien sabemos, unas condiciones básicas favorecen la sedimentación consiguiendo una mayor reducción de sólidos en suspensión y turbidez. En contraparte reducimos la concentración de los compuestos fenólicos.

Por ello se decidió probar nuevas condiciones antes de analizar la cantidad del hidroxitirosol. Las condiciones por estudiar son las siguientes:

- Condición 0. Procedimientos descrito en el apartado de estudio previo.
- Condición 1. Conservar las muestras a pH7 tras ser pretratadas y filtradas.
- Condición 2. Se realizó el pretratamiento sin aumentar el pH de la muestra manteniendo las cantidades originales de coagulante y floculante.
- Condición 3. Aumentamos al cantidad de coagulante hasta 3 veces más.
- Condición 4. Aumentamos al cantidad de coagulante 5 veces más.

Muestra 4	Turbidez (FTU)	Eliminación (%)	Polifenoles mg/L	Reducción (%)
Sin pretratamiento	1412 ± 359	-	2144	-
Pretratamiento 2 KT 2533 Cond. 0	306 ± 3	78	1554	28
Pretratamiento 2 KT 2533 Cond. 1	141 ± 2	90	1651	23
Pretratamiento 2 KT 2533 Cond. 2	825 ±4	42	1651	23

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

Pretratamiento 2 KT 2533 Cond. 3	453 ± 2	68	1404	35
Pretratamiento 2 KT 2533 Cond. 4	395 ± 2	72	1324	38

**Tabla 19** - Representación de valores de eliminación de turbidez y reducción de polifenoles para las nuevas condiciones.

Al comparar en la **Tabla 19** las distintas condiciones se observan que, las condiciones 1 y 2 conservan mejor los polifenoles (ambos 23% de pérdida) que la condición 0 (28%). No obstante, la condición 1 logra una mayor eliminación de la turbidez con una 90% frente al 78% de la condición 0, mientras que la condición 2 es menos eficaz con un 42%. Por otro lado, un aumento de las dosis de coagulantes (condiciones 3 y 4) mejoran la reducción de turbidez (68% y 72%) pero conlleva una considerable pérdida de polifenoles (35% y 38%). Estos resultados indican que las condiciones básicas iniciales favorecen la eliminación de compuestos no deseados, pero también afecta negativamente a los polifenoles.

En conclusión, la **condición 1**, que aplica el **coagulante KT2533** seguida de un ajuste a **pH neutro**, representa la **opción más equilibrada**, al minimizar la pérdida de compuestos fenólicos y maximizar la eliminación de turbidez, optimizando así el pretratamiento de la salmuera antes del proceso de adsorción.

### 3.2.6. CANTIDAD DE HIDROXITIROSOLO

Del mismo modo que en el apartado del estudio previo de la salmuera, se analizó la salmuera pretratada para obtener unas medidas más precisas que acompañasen los resultados obtenidos del resto de parámetros. El compuesto a analizar fue el hidroxitirosole el principal compuesto fenólico de los presentes en la salmuera y el de mayor interés.

Los resultados de estas pruebas se presentan a continuación **Tabla 20**:

Muestra 5	HT (ppm)	HT (ppm) media	Reducción (%)
Sin pretratamiento	901	860 ± 38	-
	857		
	824		
Pretratamiento 2 KT2533 Cond. 0	446	464 ± 80	46
	582		
	394		
	454		

Pretratamiento 2 KT2533 Cond. 1 alícuota 1	687	681 ± 12	21
	697		
	672		
	671		
Pretratamiento 2 KT2533 Cond. 1 alícuota 2	683	673 ± 13	22
	694		
	654		
	659		

**Tabla 20** - Cuantificación del contenido de hidroxitirosol para las muestras analizadas

Tras este análisis, podemos observar que con el pretratamiento 2 y coagulante KT2533 en la condición 0 se ha reducido un 28% la cantidad de polifenoles y en concreto el hidroxitirosol un 46%.

Por otra parte, para este mismo pretratamiento utilizando la condición 1, la cantidad de polifenoles se redujo un 23% y el hidroxitirosol un 21% para la alícuota 1 y un 22% para la alícuota 2.

### 3.2.7. CONCLUSIONES PROTOCOLO DEL PRETRATAMIENTO

De estos resultados deducimos, por tanto, que están en completo de acuerdo con la bibliografía, en la cual se indica que el hidroxitirosol es muy sensible a las variaciones de pH, puesto que cuando este se aumenta el compuesto se degrada en una gran proporción.

Esto nos demuestra que es necesario ajustar a pH7 rápidamente tras el pretratamiento para reducir la cantidad de hidroxitirosol que se degrada.

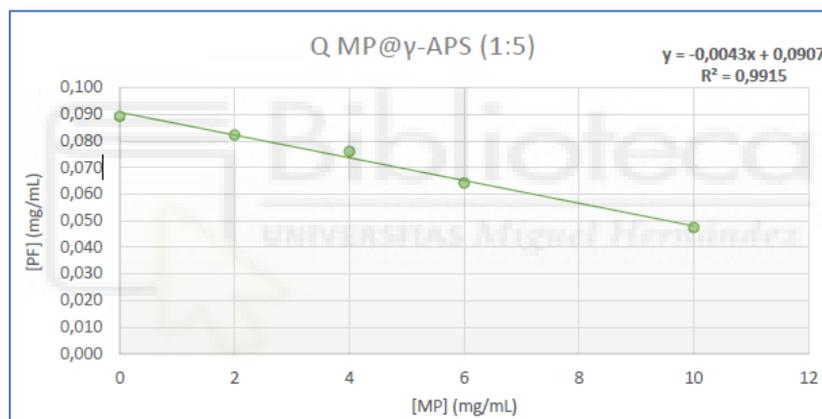
Para resumir, por ser el pretratamiento que mejor resultado ha dado en cuanto a disminución de la materia orgánica y por no reducir tanto la cantidad de polifenoles contenido en la salmuera madre, el método elegido constará de utilizar el coagulante KT2533 y floculante ZW322 en condiciones básicas para un posterior filtrado y conservado a pH neutro (pH7).

### 3.3. RESULTADOS RECUBRIMIENTO

Tras la selección de los distintos recubrimientos a estudiar y el desarrollo de los distintos protocolos se procedió a recubrir nuestras micropartículas magnéticas. Tal y como se detalló en el apartado 2.2.2.2 DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO, se optó por el método de coprecipitación ya que el reducido tamaño de las partículas facilitaba una mejor medición y control del proceso de recubrimiento.

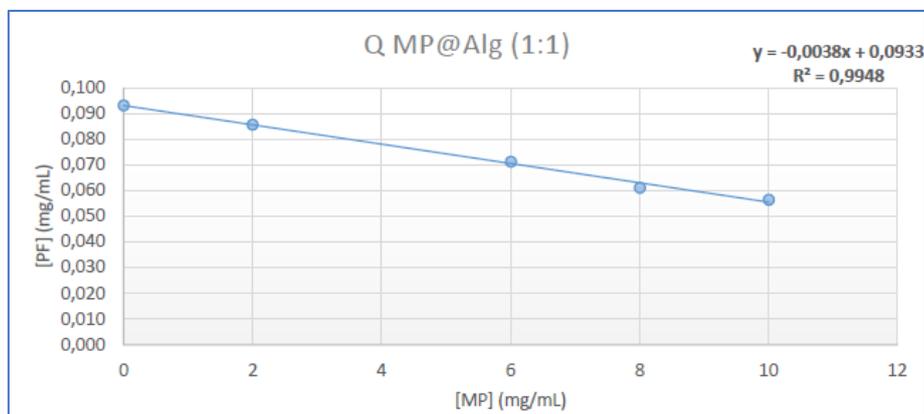
Los resultados obtenidos para la adsorción de polifenoles se muestran en las siguientes gráficas:

- MP@ $\gamma$ -APS(1:5)



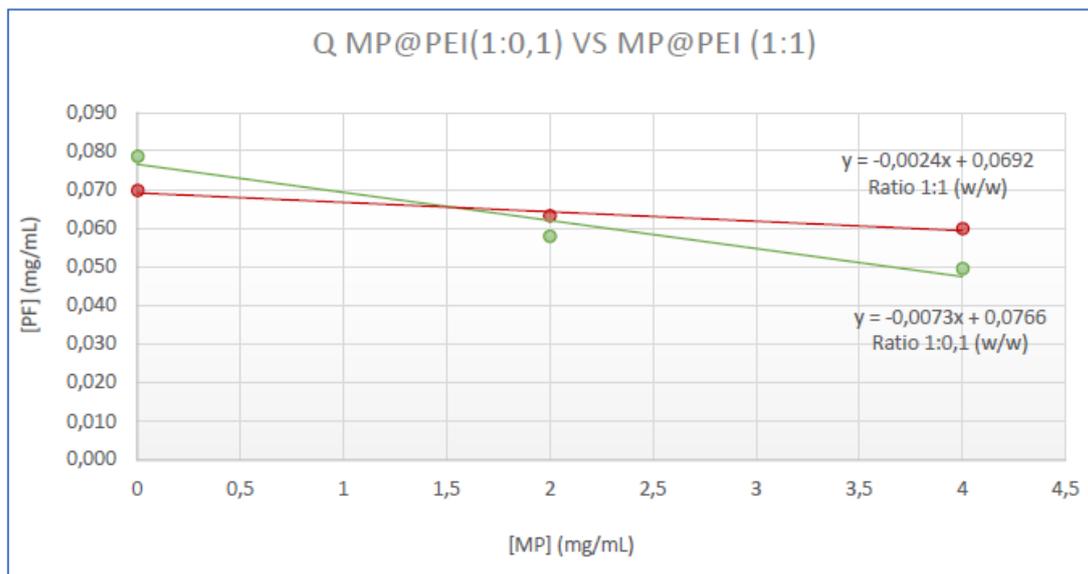
Gráfica 5 – Determinación de la capacidad de carga para MP@ $\gamma$ -APS(1:1)

- MP@ALG(1:1)



Gráfica 6 - Determinación de la capacidad de carga para MP@Alg (1:1)

- MP@PEI(1:0,1) VS MP@PEI (1:1)



Gráfica 7 - Determinación de la Qmax para MP@PEI(1:1) (rojo) VS MP@PEI(1:0,1) (verde)

De esta última gráfica vemos que las partículas recubiertas con PEI en una menor proporción presentan una mayor capacidad de carga  $Q=0,0073$  (w/w) (peso/peso), siendo 3 veces superior a la carga con un ratio 1:1  $Q=0,0024$  (w/w). Esto se debe a que una menor cantidad de recubrimiento podría favorecer las interacción entre la superficie de las partículas con el recubrimiento. Además, con esto podemos concluir que las micropartículas recubiertas con PEI en un ratio de 1:0,1 aparentemente eran las más eficaces.

Para una mejor visualización de los datos, se mostrarán en la **Tabla 21** todas las capacidades de carga obtenidas para los distintos recubrimientos analizados.

MICROPARTÍCULAS UTILIZADAS	Q (w/w)
MP@ALG(1:1)	0,0038
MP@ $\gamma$ -APS(1:5)	0,0043
MP@PEI (1:0,1)	0,0073
MP@PEI (1:1)	0,0024

Tabla 21 - Capacidades de carga obtenidas para los distintos recubrimientos.

