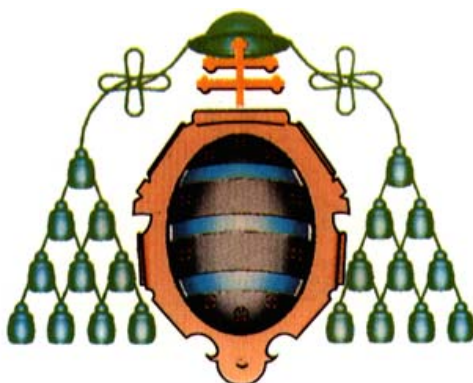


UNIVERSIDAD DE OVIEDO  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL  
MEDIO AMBIENTE



**RECUPERACIÓN DE AGUA Y DE AGENTES DE  
LIMPIEZA INDUSTRIAL: DISEÑO DE UN SISTEMA  
INTEGRADO CON MEMBRANAS PARA LA  
RECUPERACIÓN DE DETERGENTES DE FASE ÚNICA**

TESIS DOCTORAL  
POR  
**PABLO FERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

OVIEDO, 2007



Universidad  
de Oviedo

Reservados todos los derechos  
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo  
Biblioteca Universitaria, 2007  
Colección Tesis Doctoral-TDR nº1

ISBN: 978-84-690-6251-7  
D.L.: AS.02272 -2007



## AGRADECIMIENTOS

*A mis directores de tesis, Francisco A. Riera Rodríguez y Ricardo Álvarez Fernández; por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual hubiera sido imposible haber llevado a cabo esta Tesis.*

*A todo el personal de Corporación Alimentaria Peñasanta; primordialmente a los miembros del Departamento Industrial-Tecnológico, por la oportunidad que me han dado de llevar a cabo esta Tesis Doctoral en sus instalaciones de Granda (Siero, Asturias).*

*Y con especial afecto, a José Ramón Iglesias, María Fernández, Philippe Barbarie, Domingo Terroba, Javier Matesanz, Estefanía Iglesias y Susana Álvarez por su amistad, sus enseñanzas y su amable atención a todas las consultas.*

*A todos los miembros del Grupo de Membranas del Departamento de Ingeniería Química, tanto a los que están como a los que se han ido en busca de nuevos horizontes, por su cariño y por los buenos momentos que hemos pasado tanto dentro como fuera de la Facultad.*

*A todos los miembros del “Laboratoire de Chimie et Ingénierie des Procédés” de la Universidad de Rennes I (Francia) por haberme acogido y atendido con tanta atención durante mi estancia en su grupo de investigación.*

*A mi familia; por su apoyo y comprensión, los cuales nunca me han faltado.*

*A todos aquellos que han hecho posible que hoy haya llegado aquí.*

*Esta Tesis Doctoral ha sido financiada por:*

*Ministerio de Educación y Ciencia, a través de fondos procedentes del Plan Nacional de I+D+I.*

*Principado de Asturias. Consejería de Educación y Ciencia. Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT), mediante la aportación de una beca predoctoral con cargo a fondos provenientes del Plan Regional de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación de Asturias, la cual incluyó, además, la financiación de las estancias breves realizadas en la Universidad de Rennes I (Francia).*

*Corporación Alimentaria Peñasanta, S.A. CAPSA (Granda, Siero, Asturias), la cual ha contribuido con apoyo financiero y técnico. Asimismo, esta Tesis Doctoral se ha desarrollado, en gran parte, en las instalaciones que esta empresa tiene en Granda (Siero, Asturias).*