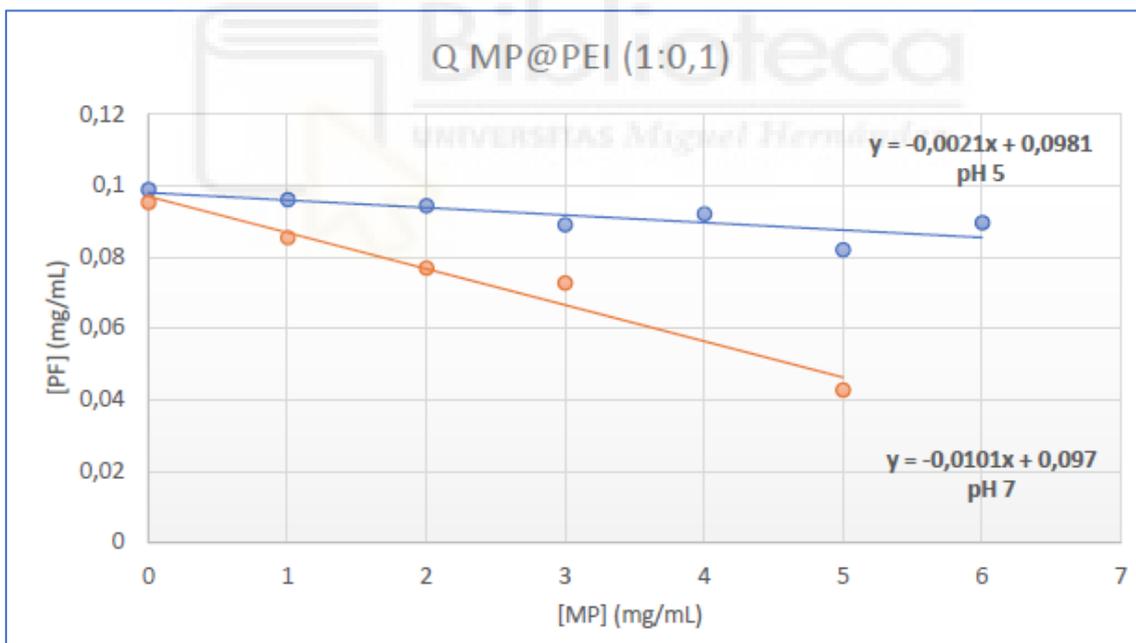
Tras los resultados obtenidos concluimos que en las muestras de salmuera pretratadas y mantenidas a pH9 las partículas más eficaces a la hora de captar polifenoles son las

MP@PEI (1:0,1) (w/w) seguidas de las MP@γ-APS(1:1) (w/w). Con estos datos podemos descartar también el uso del Alginato puesto que es el recubrimiento que peor resultado ha arrojado.

### 3.3.1. RESULTADOS TRAS EL PROTOCOLO DE OPTIMIZACIÓN

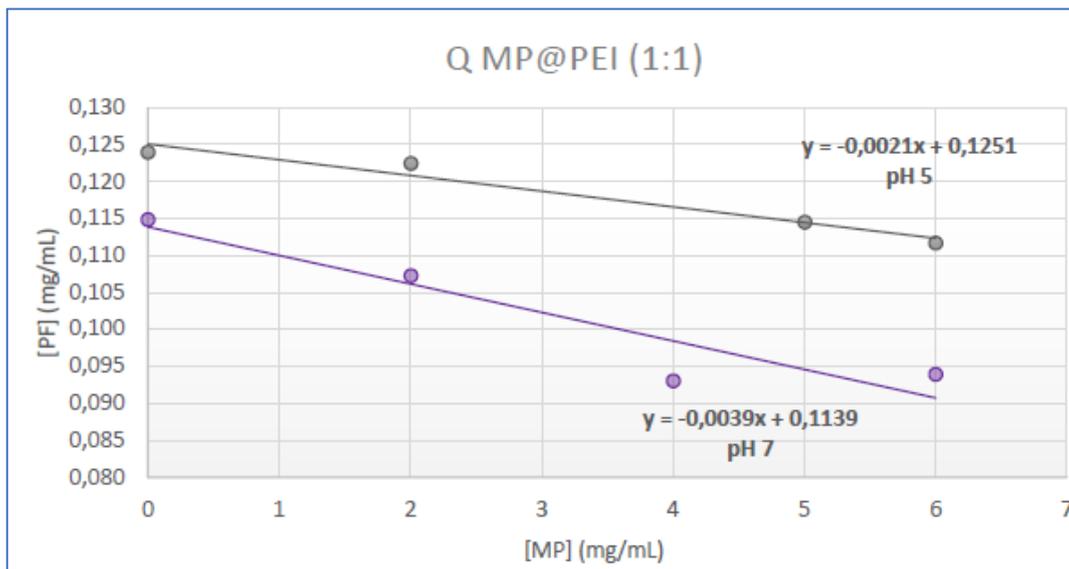
Tras esto, las siguientes pruebas consistirían en repetir los experimentos centrándonos en el recubrimiento de PEI al ser el que mejor resultado nos ha arrojado, pero sin olvidarnos del recubrimiento con γ-APS puesto que era el segundo con mejor capacidad de carga.

Como habíamos definido, las anteriores pruebas realizadas eran con un pH9 es decir en condiciones básicas. En este punto probaríamos a variar el pH a condiciones neutras (pH7) y ligeramente ácidas (pH5). Los resultados de estas pruebas los podemos ver en la Gráfica 8 y en la Gráfica 9.



Gráfica 8 - Determinación de la capacidad de carga para MP@PEI (1:0,1) en condiciones de pH 5 (azul) y pH 7 (naranja).

En estas podemos observar que la capacidad de carga de las micropartículas MP@PEI (1:0,1) en condiciones neutras ( $Q=0,01$  (w/w)) es mayor que en condiciones básicas ( $Q=0,0073$ (w/w)) y sobre todo que en ácidas ( $Q=0,0021$  (w/w)).

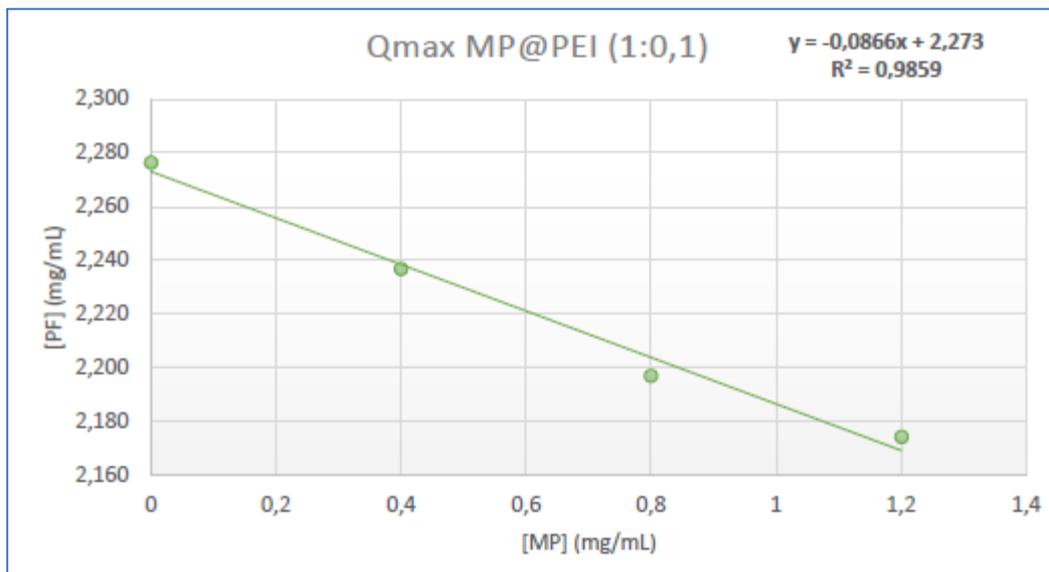


Gráfica 9 - Determinación de la  $Q_{max}$  para MP@PEI (1:1) en condiciones de pH 5 (gris) y pH 7 (lila).

En el caso de las MP@PEI (1:1) observamos que la tendencia es la misma, las partículas presentan una capacidad de carga mayor en las condiciones neutras con un valor de  $Q=0,0039$  (w/w) en comparación con las básicas que arrojan un valor de  $Q=0,0024$  (w/w) y con las condiciones ligeramente ácidas  $Q=0,0021$  (w/w).

Los resultados para los dos ratios distintos nos confirman la **necesidad de regular el pH** de las muestras hasta unas condiciones neutras para una mayor capacidad de carga y evitar la degradación de los polifenoles en la conservación.

Como anteriormente utilizábamos una cantidad de partículas un orden de magnitud superior a la cantidad de polifenoles, tratando de ahorrar en este sentido estudiaríamos la utilización de una menor proporción de MP/PF. En la siguiente **Gráfica 10** se representan los resultados de la capacidad máxima de carga de las MP en las nuevas condiciones.



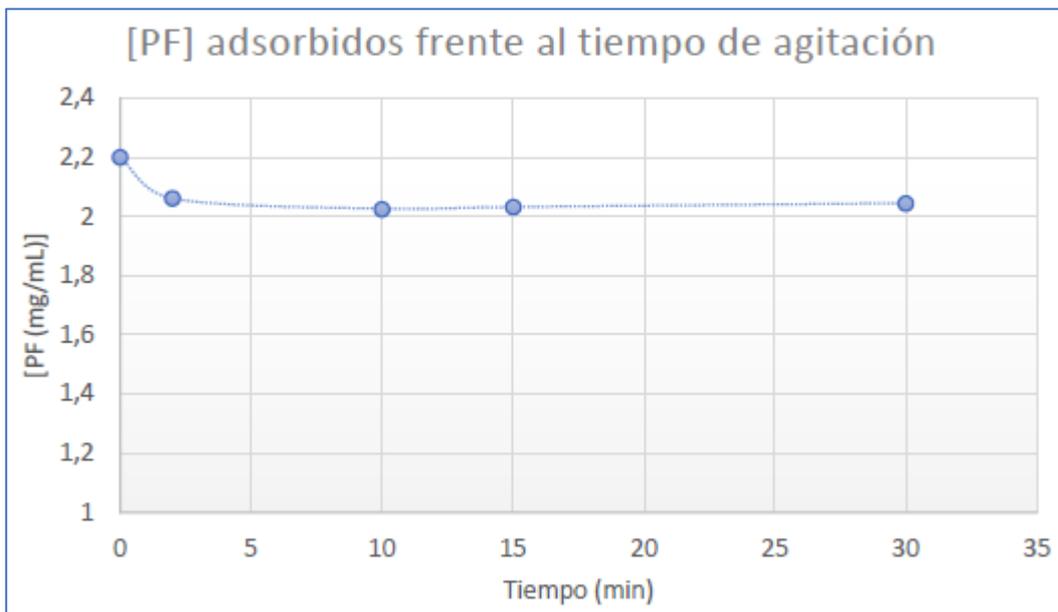
Gráfica 10 - Determinación de la  $Q_{\max}$  para MP@PEI(1:0,1)

Podemos observar que con una menor proporción de partículas obtenemos una capacidad de carga máxima de  $Q_{\max}=0,0866$  (w/w) que frente al resultado de  $Q=0,01$  (w/w) para las MP@PEI(1:0,1) en condiciones neutras, esta capacidad es 8 veces superior.

En resumen, podemos determinar que las micropartículas recubiertas con Polietilenimina de ratio 1:0,1 en peso (w/w), eran unas micropartículas candidatas para la recuperación de polifenoles presentes en muestras de salmuera industrial ya que este recubrimiento ha presentado unos rendimientos óptimos de trabajo.

Continuando con la optimización del proceso, el siguiente paso era minimizar el tiempo requerido para que se realizase la adsorción de los polifenoles sobre la superficie de las partículas con el objetivo de economizar y optimizar el proceso.

El resultado de la cantidad de polifenoles absorbidos en función del tiempo de agitación de la muestra de 5mL MP@PEI (1:0,1) se muestra en la siguiente **Gráfica 11**.



Gráfica 11 - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras una adsorción de ratio 1:1 con MP@PEI (1:0,1) a los 2,10, 15 y 30 minutos.