## **ÍNDICE**

	<u>pág.</u>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>2</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>4</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>19</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b>	<b>23</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>27</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>29</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>31</b>
<b>1.1. Antecedentes</b>	<b>33</b>
1.1.1. Generación de efluentes en la industria láctea	33
1.1.2. Características de los efluentes de las industrias lácteas	35
<b>1.2. Descripción del funcionamiento de una instalación CIP</b>	<b>37</b>
<b>1.3. Redes de limpieza. Consumo de productos químicos</b>	<b>44</b>
<b>1.4. Formulación de detergentes</b>	<b>45</b>
<b>1.5. Implicaciones económicas y medioambientales</b>	<b>50</b>
<b>2. OBJETIVOS, PROCEDIMIENTOS, MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS</b>	<b>51</b>
<b>2.1. Objetivos</b>	<b>53</b>
2.1.1. Objetivos globales	53
2.1.2. Objetivos parciales	53
<b>2.2. Materiales y métodos</b>	<b>54</b>
2.2.1. Materias primas	54
2.2.2. Selección de la alternativa. Nanofiltración. Fundamentos.	58
2.2.3. Descripción de la planta piloto de nanofiltración	64
2.2.4. Descripción de la planta piloto UHT: Ensayos de ensuciamiento/limpieza	69
2.2.5. Envasadora de yogur	76
2.2.6. Métodos utilizados para el análisis físico-químico y microbiológico de la alimentación, el permeado y el concentrado.	77

<b>3. DESARROLLO, APORTACIONES, RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL</b>	<b>85</b>
<b>3.1. Caracterización de la materia prima</b>	<b>87</b>
<b>3.2. Comparación económica de una instalación CIP de fase única frente al proceso clásico</b>	<b>90</b>
<b>3.3. Comparación de vertidos de una instalación de fase única frente a una instalación CIP convencional.</b>	<b>94</b>
<b>3.4. Estudio del aprovechamiento del concentrado</b>	<b>95</b>
<b>3.5. Caracterización de las membranas utilizadas</b>	<b>98</b>
3.5.1. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua de red	98
3.5.2. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP limpio	101
3.5.3. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua de red	103
3.5.4. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP limpio	106
3.5.5. Membrana Cerámica Kerasep™ K01W, Novasep (Francia). Caracterización con agua de red	109
3.5.6. Membrana Cerámica Kerasep™ K01W, Novasep (Francia). Caracterización con Deptal EVP limpio	111
<b>3.6. Prefiltración de la alimentación o separación previa de la materia en suspensión</b>	<b>112</b>
<b>3.7. Estudio de la densidad de flujo de permeado, J, de una membrana espiral de corte molecular 300 Da (MPS-34, Koch, EE.UU.).</b>	<b>115</b>
3.7.1. Variación de la densidad de flujo de permeado en función del grado de contaminación de la disolución. Membrana MPS34 (Koch, EE.UU.)	115
3.7.2. Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)	117
3.7.3. Variación de J con el caudal de alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)	117

3.7.4.	Variación de J con distintos grados de recuperación del detergente. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)	119
3.7.5.	Comportamiento de la nanofiltración frente a cambios de composición de la alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)	121
3.7.6.	Comportamiento de la operación de nanofiltración a largo plazo. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)	125
<b>3.8.</b>	<b>Estudio de la densidad de flujo de permeado (J) de una membrana espiral de umbral de corte molecular 1000 Da. MPS-36 (Koch, EE.UU.)</b>	<b>127</b>
3.8.1.	Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)	128
3.8.2.	Comportamiento de la nanofiltración frente a cambios de composición de la alimentación. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)	129
<b>3.9.</b>	<b>Estudio de las características físico-químicas del permeado de NF en distintas condiciones de operación. Membrana MPS-34. (Koch, EE.UU.).</b>	<b>134</b>
3.9.1.	pH y conductividad del permeado de NF	135
3.9.2.	Dureza del permeado de NF	135
3.9.3.	DQO del permeado de NF	137
3.9.4.	Contenido proteico del permeado de NF	140
3.9.5.	Contenido en lactosa del permeado de NF	144
3.9.6.	Contenido en mazada del permeado de NF	145
3.9.7.	Contenido en materia grasa del permeado de NF	146
3.9.8.	Tensión superficial del permeado de NF	147
<b>3.10.</b>	<b>Estudio de las características físico-químicas del permeado en distintas condiciones de operación. Membrana MPS-36. (Koch, EE.UU.)</b>	<b>149</b>
3.10.1.	Contenido proteico del permeado de NF	151
3.10.2.	Contenido en lactosa del permeado de NF	153
3.10.3.	Contenido en mazada del permeado de NF	154
3.10.4.	Contenido en materia grasa del permeado de NF	155



<b>3.11. Selección final de la membrana de nanofiltración a utilizar</b>	<b>156</b>
<b>3.12. Comparación utilizando Resonancia Magnética Nuclear del permeado, alimentación y detergente Deptal EVP al 2% m/V.</b>	<b>158</b>
<b>3.13. Comparación del detergente Deptal EVP, de la alimentación y del permeado por espectroscopía de infrarrojo</b>	<b>161</b>
<b>3.14. Balance apolar/polar de un detergente</b>	<b>168</b>
3.14.1. Balance apolar/polar del detergente Deptal EVP 2 % m/V	174
3.14.2. Balance apolar/polar de la alimentación	179
3.14.3. Balance apolar/polar del permeado y del concentrado de NF	180
3.14.4. Análisis de los resultados del balance apolar/polar del detergente Deptal EVP y de sus corrientes	181
3.14.5. Balance apolar/polar de dos detergentes comerciales	182
3.14.6. Efecto de la degradación de las proteínas en medio alcalino. Variación del ángulo de contacto	186
3.14.7. Efecto de las proteínas sobre la tensión superficial y sobre la polaridad de un detergente	190
3.14.8. Resumen y conclusiones de los balances apolar/polar	192
<b>3.15. Estudio de la eficacia de limpieza con permeado de NF o detergente recuperado</b>	<b>193</b>
<b>3.16. Autopsia de una membrana de nanofiltración</b>	<b>202</b>
3.16.1. Operaciones previas a la autopsia de la membrana	202
3.16.2. Desglose de la membrana de nanofiltración	202
3.16.3. Teñido de la membrana	205
3.16.4. Análisis de la superficie por SEM-EDS	206
<b>3.17. Diseño de la planta industrial de nanofiltración</b>	<b>218</b>
3.17.1. Introducción al diseño	218
3.17.2. Descripción cualitativa del proceso	219
3.17.3. Diseño del tanque de recepción	223
3.17.4. Diseño del agitador	226
3.17.5. Diseño de la etapa de acondicionamiento térmico	230
3.17.6. Diseño de la etapa de prefiltración	231
3.17.7. Diseño de la operación de separación con membranas	234
3.17.8. Diseño y selección de bombas	245
3.17.9. Control e instrumentación	256

3.17.10. Reutilización del permeado	258
3.17.11. Vertido en balsa del concentrado. Neutralización.	260
<b>3.18. Evaluación económica</b>	<b>263</b>
3.18.1. Introducción	263
3.18.2. Estudio de caudales y consumos	264
3.18.3. Estudio de costes	267
3.18.4. Resumen y conclusiones	274
<b>4. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>277</b>
4.1. Caracterización del detergente Deptal EVP	279
4.2. Caracterización de la materia prima	279
4.3. Selección de la alternativa	279
4.4. Densidad de flujo de permeado	280
4.5. Calidad del permeado obtenido	280
4.6. Autopsia de la membrana de nanofiltración	281
4.7. Diseño y evaluación económica	282
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>283</b>
<b>6. ANEXOS</b>	<b>293</b>
Anexo I: Espectros de RMN.	295
Anexo II: Espectros de Infrarrojo.	297
Anexo III: Ficha de Seguridad del detergente Deptal EVP	299
Anexo IV: Resultados obtenidos con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) tras 2000 horas de operación	312
Anexo V: Resultados obtenidos con la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) tras 50 horas de operación	341
Anexo VI: Resumen de publicaciones, comunicaciones orales y patentes	343