Analizando esto, podemos observar que conforme aumentamos el tiempo de adsorción a partir de los 10 minutos la concentración de polifenoles presentes en el medio no disminuye si no que se mantiene más o menos constante. Es decir, las partículas magnéticas ya han adsorbido todo lo posible en su superficie llegando a un equilibrio en el cual no observaremos una captación mayor. Por tanto, podemos concluir que los tiempos de agitación de las partículas con el efluente pueden disminuirse considerablemente a unos 10 minutos reduciendo los costes energéticos y optimizando el rendimiento final.

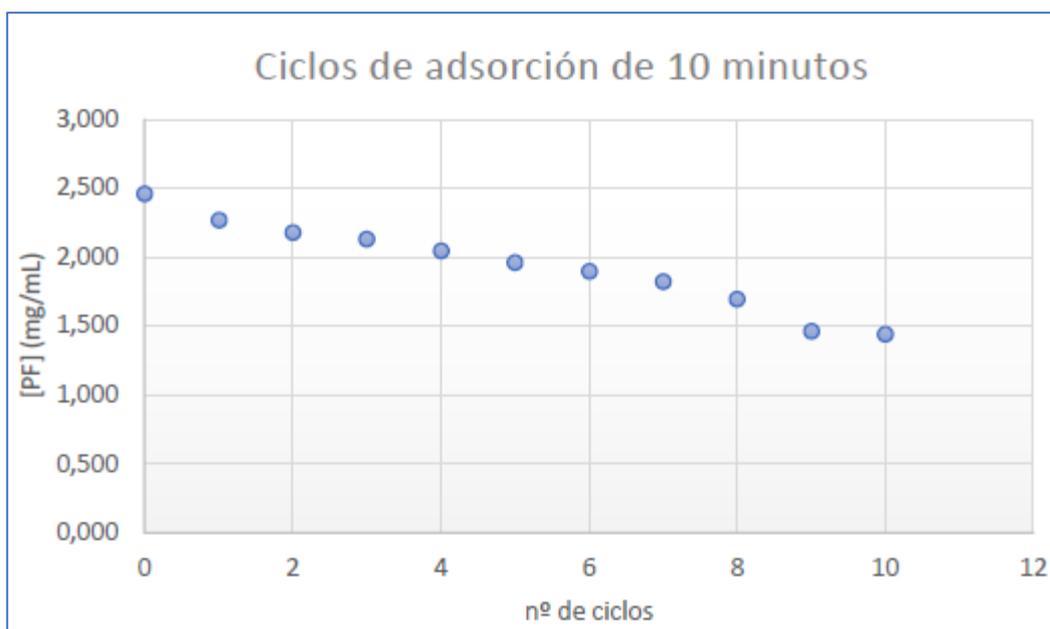
Siendo la cantidad de partículas aproximadamente igual a la cantidad de polifenoles del medio y sabiendo que la capacidad máxima de cargas de estas corresponde a un 8,7% de su peso, vemos **que los datos obtenidos confirman el valor de la  $Q_{\max}$**  que se obtuvo previamente ( $Q_{\max}=0,0866$  (w/w)).

El último experimento que nos quedaría de los descritos en el apartado “2.2.2.2 DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO” consistía en realizar ciclos de adsorción con el objetivo de aumentar la cantidad de polifenoles recuperados. Hasta este punto, en cada experimento de adsorción la cantidad de polifenoles recuperados era aproximadamente el 10% de la cantidad total y al no poder aumentar directamente la

cantidad de MP para obtener un aumento proporcional de los polifenoles recuperados ya que anteriormente hemos concluido que disminuiría la capacidad de carga puesto que la superficie de captación de las partículas no se saturaría, se decidió realizar varios ciclos de adsorción. Los resultados se muestran en las siguientes gráficas:

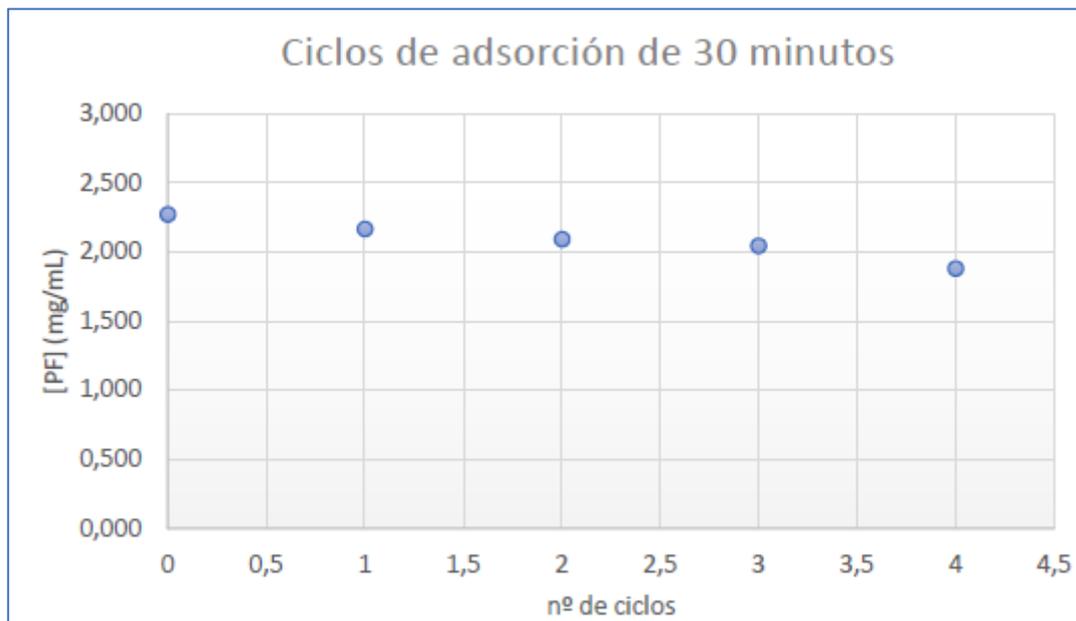


Gráfica 12 - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 2min.



Gráfica 13 - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 10min.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**



**Gráfica 14** - Determinación de la cantidad de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de 30 minutos

Podemos observar cómo conforme aumenta el número de ciclo de adsorción, los polifenoles de la muestra van disminuyendo. Lo que confirma que los distintos lotes de partículas utilizados son capaces de seguir adsorbiendo polifenoles eficientemente.

Para poder discutir mejor el rendimiento, se presentan los valores obtenidos en la siguiente **Tabla 22**.

TIEMPO ADSORCIÓN	Nº CICLOS	PF (mg/mL)	PF (mg) en la muestra de 5mL	PF (mg) adsorbidos	% RECUPERACIÓN
2	0	2,334	11,67	1,94	17
	4	1,947	9,73		
10	0	2,459	12,3	2,08	17
	4	2,044	10,22		
30	0	2,277	11,39	1,98	17
	4	1,882	9,41		
2	0	2,334	11,67	2,77	24
	10	1,78	8,90		
10	0	2,459	12,30	5,11	42
	10	1,1437	7,18		

**Tabla 22** - Determinación de la concentración y la cantidad de polifenoles en los ciclos 0,4 y 10 de adsorción de la muestra 8 con MP@PEI(1:0,1) con tiempo de 2, 10 y 30 minutos.

Comparando los resultados obtenidos en la anterior tabla, podemos apreciar que con 4 ciclos obtenemos unos valores muy similares en cuanto al porcentaje de recuperación indistintamente del tiempo de adsorción, por tanto, **podemos descartar los 30 minutos**.

Si ahora nos fijamos en los tiempos de 2 y 10 minutos para 4 y 10 ciclos, comprobamos que ha aumentado considerablemente la cantidad de polifenoles recuperados siendo el porcentaje de recuperación de casi un **25% del total para 10 ciclos de 2 minutos, y más del 40% para 10 ciclos de 10 minutos**.

Podemos confirmar por tanto que la aplicación de varios ciclos de adsorción a una misma muestra nos permite aumentar la cantidad de polifenoles extraídos de la muestra de salmuera pretratada. Aunque este aumento no es proporcional al número de ciclos debido a que parte de los polifenoles ya han sido extraídos en ciclos anteriores, es decir, la relación PF/MP va disminuyendo en cada ciclo. Por esta razón es innecesario realizar más ciclos de adsorción puesto que en cada ciclo se extraería una cantidad cada vez menor.

Para finalizar con la optimización, y con motivo de conocer el grado de pureza con el que se habían extraído los polifenoles, se decidió medir la cantidad de materia orgánica (MO) disuelta tras la aplicación de 10 ciclos de 2 y 10 minutos de adsorción.

Para ello se aplicó el procedimiento de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) descrito en el apartado “2.2.2.2 DESARROLLO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO” los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

TIEMPO ADSORCIÓN	Nº CICLOS	DQO (mg·mL)	Mg de MP (5mL)	Mg de MO ABSORBIDA	% RECUPERACIÓN
2	0	29720	148,6	-	19
	10	24100	120,5	28,1	
10	0	30580	152,9	-	22
	10	23740	118,7	34,2	

**Tabla 23** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los 10 ciclos de adsorción de la muestra con tiempos de 2 y 10 minutos.

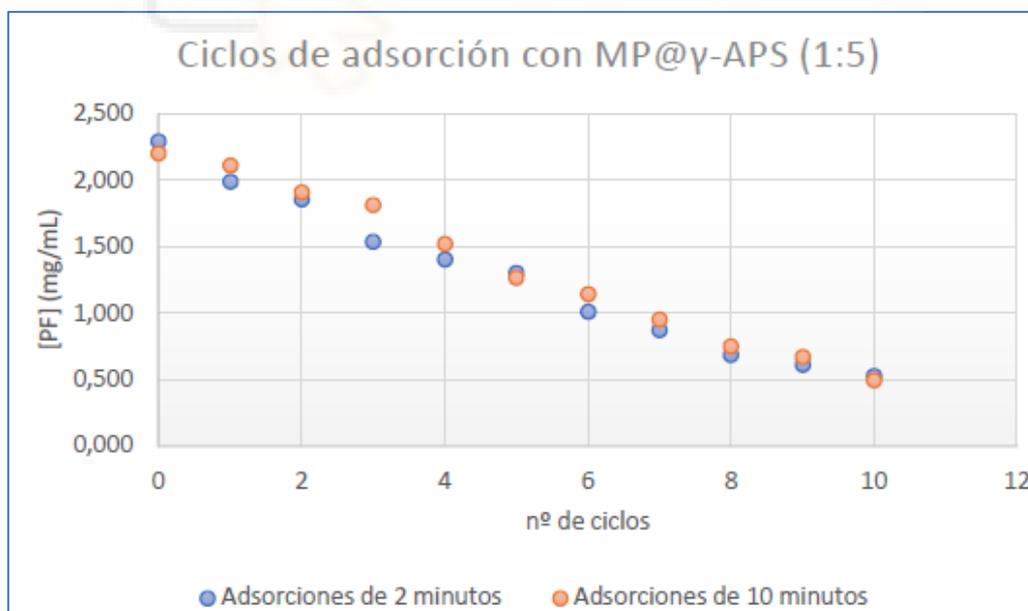
Estos resultados nos indican que tras 10 ciclos de adsorción de **2 minutos** las MP@PEI(1:0,1) cogen **28,1 mg de MO**, de los cuales un **10% son polifenoles** (2,77 mg),

para el caso de los **10 minutos**, se miden **34,2mg de MO** de los cuales 5,11 mg son de polifenoles, es decir un **15%**.

Aunque estos datos nos arrojan una mayor eficacia para los 10 ciclos de 10 minutos, no podemos olvidar que el objetivo es que sea viable a nivel industrial y en frente de los 10 ciclos de 2 minutos, hay una gran diferencia en cuanto al gasto energético. Por tanto, se mantienen estas dos estrategias como posibles vías de car a ser analizadas a escala piloto y tener una aproximación más real de los beneficios y costes de cada uno de estos tiempos.