## LISTA DE FIGURAS

		<u>pág.</u>
Figura 1.	<i>Esquema de una instalación CIP de fase única</i>	39
Figura 2.	<i>Fotografías de una instalación CIP real en una industria láctea. CAPSA (Granda, Siero, Asturias)</i>	40
Figura 3.	<i>Variación de la tensión superficial frente a la concentración</i>	57
Figura 4.	<i>Componentes más habituales de los detergentes</i>	60
Figura 5.	<i>Estructura de la polisulfona y límites de presión y de temperatura para una membrana comercial de este material</i>	62
Figura 6.	<i>Dimensiones de la membrana</i>	63
Figura 7.	<i>Esquema de la planta piloto de nanofiltración</i>	67
Figura 8.	<i>Planta piloto de nanofiltración</i>	68
Figura 9.	<i>Diagramas de bloques de un tratamiento UHT directo</i>	71
Figura 10.	<i>Diagramas de bloques de un tratamiento UHT indirecto</i>	73
Figura 11.	<i>Diagramas de bloques de un tratamiento de pasteurización</i>	75
Figura 12.	<i>Planta piloto UHT</i>	76
Figura 13.	<i>Esquema de una máquina envasadora en plástico termosellado</i>	77
Figura 14.	<i>Concentración de lactosa en el concentrado</i>	96
Figura 15.	<i>Concentración de proteínas en el concentrado</i>	96
Figura 16.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. <math>T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}</math>. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	99
Figura 17.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. <math>T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}</math>. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	99
Figura 18.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. <math>T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}</math>. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	100

Figura 19.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	101
Figura 20.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	101
Figura 21.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 80 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	102
Figura 22.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 30 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	103
Figura 23.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	103
Figura 24.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 50 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	104
Figura 25.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	104
Figura 26.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 70 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua</i>	105
Figura 27.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 30 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP</i>	106
Figura 28.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP</i>	106

Figura 29.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 50 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP</i>	107
Figura 30.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP</i>	107
Figura 31.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 70 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP</i>	108
Figura 32.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana Cerámica Kerasep<sup>TM</sup>, Novasep (Francia). Caracterización con agua</i>	109
Figura 33.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana Cerámica Kerasep<sup>TM</sup>, Novasep (Francia). Caracterización con agua</i>	109
Figura 34.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 80 °C. Membrana Cerámica Kerasep<sup>TM</sup>, Novasep (Francia). Caracterización con agua</i>	110
Figura 35.	<i>Efecto de la temperatura sobre la coagulación de la alimentación</i>	113
Figura 36.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para diferentes valores de DQO</i>	116
Figura 37.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración del detergente Deptal EVP</i>	117
Figura 38.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para distintos caudales de flujo</i>	118
Figura 39.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la tasa de recuperación</i>	119
Figura 40.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo frente a dos VCF diferentes</i>	120
Figura 41.	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de proteínas. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	122

<i>Figura 42.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de lactosa. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>123</i>
<i>Figura 43.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de nata al 40 % de materia grasa. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>124</i>
<i>Figura 44.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a cambios en la concentración de sales. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>125</i>
<i>Figura 45.</i>	<i>Estabilidad de la densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>126</i>
<i>Figura 46.</i>	<i>Estabilidad de la densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>127</i>
<i>Figura 47.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>128</i>
<i>Figura 48.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de caseína. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>129</i>
<i>Figura 49.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de proteínas. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>130</i>
<i>Figura 50.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de lactosa. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>131</i>
<i>Figura 51.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de nata al 40 % de materia grasa. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>132</i>
<i>Figura 52.</i>	<i>Variación de la densidad de flujo de permeado frente a cambios en la concentración de sales. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>133</i>
<i>Figura 53.</i>	<i>Dureza del permeado de NF y de la alimentación</i>	<i>136</i>