Si bien llegados a este puntos los resultados obtenidos eran positivos, buscamos repetir este experimento con el segundo recubrimiento que mejores resultados nos había dado, el  $\gamma$ -APS con el motivo de intentar aumentar el grado de pureza de los polifenoles a extraer.

Tras realizar los mismo ciclos de adsorción para el recubrimiento **MP@ $\gamma$ -APS (1:5)** que con el de Polietilenimina, los resultados obtenidos fueron los que podemos observar en la **Gráfica 15** y en la **Tabla 24**.



**Gráfica 15** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:5) de 2 (azul) y 10 minutos (naranja) de duración.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

TIEMPO ADSORCIÓN	Nº CICLOS	PF (mg/mL)	PF (mg) en la muestra de 5mL	PF (mg) adsorbidos	% RECUPERACIÓN
2	0	2,196	11,48	8,82	77
	10	0,532	2,66		
10	0	2,202	11,01	8,51	77
	10	0,5	2,5		

**Tabla 24** - Determinación de la concentración de polifenoles presentes en la muestra, así como la cantidad de polifenoles captado por las MP tras los 10 ciclos y 10 minutos.

En primer lugar, a diferencia de lo que se observaba para el recubrimiento con PEI, **no se aumenta la captación** de polifenoles al aumentar el tiempo de adsorción a 10 minutos ya que el porcentaje es alrededor del 77% en ambos casos. Un porcentaje que ha aumentado considerablemente para las **MP@ $\gamma$ -APS (1:5)** presentando un **mejor rendimiento en la recuperación** que cualquier otro recubrimiento, aunque el objetivo de estas pruebas era obtener una mayor pureza en los polifenoles.

De igual forma, se analizó la materia orgánica absorbida por las partículas obteniendo los siguiente resultados de la **Tabla 25**:

TIEMPO ADSORCIÓN	Nº CICLOS	DQO (mg·mL)	Mg de MP (5mL)	Mg de MO ABSORBIDA	% RECUPERACIÓN
2	0	27900	139,5	-	77
	10	6520	32,6	107	
10	0	31560	157,8	-	81
	10	6120	30,6	127	

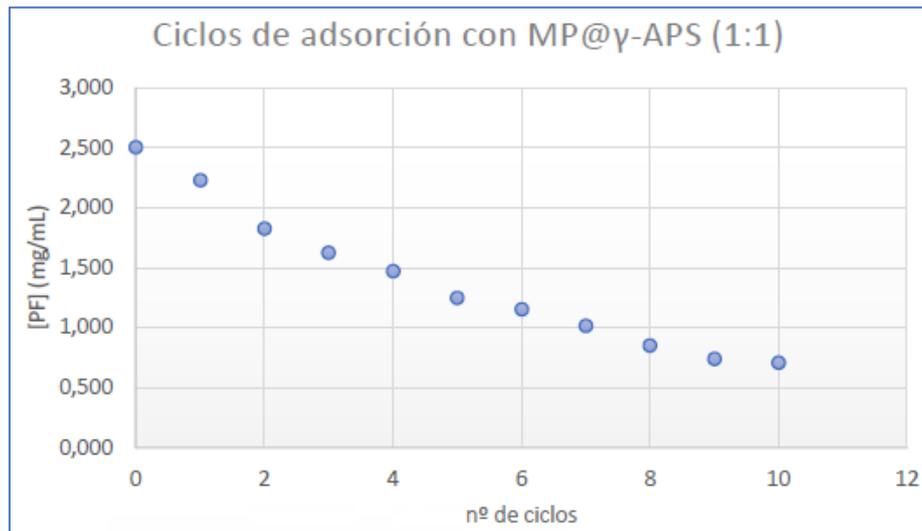
**Tabla 25** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los ciclos de adsorción de la muestra con MP@ $\gamma$ -APS (1:5) con tiempos de 2 y 10 minutos.

Estos resultado mostrados nos indican que, tras 10 ciclos de 2 minutos, las **MP@ $\gamma$ -APS (1:5)** cogen 107 mg de MO, de los cuales un **8% son polifenoles (8,82 mg)** mientras que para 10 ciclos de 10 minutos hemos captado 127 mg de MO de los cuales **7% son polifenoles (8,51 mg)**.

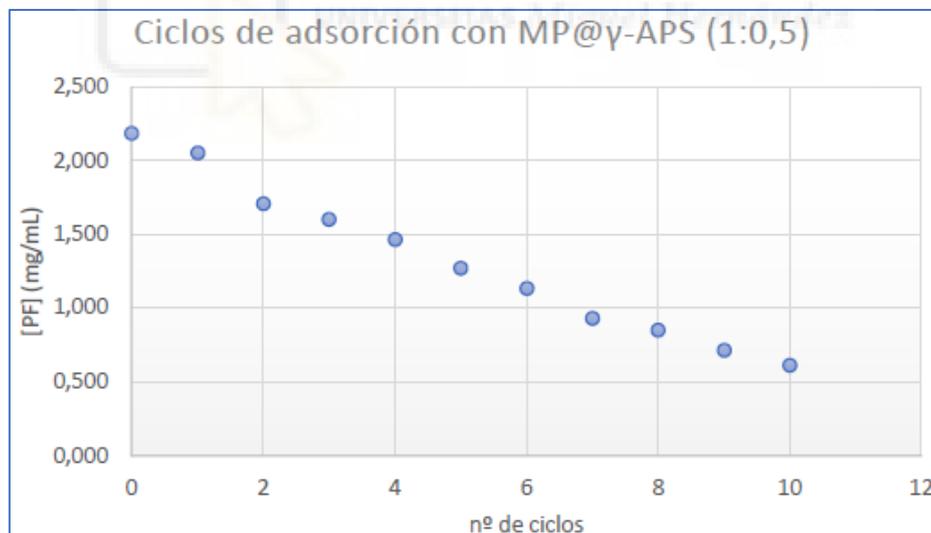
Si bien hemos obtenido unos resultados muy buenos llegados a este punto, utilizar un ratio de recubrimiento de cinco veces mayor al peso de las micropartículas encarece el coste del proceso. Por tanto, quisimos comprobar si podíamos utilizar una cantidad menor de recubrimiento para saturar su superficie.

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

Se decidió probar los ratios de 1:1 y 1:0,5 en relación de peso MP:  $\gamma$ -APS para 10 ciclos de 2 minutos y después volver a analizar los polifenoles adsorbidos y la materia orgánica extraída. Esto resultados se muestran a continuación:



**Gráfica 16** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:1) de 2 minutos de duración.



**Gráfica 17** - Representación de la concentración de polifenoles presentes en una muestra tras cada ciclo de adsorción de ratio 1:1 con MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5) de 2 minutos de duración.

MP UTILIZADAS	Nº CICLOS	PF (mg/mL)	PF (mg) en la muestra de 5 mL	PF (mg) adsorbidos	% RECUPERACIÓN
MP@ $\gamma$ -APS (1:1)	0	2,507	12,54	8,99	72
	10	0,709	3,54		
MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5)	0	2,186	10,93	7,86	72
	10	0,613	3,07		

# PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

**Tabla 26** - Determinación de la concentración de polifenoles presentes en la muestra, así como la cantidad de polifenoles que han cogido las MP@ $\gamma$ -APS (1:1) y MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5) tras aplicar 10 ciclos de adsorción de 2min.

MP UTILIZADAS	Nº CICLOS	DQO (mg·mL)	Mg de MP (5 mL)	Mg de MO ABSORBIDA	% RECUPERACIÓN
MP@ $\gamma$ -APS (1:1)	0	31000	155	119	76
	10	7300	36,5		
MP@ $\gamma$ -APS (1:0,5)	0	30100	150,5	100,5	67
	10	10000	50		

**Tabla 27** - Determinación de la cantidad de MO presente antes y después de los ciclos de 2 minutos de adsorción con MP@  $\gamma$ -APS (1:1) y MP@  $\gamma$ -APS (1:0,5).

Los resultados nos indican que, tras 10 ciclos de 2 minutos , las **MP@  $\gamma$ -APS (1:1)** cogen 119mg de MO de los cuales un **7% son polifenoles** (8,99mg), y que para **MP@  $\gamma$ -APS (1:0,5)** cogen 100,5 mg de MO de los cuales un **8% son polifenoles** (7,86mg).

A partir de los resultados obtenidos, se observa que un ratio de recubrimiento de **MP@  $\gamma$ -APS (1:0,5)** permite alcanzar una eficacia prácticamente equivalente a la obtenida con cantidades de recubrimiento dos y hasta diez veces superiores.

### 3.3.2. CONCLUSIONES

Inicialmente tras probar las partículas obtenidas con los distintos recubrimientos nos decantamos por utilizar el PEI como recubrimiento en ratio 1:0,1 ya que presentó unos mejores rendimientos de captación de polifenoles más altos que el resto con una capacidad de carga de  $Q=0,0073$  (w/w) (peso/peso).

Tras pasar de un pH básico como teníamos inicialmente a un pH neutro (pH7) aumentamos significativamente la capacidad de carga a  $Q=0,01$  (w/w).

Reduciendo la cantidad de partículas que utilizábamos y, por tanto, pasando a una menor proporción de MP/PF, optimizamos las condiciones en un 800% con un valor de  $Q_{max}=0,0866$  (w/w).

Comprobamos que el proceso de adsorción se mantenía estable a partir de los 10 minutos. Y que con 10 ciclos de adsorción recuperábamos el 40% de los polifenoles utilizando las micropartículas recubiertas con PEI.

Durante el proceso de optimización, buscando mejorar el grado de pureza probamos el recubrimiento  $\gamma$ -APS ya que inicialmente tenía el segundo mejor resultado. En estas nuevas condiciones ya optimizadas resultó tener la mejor capacidad máxima de carga, recuperando más del 70% de los polifenoles y con valores estables con ciclos de 2 y 10 minutos.

Aunque sí que aumentamos la capacidad de carga para el  $\gamma$ -APS, la pureza fue ligeramente inferior (8%) en comparación con el PEI (10%) en ciclos de 2 minutos.

Con el objetivo de ahorrar en reactivos utilizamos una cantidad menor de  $\gamma$ -APS con un ratio de 1:0,5 en peso, en lugar de 1:5 manteniendo los mismo resultados.

Comparando los dos recubrimientos finalistas,  $\gamma$ -APS (1:0,5) y PEI (1:0,1), se aprecia una clara ventaja del primero en términos de eficacia. Con  $\gamma$ -APS se logra una recuperación del **70% de los polifenoles** tras 10 ciclos de adsorción de 2 minutos, **frente al 25%** obtenido con PEI en las mismas condiciones.

Por tanto, el **proceso óptimo** para la recuperación de polifenoles a partir de salmuera pretratada mediante centrifugación y ajustada a pH 7 consiste en utilizar micropartículas recubiertas con  $\gamma$ -APS **en una proporción 1:0,5 en peso**, realizando 10 ciclos de adsorción de 2 minutos. Este procedimiento permite recuperar más del 70% de los polifenoles presentes en la muestra, con una pureza cercana al 10%.

### 3.4. RESULTADOS EN PLANTA PILOTO

#### 3.4.1. RESULTADOS PROCESO DE PRETRATAMIENTO

##### 3.4.1.1. AGITACIÓN

En cuanto a la agitación los resultados obtenidos fueron bastante buenos, a pesar de desconocer la viscosidad que iba a adquirir la salmuera, las mezclas resultantes fueron correctamente homogeneizadas. Hemos podido comprobar que la viscosidad que presenta la salmuera pretratada no es cualitativamente superior a la del agua.

Tras esto podemos concluir que el uso del agitador utilizado ha sido funcional, pero de cara a un escalado, sería conveniente utilizar un impulsor de palas de hélice ya que para una viscosidad similar al agua tiene un rendimiento mejor.

##### 3.4.1.2. FILTRACIÓN

El proceso de filtración no funcionó según lo previsto, tras utilizar filtros con distinto micraje (50, 10, 5 micras) no se consiguió una filtración 100% efectiva puesto que aparecía materia floculada tras la filtración. Aunque se varió el caudal de entrada a los filtros para ver si conseguíamos mejores resultados, continuaba apareciendo esta materia.

Podemos concluir que el proceso de filtrado no ha sido adecuado para continuar con el escalado semi industrial. Achacamos estos resultados a no haber podido reproducir las condiciones de vacío obtenidas en el laboratorio mediante la filtración con el Kitasato y la bomba de vacío, y a la falta de una carcasa adaptada al filtro.



Figura 13 - Muestra extraída del proceso de filtración con materia floculada

Tras este resultado, decidimos realizar una decantación en el depósito tras el pretratamiento en lugar de utilizar el proceso de filtrado recuperando la salmuera pretratada por arriba libre de sólidos en suspensión. Se dejó reposar la salmuera pretratada durante una hora más y se extrajo la parte más superficial de la salmuera. Teniendo un resultado más claro como el de la **Figura 14**.



**Figura 14** - Resultado de decantación libre de sólidos en suspensión.

### 3.4.1.3. CANTIDAD DE REACTIVOS

En cuanto a la adición de reactivos para determinar si había sido la óptima, se analizó la muestra pretratada decantada buscando comparar los resultados con los obtenidos en el laboratorio. Para tener más valores sobre la eficacia los comparamos también con las muestras filtradas en la planta, pero estas volvieron a ser filtradas en el laboratorio para evitar interferencias en los análisis debido a la materia orgánica presente. Mostramos estos resultados en la siguiente tabla:

MUESTRA SEMI INDUSTRIAL	TURBIDEZ (FTU)	[POLIFENOLES] (MG/L)	DQO (MG/L)
SIN PRETRATAMIENTO	1810	2650	51500
PRETRATAMIENTO 2 KT2533 FILTRO DE 5 µM	57	2035	36340
PRETRATAMIENTO 2 KT2533 FILTRO DE 10 µM	64	2066	34440
PRETRATAMIENTO 2 KT2533 DECANTACIÓN	26	2191	37640

**Tabla 28** - Cuantificación de la turbidez, concentración y DQO en las muestras pretratadas.

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

Como podemos observar a partir de los datos presentados en la tabla anterior, los resultados obtenidos para el pretratamiento de la salmuera son muy similares entre las muestras industriales filtradas posteriormente en el laboratorio y la muestra decantada sin filtrar. Esto nos muestra que el proceso de decantación nos ha permitido separar adecuadamente los flóculos formados del resto de la matriz.

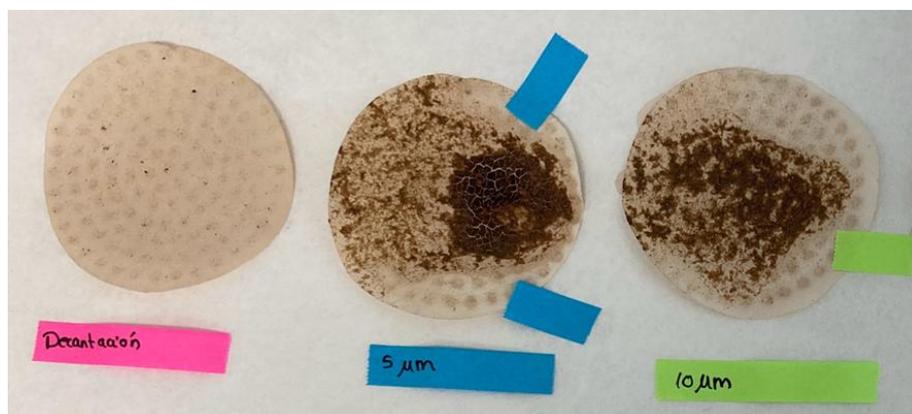
Teniendo esto en cuenta, decidimos agrupar los valores así obtenidos y calcular la media para la salmuera industrial pretratada y compararlos con los resultados obtenidos. Estos los presentamos en la siguiente **Tabla 29**.

PRETRATAMIENTO	ELIMINACIÓN DE TURBIDEZ (%)	RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES (%)	ELIMINACIÓN DE DQO (%)
LABORATORIO	89	66	26
INDUSTRIAL	97	79	30

**Tabla 29** - Comparación de los porcentajes de turbidez, reducción de PF y eliminación de DQO

Podemos observar a partir de estos datos que los resultados obtenidos para las muestras industriales son mejores que para las muestras que se pretrataron a nivel de laboratorio.

Sin embargo, las medidas de la turbidez y de la DQO obtenidas para el caso de las muestras industriales filtradas no son “reales”, en el sentido en que estas tuvieron que ser filtradas en el laboratorio previamente a los correspondientes análisis (**Figura 6**), eliminando aquellos compuestos que los filtros industriales no habían sido capaces de retener.



**Tabla 30** - Precipitado retenido tras filtrar las muestras pretratadas. De izquierda a derecha: muestra decantada, muestra filtrada con tamaño de  $5\mu\text{m}$  y muestra filtrada de tamaño  $10\mu\text{m}$

Es decir, el resultado industrial hubiera sido peor en cuanto a eliminación de turbidez y de MO. Lo que nos sirve para considerar la eficacia del proceso también en cuanto a la cantidad de reactivos utilizados. Podemos comprobar que la generación de los lodos nos ha permitidos disminuir la turbidez y la DQO ha dado buenos rendimiento llegando incluso a mejorar los obtenidos en el laboratorio a la vez que la reducción de polifenoles se mantuvo constante.

De esta forma concluimos que la proporción y las cantidades de reactivos han sido los óptimos. Sin embargo, queda claro que se ha de mejorar el proceso de separación del flóculo puesto que la filtración no ha sido eficiente. La solución propuesta podría basarse en la utilización de filtros de tipo nucha o filtros con presión de  $N_2$ .

#### 3.4.1.4. CENTRIFUGACIÓN DE LA SALMUERA EN LABORATORIO

Considerando estos resultados es necesario modificar el proceso para que sea escalable y tener un método robusto, eficiente y reproducible a escala industrial para la separación de los flóculos generados.

Aunque pueda parecer la decantación una buena alternativa para eliminar esos compuestos en suspensión, este proceso posee dos desventajas muy claras. Por un lado, la decantación es más difícil de controlar en un proceso automatizado por los tiempos y condiciones que requiere la muestra para que la materia que se encuentra en la muestra decante plenamente. Además, la otra limitación consiste en el escalado puesto que para tratar un volumen mayor habrá que construir otro decantador de un mayor tamaño. Por estas complicaciones que podría generar a escala industrial no lo hacen un proceso idóneo.

La centrifugación se selecciona como alternativa al proceso de filtración, ya que conserva las ventajas de la decantación, eliminando sus limitaciones. Aprovecha la diferencia de densidades para separar los flóculos sin procesos adicionales y permite una gestión más rápida de grandes volúmenes gracias a la fuerza centrífuga.

Además, permite la integración de sistemas de control automático (PLC) y puede adaptarse a distintos volúmenes mediante tratamiento por lotes. Por ello, se decidió

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

optimizar este procedimiento a escala de laboratorio para definir las condiciones de trabajo que maximizan la eliminación de sólidos en suspensión tras la coagulación y floculación.

Teniendo esto claro al final nos decantamos por la alternativa que se ha descrito con anterioridad. Los resultados de estos ensayos realizados en el laboratorio con distintas condiciones de funcionamiento se presentan en la siguiente **Tabla 31**.

MUESTRA	CANTIDAD DE FLOCULANTE (MG/L)	PH	RPM	TIEMPO (MIN)	POLIFENOLES MG/L	RECUPERACIÓN POLIFENOLES (%)
M4	Sin Pretratamiento					2125
	30	5,5	4000	5	1929	91
				10	1889	89
				15	1864	88
	5	1917		90		
	2	2		10	1844	87
				15	1839	87
			5	1811	85	
	60	5,5	10	1799	85	
			5	1805	85	
			10	1840	87	
	240	5,5	5	1854	87	
			10	1776	84	
			5	1669	79	
		2	10	1776	84	

**Tabla 31** - Concentración de polifenoles presentes en la muestra 4 y su porcentaje de recuperación antes y después de las diferentes condiciones del pretratamiento.

Considerando estas condiciones realizamos la medida de eliminación de la turbidez:

MUESTRA	CANTIDAD DE FLOCULANTE (MG/L)	PH	RPM	TIEMPO (MIN)	TURBIDEZ (FTU)	ELIMINACIÓN TURBIDEZ (%)
M4	Sin Pretratamiento				730	
	30	5,5	4000	5	1929	84
	60				1889	85
	240				1864	87

**Tabla 32** - Representación de los valores de turbidez y su porcentaje de reducción antes y después del pretratamiento con diferentes cantidades de floculante.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

Como podemos observar en la **Tabla 31** a los 5 minutos de centrifugación los rendimientos eran iguales o superiores que para tiempos superiores. Por otro lado, las diferencias en los resultados que se obtienen por conservar las muestras a un pH u otro son prácticamente nulas. De esta forma concluimos que las mejores condiciones de tratamiento a estas revoluciones son las del mínimo tiempo necesario, 5 minutos, y las condiciones óptimas de conservación considerando que ambas dan el mismo resultado, escogeremos las menos agresivas, a pH 5,5.

Con respecto a al turbidez observamos que la eliminación aumenta muy ligeramente conforme aumentamos la cantidad de floculante y además disminuye la cantidad de polifenoles. Como los resultados no mejoran significativamente, se descarta el uso de mayores cantidades de floculante.

Teniendo claro esto, la siguiente prueba consistía en hacer un barrido de tiempos a distintas rpm. Los resultados se muestran a continuación:

MUESTRA	CANTIDAD DE FLOCULANTE (MG/L)	PH	RPM	TIEMPO (MIN)	POLIFENOLES MG/L	RECUPERACIÓN POLIFENOLES (%)
M5	Sin Pretratamiento				2574	
	30	5,5	1000	2	1902	74
				5	2046	80
			2000	2	1932	75
				5	2046	79
				10	2122	82
				15	2142	83
			3000	5	2163	84
				10	2198	85
				15	2532	88
			4000	2	2103	84

**Tabla 33** - Cuantificación de la concentración de PF presentes en la muestra como su porcentaje de reducción antes y después de las distintas condiciones de pretratamiento.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS**

MUESTRA	CANTIDAD DE FLOCULANTE (MG/L)	PH	RPM	TIEMPO (MIN)	TURBIDEZ (FTU)	ELIMINACIÓN TURBIDEZ (%)	
M5	Sin Pretratamiento					1570	
	30	5,5	1000	2	622	60	
				5	580	63	
				2000	2	547	65
					5	480	67
			10		583	68	
			3000	15	477	70	
				5	537	66	
				10	434	72	
				15	253	84	
			4000	2	393	75	

**Tabla 34** - Representación de los valores de turbidez y su porcentaje de reducción antes y después del pretratamiento con diferentes velocidades y tiempos de centrifugación.

Si observamos estos resultados parece que utilizar una velocidad ligeramente menor (3000 rpm) la estipulada inicialmente (4000 rpm) durante más tiempo, 15 minutos proporciona unos resultados similares a los obtenidos en tanto en la conservación de polifenoles (disminuye un 12%) como en la eliminación de compuestos no deseados ya que la turbidez disminuye un 84%.

Posteriormente calculamos la DQO de la muestra centrifugada siendo los resultados obtenidos los de la **Tabla 35**.