<i>Figura 54.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y la alimentación para distintas concentraciones de Deptal EVP. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>139</i>
<i>Figura 55.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado con la concentración del detergente. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>140</i>
<i>Figura 56.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de caseína. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>141</i>
<i>Figura 57.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de proteínas de la leche. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>142</i>
<i>Figura 58.</i>	<i>Comparación visual del rechazo de proteínas por parte de la membrana de nanofiltración. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>143</i>
<i>Figura 59.</i>	<i>Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosa en la disolución a tratar. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>144</i>
<i>Figura 60.</i>	<i>Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosuero en la disolución a tratar. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>145</i>
<i>Figura 61.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de materia grasa en la alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>146</i>
<i>Figura 62.</i>	<i>Tensión superficial del permeado de NF. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>147</i>
<i>Figura 63.</i>	<i>Geometría del anillo Dunouy</i>	<i>148</i>
<i>Figura 64.</i>	<i>Contenido de tensioactivos en el permeado de NF</i>	<i>148</i>
<i>Figura 65.</i>	<i>Variación de la dureza de la alimentación y del permeado de NF con la concentración de calcio. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>150</i>

<i>Figura 66.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de caseína. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>151</i>
<i>Figura 67.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de proteínas de la leche. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>152</i>
<i>Figura 68.</i>	<i>Comparación visual del rechazo de proteínas por parte de la membrana de nanofiltración MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>152</i>
<i>Figura 69.</i>	<i>Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosa en la disolución a tratar. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>154</i>
<i>Figura 70.</i>	<i>Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosuero en la disolución a tratar. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>155</i>
<i>Figura 71.</i>	<i>Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de materia grasa en la alimentación. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>156</i>
<i>Figura 72.</i>	<i>Comparación de la DQO del permeado de NF para dos membranas de 300 y 1000 Da de umbral de corte molecular.</i>	<i>157</i>
<i>Figura 73.</i>	<i>Espectros RMN de la alimentación, del permeado y del detergente Deptal EVP 2% m/V</i>	<i>160</i>
<i>Figura 74.</i>	<i>Espectro del detergente Deptal EVP</i>	<i>162</i>
<i>Figura 75.</i>	<i>Espectros del detergente Deptal EVP y del permeado de NF</i>	<i>163</i>
<i>Figura 76.</i>	<i>Espectros del detergente Deptal EVP, del permeado de NF y de la alimentación (Deptal 2% m/V)</i>	<i>164</i>
<i>Figura 77.</i>	<i>Espectros del Deptal EVP, del permeado de NF y de la alimentación (Solución CIP)</i>	<i>165</i>
<i>Figura 78.</i>	<i>Espectros del detergente Deptal EVP 2% m/V y de la proteína PS90</i>	<i>165</i>
<i>Figura 79.</i>	<i>Espectros de la proteína Alaplex<sup>TM</sup></i>	<i>167</i>



<i>Figura 80.</i>	<i>Espectros del detergente Deptal EVP 2% y de la proteína Alaplex<sup>TM</sup></i>	<i>167</i>
<i>Figura 81.</i>	<i>Medida del ángulo de contacto</i>	<i>169</i>
<i>Figura 82.</i>	<i>Balance apolar/polar del Deptal EVP</i>	<i>179</i>
<i>Figura 83.</i>	<i>Componentes de la tensión superficial de distintas soluciones del detergente Deptal EVP</i>	<i>181</i>
<i>Figura 84.</i>	<i>Cinética de degradación de la proteína PS90 en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	<i>187</i>
<i>Figura 85.</i>	<i>Cinética de degradación de la proteína Alaplex<sup>TM</sup> en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	<i>188</i>
<i>Figura 86.</i>	<i>Cinética de degradación de la caseína en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V</i>	<i>189</i>
<i>Figura 87.</i>	<i>Esquema de la membrana espiral de nanofiltración</i>	<i>203</i>
<i>Figura 88.</i>	<i>Retirada de la carcasa de la membrana</i>	<i>203</i>
<i>Figura 89.</i>	<i>Elementos de la membrana de nanofiltración</i>	<i>204</i>
<i>Figura 90.</i>	<i>Depósitos de sólidos sobre la membrana de nanofiltración</i>	<i>204</i>
<i>Figura 91.</i>	<i>Fotografías de una membrana antes y después de ser teñida para su análisis</i>	<i>205</i>
<i>Figura 92.</i>	<i>Desperfectos en la membrana</i>	<i>206</i>
<i>Figura 93.</i>	<i>Fotografía N° 1 (x 1800). Restos de sílice y de compuestos orgánicos sobre la superficie de la membrana</i>	<i>208</i>
<i>Figura 94.</i>	<i>Fotografía N° 2 (x 90). Depósitos de fibras sobre la superficie de la membrana</i>	<i>209</i>
<i>Figura 95.</i>	<i>Fotografía N° 3 (x 370). Agregado mineral depositado sobre la superficie de la membrana</i>	<i>210</i>
<i>Figura 96.</i>	<i>Fotografía N° 4 (x 3000). Depósito calcáreo sobre la superficie de la membrana.</i>	<i>211</i>
<i>Figura 97.</i>	<i>Fotografía N° 5 (x 1000). Depósito de sílice sobre la superficie de la membrana</i>	<i>212</i>
<i>Figura 98.</i>	<i>Fotografía N° 6 (x 200). Acumulación de fibras sobre la superficie de la membrana</i>	<i>213</i>