MUESTRA 4	DQO	REDUCCIÓN DQO (%)
Sin pretratamiento	30200	-
Centrifugada	23900	21

**Tabla 35** - Resultados variación DQO tras centrifugar

Podemos observar en los datos anteriores que la materia orgánica ha disminuido un 21%. Este valor es un 5% inferior al obtenido anteriormente en la **Tabla 29**. Esto se debe a que en esta última prueba no se dejó reposar prácticamente la muestra lo que ha conllevado que el proceso de coagulación/floculación no sea tan eficiente. También hay que tener en cuenta que el tiempo de reposo favorece la degradación de polifenoles. Así pues, viendo que el 80% de la disminución de la DQO con una centrifugación a los 5 minutos, por tanto, podemos considerar que el tiempo de reposo que nos asegurará la **completa eficacia** en el proceso de floculación será aproximadamente **entre 5 y 10 minutos**.

Teniendo claros estos resultados, como se ha explicado en el apartado de “Metodología Experimental” habrá que corroborar estos datos en la planta piloto con una centrifugadora industrial.

Tras realizar los procesos de filtrado con este nuevo dispositivo, pudimos obtener la información relacionada con el comportamiento del producto con el dispositivo, el grado de filtración obtenido en el proceso, el tiempo de proceso y el porcentaje de polifenoles perdidos tras la filtración.

<b>MUESTRA 4</b>	<b>MATERIA ORGÁNICA FILTRADA (%)</b>	<b>REDUCCIÓN POLIFENOLES (%)</b>
Centrifugada	9	10

**Tabla 36** - Resultados centrifugación

Pese a que el proceso de filtración mediante centrífuga dio los mejores resultados obtenidos en el proceso de escalado, este proceso presentó dos problemas.

Por un lado, la alta cantidad de materia orgánica presente en la salmuera llevaba a que los filtros de mallas contenidos en la centrífuga se colatasen rápidamente, provocando así fugas de la propia materia orgánica tras un tiempo de proceso.

Teniendo esto en consideración, se recogieron muestras en un tiempo anterior al punto de colmatación se empezase a generar. Estas muestras se utilizaron para el análisis mostrado en la tabla anterior.

Por otro lado, la ruptura de los flóculos generados. Al alimentar la centrifugadora con la materia orgánica floculada, observamos que el giro de esta provoca que el choque del producto con la rotación de la cesta cizallase el flóculo, provocando así una disminución de tamaño considerable que, como consecuencia, dificultaba el proceso de filtración de la cesta.

Tras realizar estos ensayos, pudimos confirmar que el proceso de centrifugación mediante centrífuga de cesta no era adecuado para esta matriz concreta (alta cantidad de materia orgánica y flóculos de baja firmeza).

Cabe señalar que, para poder confirmar la validez y eficacia de las cantidades de reactivos utilizadas en el escalado, hasta el volumen de trabajo de la planta piloto (80L), se continuó el proceso en esta escala con una decantación de la materia orgánica floculada. En este proceso, se comprobó que las cantidades de reactivos eran óptimas, replicando los resultados de laboratorio. Sin embargo, tal y como se ha indicado previamente, este proceso presenta desventajas a la hora de controlar el tiempo y condiciones del proceso.

#### 3.4.2. RESULTADOS PROCESO DE ADSORCIÓN

Una vez realizadas estas pruebas, recopilamos datos e información sobre el comportamiento del tambor al añadir las partículas magnéticas, pudiendo extraer las siguientes conclusiones:

- **Fallos de diseño:** Dado que el dispositivo no está diseñado para partículas magnéticas en medio líquido, el tambor tiene un diseño que presenta ciertas cavidades y superficies en la propia estructura en la que está sujeto, de forma que se favorece la decantación física (por gravedad) de las partículas magnéticas. Esto, en nuestro caso, supone un **inconveniente** para el desarrollo del estudio de la captación magnética por dos motivos. Por un lado, parte de las partículas quedan estancadas antes y después de pasar por el tambor magnético, por lo que la eficiencia de captación magnética que se analiza al medir la cantidad de partículas que quedan en el efluente tras pasar por el tambor se ve falsificada (dando mejores rendimientos de los que se podrían obtener en caso de tener el mismo tambor magnético, pero con un diseño de carcasa diferente). Por otro lado, esta decantación de las partículas en la propia carcasa aumenta sustancialmente la dificultad en la recuperación de las partículas que quedan decantadas en el interior de la carcasa, lo cual es un problema si queremos recuperar los productos que quedan adsorbidos a la superficie de esa población de partículas.
- **Caudal:** Independientemente de cuál sea la concentración de partículas, tenemos una **velocidad límite de tratamiento de 10 L/min**, donde, al superarlo, aparecen partículas magnéticas no captadas por el tambor en el agua de salida.

Para **aumentar el caudal** a tratar, se introdujo **el filtro magnético** (pruebas 5 y 6) a la salida del tambor. En la prueba 5 la concentración de partículas en el efluente de salida fue de **0,14 g/L** en un volumen de 100 L habiendo partido de una concentración de 5 g/L. En el caso de la prueba 6, la concentración de partículas a la salida del tambor y antes de pasarse por el filtro es de 0,27 g/L

Tras la instalación del filtro magnético podemos comprobar que aun habiendo aumentado el caudal tratado a **20 L/min** hemos conseguido tener un efluente libre de partículas.

#### 3.4.2.1. MODIFICACIONES DE DISEÑO

Una vez realizadas las pruebas, consideramos que, realizando ciertas modificaciones de diseño, podemos lograr mayor eficiencia a la hora de realizar la captación magnética, dado que el modelado actual presenta ciertas características de diseño que suponen una limitación para su implementación en nuestro proceso .

Para enumerar las distintas problemáticas que nos ofrece el tambor, realizamos un estudio de todas las partes que conforman el tambor magnético que se alquiló, analizando y desarrollando los elementos más problemáticos del diseño, y presentando la correspondiente propuesta de modificación del diseño para solventar el problema.

Para desarrollar este estudio, se realizó un modelo 3D del dispositivo, añadiendo las correspondientes correcciones de diseño que se consideraron pertinentes en cada caso (presentadas en color verde dentro del esquema de la instalación).

Presentamos a continuación las principales modificaciones de diseño planteadas (con respecto al diseño original del equipo utilizado), que habrán de ser tenidas en cuenta de cara a la compra o construcción del colector magnético que será utilizado en el montaje de la futura instalación industrial.

##### 3.4.2.1.1. CUBAS PRIMARIAS

En el diseño actual nos encontramos con dos cubas cuadradas (**Figura 15** y **Figura 16**) cuya función por otra parte es realizar la criba de sólidos indeseados a la entrada de tambor y asegurar un suministro constante y uniforme del fluido al tambor.



Figura 15 - Cubas primarias del tambor magnético



Figura 16 - Cuba primaria (dcha.) y cuba secundaria (izq.)

Estas cubas se llenan hasta sobrepasar la altura máxima, de forma que se genere una alimentación horizontal y se aproveche el contacto del fluido con toda la superficie del cilindro. Sin embargo, estas cubas provocan una decantación indeseada de nuestras partículas, tal y como muestra la **Figura 17**.



Figura 17 - Partículas decantadas en la cuba secundaria

En el caso de la primera cuba, la salvamos alargando el tubo para que el fluido cayera en la segunda pero igualmente las partículas decantaban en el fondo de la segunda imposibilitando la captura posterior.

Como en nuestro caso no precisamos un cribado de sólidos estas cubas se podrían eliminar sustituyéndose por una entrada directa al cilindro evitando que las partículas se queden retenidas en ninguna cavidad. Como solución propusimos una rampa como guía de entrada al cilindro además de que la tubería de alimentación estuviera conectada a un colector de varias salidas. De esta forma conseguiríamos un flujo uniforme en toda la superficie de captación del cilindro. Estas soluciones las podemos ver en un diseño inicial en las siguientes figuras:

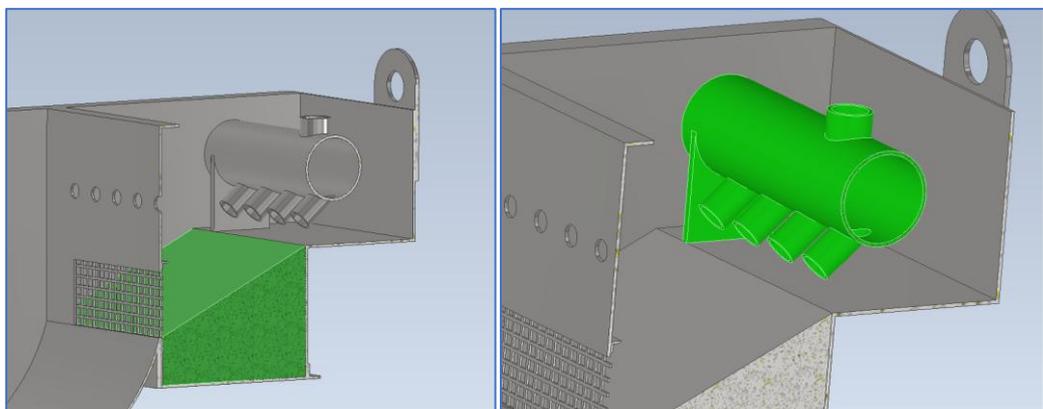


Figura 18 - A la izquierda rampa propuesta en la cuba secundaria. A la derecha colector de alimentación

#### 3.4.2.1.2. DEPÓSITO INFERIOR

Una vez el fluido ha entrado a la zona de la estructura donde se encuentra el tambor, y ha sido expuesto al correspondiente campo magnético, este llega a un depósito inferior. El depósito inferior cumple la función de crear una balsa que amortigua la entrada del efluente.

Además, en el depósito inferior encontramos dos salidas: la salida del rebosadero y la salida normal. Denominamos salida normal a la salida del fluido ya tratado, mientras que la salida del rebosadero es la que se encarga de evitar que el depósito inferior se inunde.

El inconveniente que presenta este depósito es la forma geométrica que presenta. Al tener la salida de agua por encima del nivel de la base, y ser esta base rectangular, existen ángulos rectos y superficies donde se decantan y pierden partículas, tal y como podemos observar en la **Figura 19**.



**Figura 19** - Partículas decantadas en el depósito inferior

Esta decantación se produce porque el tambor no realiza la captación magnética de la totalidad de las partículas que pasan a su través, por lo que una parte de las partículas que no son retenidas en el tambor magnético decantan en esta superficie inferior. Esto supone una pérdida de partículas no recuperadas considerable puesto que, en caso de no recuperarlas de forma manual, no hay posibilidad de extraerlas para su reutilización posterior.

Con el fin de evitar la decantación de partículas en la superficie inferior del depósito, se propuso una modificación en el diseño geométrico de la base y la disposición de la salida del fluido. La solución planteada consiste en transformar la base del depósito en una forma cilíndrica y ubicar la salida en la zona más inferior de esta base. Este rediseño elimina ángulos rectos y superficies planas, que favorecen la acumulación de partículas, al sustituirlos por superficies curvas que promueven un flujo continuo. Así, se facilita el desplazamiento de las partículas hacia la salida, minimizando su sedimentación en el interior del depósito (**Figura 20**).

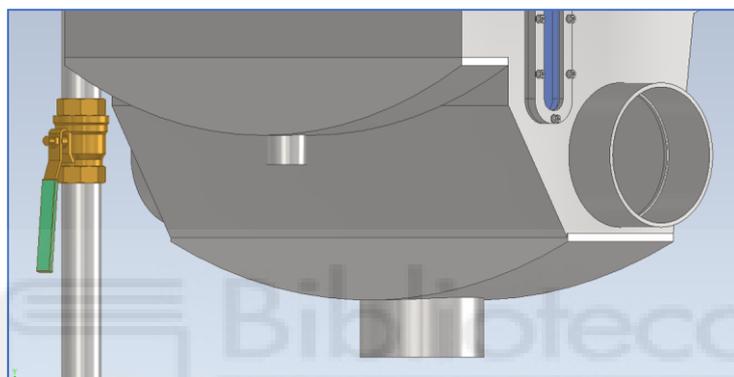


Figura 20 - Depósito inferior rediseñado.