<i>Figura 99.</i>	<i>Fotografía N° 7 (x 1800). Placas de agregados minerales depositados sobre la superficie de la membrana</i>	214
<i>Figura 100.</i>	<i>Fotografía N° 87 (x 2500). Restos de acero inoxidable y otros precipitados inorgánicos sobre la superficie de la membrana.</i>	215
<i>Figura 101.</i>	<i>Espectro de SEM-EDS sobre una membrana limpia</i>	217
<i>Figura 102.</i>	<i>Diagrama de bloques de la operación de recuperación de detergente usado</i>	221
<i>Figura 103.</i>	<i>Diagrama de flujo de información de la operación de recuperación de detergente usado</i>	222
<i>Figura 104.</i>	<i>Tanque de recepción de detergente usado, a regenerar</i>	225
<i>Figura 105.</i>	<i>Vistas en alzado y en planta del sistema de agitación</i>	226
<i>Figura 106.</i>	<i>Portabolsas y filtro tipo bolsa</i>	232
<i>Figura 107.</i>	<i>Combinaciones de presión y temperatura recomendadas para la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	234
<i>Figura 108.</i>	<i>Dimensiones de la membrana MPS-34 8040 (Koch, EE.UU.)</i>	235
<i>Figura 109.</i>	<i>Disposición en serie. Operación en continuo (T=70 °C).</i>	239
<i>Figura 110.</i>	<i>Disposición en paralelo. Operación en continuo (T=70 °C).</i>	240
<i>Figura 111.</i>	<i>Disposición en serie. Operación en discontinuo (T = 70 °C)</i>	242
<i>Figura 112.</i>	<i>Disposición en paralelo. Operación en discontinuo (T = 70 °C)</i>	242
		2
	43	
<i>Figura 113.</i>	<i>Curvas de caracterización de la bomba I: CRN 5-22 (Grundfos, Dinamarca)</i>	253
<i>Figura 114.</i>	<i>Curvas de caracterización de la bomba I: CRN 10-12 (Grundfos, Dinamarca)</i>	256
<i>Figura 115.</i>	<i>Operación “en riñón” (Kidney operation mode)</i>	259
<i>Figura 116.</i>	<i>Operación en discontinuo (Batch operation mode)</i>	260

---

<i>Figura 117.</i>	<i>Espectros RMN de la alimentación, del permeado de NF y del detergente Deptal EVP 2% m/V.</i>	295
<i>Figura 118.</i>	<i>Espectro RMN del detergente Deptal EVP 2% m/V</i>	296
<i>Figura 119</i>	<i>Espectro RMN del permeado de NF</i>	296
<i>Figura 120.</i>	<i>Espectro RMN de la alimentación</i>	297
<i>Figura 121.</i>	<i>Espectro del detergente Ultraclean II (Koch, EE.UU.)</i>	297
<i>Figura 122.</i>	<i>Espectro del surfactante Tween 20, C<sub>58</sub>H<sub>114</sub>O<sub>26</sub> (Acros Organics, Bélgica)</i>	298
<i>Figura 123.</i>	<i>Espectro del concentrado de NF</i>	298