### 3.4.2.1.3. TAPAS DEL DEPÓSITO INFERIOR

Las tapas laterales de los depósitos inferiores están hechas de fundición y el fabricante le ha aplicado pintura, pero, con el uso y la acumulación de agua u otros medios corrosivos, estas tapas se oxidan y contaminan el fluido tratado, tal y como se puede apreciar en la **Figura 21**.



Figura 21 - Tapas de fundición oxidadas

Al trabajar con partículas magnéticas, esta corrosión puede suponer la obtención de resultados falsificados. En efecto, al cuantificar el hierro en el agua para determinar la cantidad de partículas no captadas tras el proceso de extracción magnético, si este agua lleva consigo restos de óxido de hierro del propio material de la instalación, los resultados de las medidas se verían falsificados.

Para evitar esta problemática, se propone fabricar la estructura de la carcasa de acero inoxidable o de un polímero plástico hidrofílico como el PTFE.

Para resumir estos resultados obtenidos podemos concluir que en el mercado no existen recuperadores magnéticos diseñados para una aplicación como la nuestra si no que están enfocados a la recuperación de sólidos de mayor tamaño. Aun realizando unas modificaciones de diseño podemos llegar a conseguir unos objetivos de captación aceptables.

El hecho de añadir un segundo dispositivo de captación magnético (filtro magnético) a la salida del tambor mejoró la captación total de las partículas obteniéndose una concentración de partículas de **0,27 mg/mL** y un caudal de **20 L/min**.

Además, existe la posibilidad de crear dispositivos similares al tambor y filtro magnético, pero con electroimanes que permitan un mayor campo magnético y un control precisos sobre las etapas de aplicación y duración de estos aumentando el rendimiento de captación como el de recuperación de partículas magnéticas.

## 4. CONCLUSIONES

El objetivo principal del proyecto era evaluar viabilidad de recuperar los polifenoles presentes en la salmuera generada durante el proceso de elaboración de aceituna de mesa, mediante el uso de micropartículas recubiertas.

A continuación, se presentan las conclusiones extraídas a partir de los resultados obtenidos, tanto en los ensayos realizados a escala de laboratorio como en las pruebas desarrolladas en la planta piloto.

### 4.1. CONCLUSIONES LABORATORIO

Detallaremos las principales características de las distintas etapas que han constituido el proceso global.

#### 4.1.1. PRETRATAMIENTO DE LA SALMUERA

El procedimiento que se determinó como óptimo para el pretratamiento de la salmuera se basó en el empleo del **coagulante KT25** y el **floculante ZW322**, ambos suministrados por la empresa DERYPOL. Las concentraciones óptimas fueron de 800 mg/L para el coagulante y 30 mg/L para el floculante, trabajando bajo condiciones de pH básico (pH 9) con el objetivo de favorecer la precipitación de una parte significativa de la materia orgánica disuelta.

El tiempo necesario para asegurar una floculación efectiva de dicha materia orgánica fue de 15 minutos. A continuación, la separación de los flóculos generados se llevó a cabo mediante centrifugación por lotes, aplicando una velocidad de 3000 rpm durante 15 minutos. Una vez separada la fracción sólida, el pH de la salmuera se ajustó nuevamente a pH neutro (pH 7), para su posterior tratamiento o almacenamiento.

Bajo estas condiciones, se logró recuperar aproximadamente el **90% de los polifenoles** presentes, eliminando además un **21% de la materia orgánica** disuelta y reduciendo la **turbidez** de la muestra en un **84%**.

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

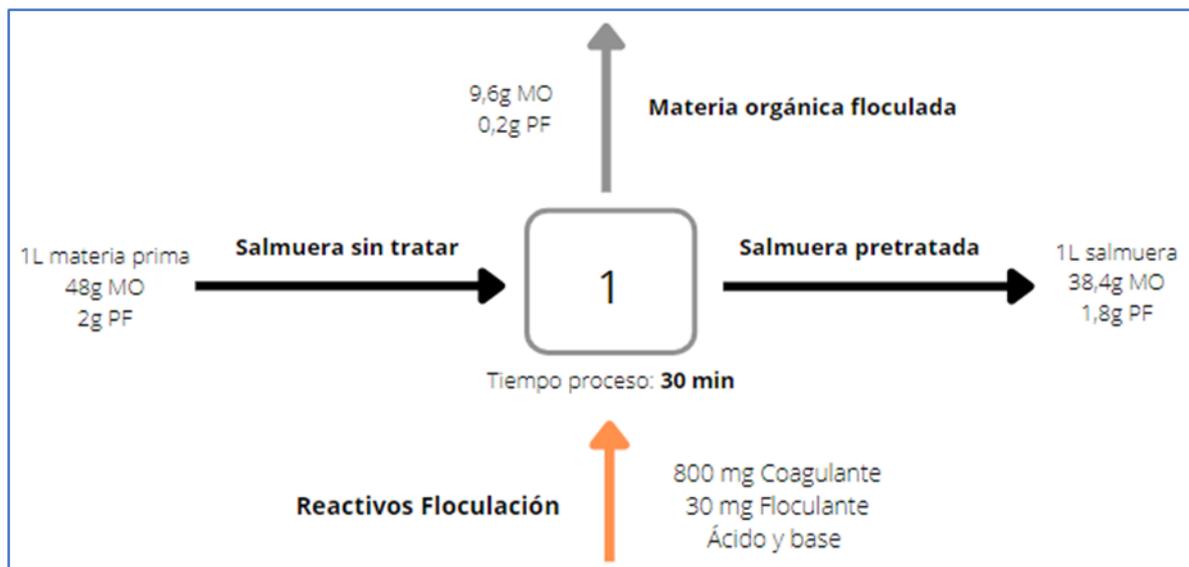


Figura 22 - Diagrama del flujo de masas del pretratamiento (flechas negras: flujo del producto, flechas grises: subproducto a gestionar, flechas naranjas: reactivos)

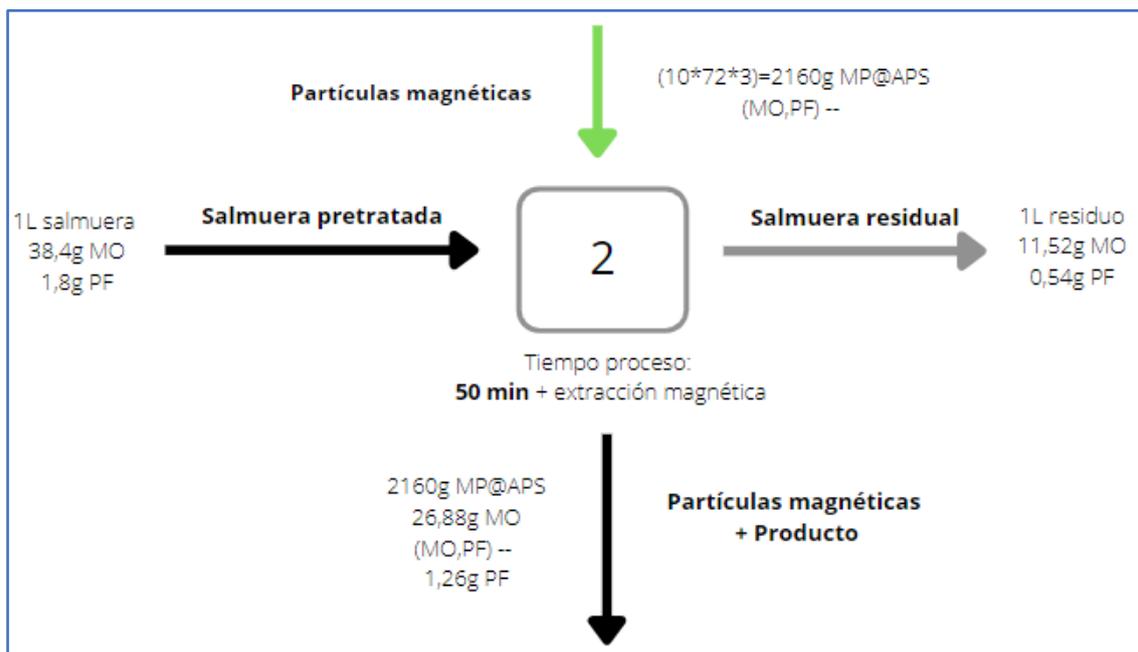
### 4.1.2. ADSORCIÓN MAGNÉTICAS DE LOS POLIFENOLES

Para el proceso de adsorción, las condiciones óptimas se establecieron utilizando  $\gamma$ -APS como agente de recubrimiento de las micropartículas magnéticas. El recubrimiento se llevó a cabo en un ratio en peso de **1:0,5 (MP: $\gamma$ -APS)**, empleando ambos compuestos en calidad industrial.

La extracción de polifenoles se desarrolló mediante la aplicación de **10 ciclos de adsorción**, cada uno con una **duración de 5 minutos**. Durante cada ciclo, las partículas se mantuvieron en agitación en contacto con la salmuera, facilitando así la adsorción de los compuestos fenólicos sobre su superficie. La cantidad de partículas empleada en cada ciclo fue 40 veces superior (en peso) a la concentración de polifenoles presentes en el medio, considerando una concentración de materia orgánica de referencia de **50 g/L**.

Si bien el tiempo de captación magnética en laboratorio es prácticamente inmediato, en un entorno industrial este parámetro deberá ser cuidadosamente considerado por su posible impacto en la eficiencia global del proceso.

Bajo estas condiciones operativas, tras completar los diez ciclos de adsorción consecutivos sobre una misma muestra, se obtuvo una **recuperación del 70 % de los polifenoles** presentes tras el pretratamiento.



**Figura 23** - Diagrama del flujo de masas de la etapa de adsorción (flechas negras: flujo del producto; flechas grises: subproducto a gestionar; flechas verdes: material magnético recuperable)

## 4.2. CONCLUSIONES PLANTA PILOTO

En el ámbito de la ingeniería del proceso, se desarrollaron dos escalados a nivel semiindustrial. A partir de los resultados obtenidos en laboratorio, se procedió en primer lugar al escalado del pretratamiento, cuyo objetivo fue la eliminación parcial de la materia orgánica presente en la salmuera, dejándola en condiciones adecuadas para el siguiente paso.

El segundo escalado correspondió al proceso de captación magnética. En esta etapa, se incorporaron las micropartículas magnéticas al medio tratado para, posteriormente, proceder a su recuperación mediante dispositivos diseñados específicamente para la separación magnética, evaluando así la viabilidad del proceso a escala piloto.

### 4.2.1. ESCALADO DEL PRETRATAMIENTO

Para llevar a cabo el proceso de pretratamiento, una vez añadidos los reactivos de coagulación y floculación para precipitar la materia orgánica presente en la salmuera, fue

necesario incorporar una etapa de separación sólido-líquido. Esta etapa se evaluó mediante distintos dispositivos y metodologías con el objetivo de identificar la opción más eficaz y operativamente viable para su implementación a escala semiindustrial.

- Filtrado mediante bolsas de PP

Inicialmente se utilizó un filtro de bolsas con un tamaño de poro de **50  $\mu\text{m}$** . Sin embargo, los resultados obtenidos mostraron que este sistema no permitía una separación efectiva del material floculado. Ante esta limitación, se realizaron ensayos adicionales con bolsas de menor micraje, concretamente de **10  $\mu\text{m}$**  y **5  $\mu\text{m}$** , con el objetivo de mejorar la retención de los sólidos. A pesar de la reducción en el tamaño de poro, los resultados continuaron siendo insuficientes en términos de eficiencia de separación y operatividad del proceso.

- Decantación

Dado el bajo rendimiento del sistema de filtración por bolsas de polipropileno, se planteó la decantación como alternativa. Este proceso permitió comprobar que las cantidades de reactivos utilizadas eran adecuadas para lograr la floculación deseada. No obstante, al considerar su escalado industrial, la decantación presentó diversas limitaciones, especialmente en lo relativo a la automatización del proceso y los tiempos requeridos, lo que dificultaba su integración en un sistema continuo y eficiente.

- Centrifugado

A partir de la experiencia obtenida en las etapas anteriores y basándose en los resultados favorables observados a escala de laboratorio, se decidió evaluar la viabilidad del uso de un sistema de centrifugación industrial como alternativa al filtrado y la decantación. Concretamente, se optó por una centrífuga vertical de cesta, diseñada para realizar un proceso de separación eficiente en un tiempo reducido. Para ello, se empleó una bolsa filtrante con un tamaño de poro de 10  $\mu\text{m}$ , seleccionada en función de los resultados obtenidos en la etapa de filtrado por mallas.

La aplicación de este sistema permitió evaluar distintos parámetros clave del proceso: el comportamiento del producto durante la separación, el grado de retención de sólidos, la duración del proceso y el porcentaje de pérdida de polifenoles asociados al tratamiento. La **Tabla 37** recoge una comparativa de los resultados obtenidos mediante centrifugación con respecto a los obtenidos previamente mediante filtración por mallas y decantación, permitiendo valorar el rendimiento y las ventajas del nuevo protocolo de separación.

DISPOSITIVO	VOLUMEN (L)	TIEMPO (MIN)	MO (%)	REDUCCIÓN PF (%)
Filtro de bolsas	80	90	26	35
Decantador	80	600	30	21
Centrifugadora	80	5	9	10

**Tabla 37** - Comparativa de parámetros obtenidos tras cada proceso de pretratamiento ensayado en el proceso de escalado.

Aunque el sistema de centrifugación mediante centrífuga de cesta proporcionó los mejores resultados en términos de rendimiento del proceso de separación a escala semiindustrial, su aplicación presentó **dos limitaciones técnicas** significativas que condicionan su viabilidad operativa para esta matriz específica.

En primer lugar, la elevada carga de materia orgánica presente en la salmuera provocó una **rápida colmatación** de las bolsas filtrantes integradas en la centrífuga. Este fenómeno generó fugas progresivas de sólidos hacia el efluente, reduciendo la eficiencia del sistema a medida que avanzaba el proceso. Para minimizar este efecto, se decidió recoger las muestras analizadas en la etapa anterior a la colmatación, lo que permitió obtener datos representativos sin verse afectados por esta limitación operativa.

En segundo lugar, se detectó un problema asociado a la integridad de los flóculos generados durante la coagulación-floculación. La alimentación de la centrífuga con la materia orgánica floculada provocaba, debido al alto régimen de giro de la cesta, un efecto de **cizalladura** que fragmentaba los flóculos. Esta ruptura reducía su tamaño y cohesión, dificultando su retención en el sistema de filtrado y comprometiendo la eficacia global del proceso de separación.

Como resultado de estas observaciones, se concluyó que el **uso de una centrifuga de cesta no era adecuado** para tratar una matriz con alta carga de materia orgánica y flóculos de baja firmeza mecánica, como la salmuera utilizada.

No obstante, con el objetivo de validar la eficacia de las concentraciones de reactivos utilizadas a escala piloto (80 L), el proceso **se continuó mediante decantación**. Esta etapa permitió confirmar que las condiciones determinadas a nivel de laboratorio eran efectivas para volúmenes mayores, obteniéndose resultados coherentes en cuanto a la reducción de materia orgánica y la recuperación de polifenoles. Sin embargo, tal como se ha señalado anteriormente, **la decantación presenta limitaciones en cuanto al control del tiempo y la automatización del proceso**, lo que restringe su aplicabilidad en procesos industriales continuos.

Tras la realización de las distintas pruebas de pretratamiento en el proceso de pilotaje, se han podido establecer una **serie de conclusiones fundamentales** respecto al tipo de sistema de separación más adecuado para tratar la salmuera y permitir una recuperación eficiente de los compuestos de interés.

En primer lugar, el sistema debe ser capaz de gestionar adecuadamente una **elevada carga de materia orgánica**, al ser una característica importante del efluente tratado. Esta alta carga implica la necesidad de un proceso robusto que evite fenómenos de colmatación o pérdida de eficiencia en tiempos operativos razonables.

En segundo lugar, es esencial que el proceso de separación sea mecánicamente suave, de forma que preserve la integridad de los flóculos formados durante la coagulación-floculación. Tal como se ha observado en ensayos previos con centrifugas de cesta, un tratamiento **demasiado agresivo puede provocar la ruptura de los flóculos** y, con ello, dificultar la separación eficaz de los sólidos.

Finalmente, se requiere un proceso que pueda llevarse a cabo en un tiempo limitado y bajo condiciones controladas, **minimizando así la posible degradación de los polifenoles** durante la fase de separación.

## PROCESO DE RECUPERACIÓN DE POLIFENOLES MEDIANTE EL USO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN APLICACIONES AGRÍCOLAS

Considerando estas tres premisas clave —capacidad de manejo de altas cargas, suavidad mecánica y control temporal—, se ha identificado como solución potencial el uso de un **filtro tipo Nucha**, dispositivo que permite una separación eficiente mediante filtración estática con baja agresividad mecánica y tiempos de operación ajustables.



Figura 24 - Filtro Nucha

El filtro Nucha consiste en un recipiente cilíndrico equipado con un sistema de filtración de placas horizontales o superficies porosas, generalmente de acero inoxidable o materiales compatibles con el medio a tratar. El fluido con los sólidos en suspensión entra en el filtro, donde los sólidos quedan retenidos sobre la superficie filtrante formando una torta. Posteriormente, mediante un sistema mecánico o manual, esta torta puede ser retirada. Su diseño cerrado permite trabajar bajo condiciones controladas de presión o vacío, adaptándose a necesidades específicas del proceso.

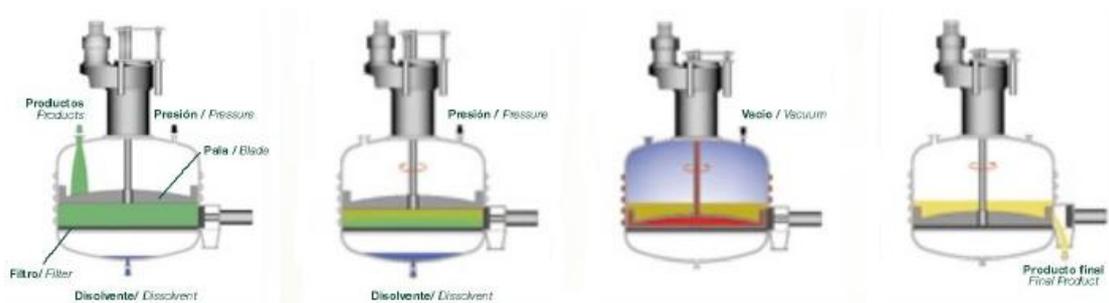


Figura 25 - Proceso de filtrado del filtro nucha

Si bien este tipo de equipo no ha podido ser evaluado experimentalmente durante el presente trabajo, principalmente debido a limitaciones de tiempo y disponibilidad de

recursos, se considera la alternativa más adecuada en función de las necesidades específicas identificadas durante el desarrollo del proyecto.

#### 4.2.2. ESCALADO DE LA CAPTACIÓN MAGNÉTICA

En esta fase del proyecto se realizaron pruebas de captación magnética a escala semiindustrial, empleando dos dispositivos: un tambor y un filtro magnéticos. El objetivo principal fue evaluar la escalabilidad de la tecnología y determinar tanto la disposición óptima de los equipos como los parámetros operativos clave para maximizar la eficiencia de recuperación de partículas magnéticas.

- Tambor magnético

Se llevaron a cabo un total de siete ensayos utilizando un tambor magnético diseñado para partículas de mayor tamaño que las empleadas en este proyecto (10  $\mu\text{m}$ ). Se evaluaron diferentes condiciones operativas, variando tanto la velocidad de rotación del tambor como el caudal y la concentración de partículas en el medio. Estas pruebas permitieron identificar las limitaciones del equipo respecto al tamaño de partícula y la eficacia de recuperación bajo condiciones reales.

- Filtro magnético

Tras detectar que el tambor magnético no lograba una recuperación completa de las partículas, se incorporó un filtro magnético en la salida del tambor con el objetivo de captar las partículas remanentes. De forma análoga a las pruebas realizadas con el tambor, se evaluaron diferentes velocidades de flujo y concentraciones para determinar la eficacia del filtro.

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que para lograr una recuperación magnética eficaz se requiere un equipo de diseño específico adaptado a nuestras necesidades. Los dispositivos comerciales disponibles están pensados para partículas de mayor tamaño, y en la mayoría de los casos, el material magnético actúa como residuo y no como producto de interés.

El diseño del tambor probado presentó cavidades donde las partículas pequeñas tendían a decantar, lo que comprometía su recuperación. Además, se observó que el campo magnético disponible no era suficiente para retener eficazmente partículas del tamaño empleado.

En vista de estas limitaciones, se ha comenzado a plantear un nuevo diseño de dispositivo de captación magnética con dos mejoras fundamentales:

- Sustitución de los imanes permanentes de neodimio por **electroimanes** de campo magnético graduable, tanto en el tambor como en el filtro, lo cual permitirá adaptar la intensidad del campo según la naturaleza del proceso.
- Modificación del diseño geométrico de los captadores para reducir zonas muertas donde puedan acumularse partículas, optimizando a la vez la superficie útil de captación.

Estas mejoras buscan evitar la pérdida de partículas, aumentar la eficacia del proceso y adaptarse a las condiciones reales de operación de la planta. Este desarrollo técnico está fuera del presente trabajo.

#### 4.3. VALORACIÓN FINAL

A lo largo del presente trabajo se ha llevado a cabo una caracterización detallada de los procesos necesarios para la recuperación de compuestos de interés a partir de la salmuera residual del proceso de elaboración de aceituna de mesa. La investigación ha abarcado tanto la fase de pretratamiento como la captación magnética, evaluando alternativas tecnológicas y escalándolas a nivel semiindustrial.

Los resultados obtenidos han permitido validar en planta piloto la viabilidad del proceso a nivel técnico, pero también han evidenciado la necesidad de rediseñar ciertos elementos del sistema. En particular, tanto el proceso de separación de flóculos como la captación magnética requieren dispositivos adaptados a las características particulares del efluente y del producto objetivo.

En el caso del pretratamiento, la propuesta de implementación de un filtro tipo Nucha representa una solución técnica ajustada a las necesidades detectadas, y se considera una mejora significativa respecto a los sistemas probados previamente. Por otro lado, la captación magnética requiere un desarrollo de ingeniería específico que permita optimizar la eficiencia de recuperación de partículas magnéticas de pequeño tamaño, aspecto clave para asegurar el rendimiento global del proceso.

Estas conclusiones refuerzan la importancia de adaptar las tecnologías disponibles a las particularidades de cada proceso, integrando el conocimiento adquirido en laboratorio con pruebas de campo a escala piloto. El enfoque seguido ha sido progresivo y experimentalmente fundamentado, y ha servido como base para establecer las especificaciones técnicas que se tendrán en cuenta en el diseño final de la planta industrial



## 5. REFERENCIAS

El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., & Hafidi, A. (2014). Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *Journal of Cleaner Production*, 65, 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016>

Kiai, H., García-Payo, M. C., Hafidi, A., & Khayet, M. (2014). Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high quality water production. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 86, 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.09.007>

Papadaki, E., & Mantzouridou, F. T. (2016). Current status and future challenges of table olive processing wastewater valorization. *Biochemical Engineering Journal*, 112, 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.04.008>

Pasquet, P. L., Julien-David, D., Zhao, M., Villain-Gambier, M., & Trébouet, D. (2024). Stability and preservation of phenolic compounds and related antioxidant capacity from agro-food matrix: Effect of pH and atmosphere. *Food Bioscience*, 57, 103586. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.103586>