## LISTA DE TABLAS

		<u>pág.</u>
<i>Tabla I.</i>	<i>Valores de la DBO5 de algunos productos lácteos representativos</i>	36
<i>Tabla II.</i>	<i>Características químicas y bacteriológicas deseables en el agua de limpieza</i>	43
<i>Tabla III.</i>	<i>Características de la suciedad en plantas de producción de yogur</i>	46
<i>Tabla IV.</i>	<i>Componentes habituales de los detergentes industriales</i>	47
<i>Tabla V.</i>	<i>Valores de pH y de conductividad frente a la concentración del detergente Deptal EVP</i>	56
<i>Tabla VI.</i>	<i>Valores de pH y de conductividad frente a la concentración de sosa</i>	57
<i>Tabla VII.</i>	<i>Dimensiones de la membrana MPS34-2540, (Koch, EE.UU.)</i>	63
<i>Tabla VIII.</i>	<i>Dimensiones de la membrana MPS36-2540 (Koch, EE.UU.)</i>	63
<i>Tabla IX.</i>	<i>Dimensiones de la membrana KERASEPTM (Francia)</i>	64
<i>Tabla X.</i>	<i>Valores reales de diversas corrientes de vertido de una planta industrial</i>	87
<i>Tabla XI.</i>	<i>Características físico-químicas de la disolución de detergente usado</i>	89
<i>Tabla XII.</i>	<i>Resumen económico mensual. Comparación del proceso clásico de limpieza frente a un proceso con un detergente de fase única</i>	92
<i>Tabla XIII.</i>	<i>Comparación de vertidos. Fase única frente a proceso clásico</i>	94
<i>Tabla XIV.</i>	<i>Características físico-químicas del concentrado</i>	97
<i>Tabla XV.</i>	<i>Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	100

<i>Tabla XVI.</i>	<i>Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una disolución de Deptal al 1.5 % m/V. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>102</i>
<i>Tabla XVII.</i>	<i>Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>105</i>
<i>Tabla XVIII.</i>	<i>Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con Deptal EVP al 2%. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>108</i>
<i>Tabla XIX.</i>	<i>Valores del coeficiente de permeabilidad y de la resistencia al transporte a través de la membrana a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana cerámica KERASEPTM Novasep (Francia)</i>	<i>111</i>
<i>Tabla XX.</i>	<i>Frecuencia de sustitución de los tres filtros de profundidad en función del volumen alimentado al equipo y de la DQO de la alimentación. (Sin filtro tipo bolsa)</i>	<i>112</i>
<i>Tabla XXI.</i>	<i>Frecuencia de cambio de los tres filtros de profundidad en función del volumen alimentado al equipo y de la DQO de la alimentación. (Con filtro tipo bolsa)</i>	<i>114</i>
<i>Tabla XXII.</i>	<i>Características físico-químicas del permeado de NF. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>134</i>
<i>Tabla XXIII.</i>	<i>Valores del rechazo de la dureza</i>	<i>136</i>
<i>Tabla XXIV.</i>	<i>Valores de la DQO del detergente Deptal EVP a distintas concentraciones</i>	<i>137</i>
<i>Tabla XXV.</i>	<i>Comparación de la conductividad, DQO y concentración del permeado de NF</i>	<i>138</i>
<i>Tabla XXVI.</i>	<i>Características físico-químicas del permeado de NF de la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)</i>	<i>149</i>
<i>Tabla XXVII.</i>	<i>Regiones del espectro de RMN de <sup>1</sup>H</i>	<i>159</i>
<i>Tabla XXVIII.</i>	<i>Correspondencia entre el tipo de enlace y su banda de absorción en el espectro infrarrojo</i>	<i>166</i>

<i>Tabla XXIX.</i>	<i>Descomposición de la tensión superficial de las superficies de referencia para la caracterización de líquidos</i>	170
<i>Tabla XXX.</i>	<i>Descomposición de las tensiones superficiales de tres disolventes de referencia</i>	171
<i>Tabla XXXI.</i>	<i>Valores del ángulo de contacto de los disolventes de referencia sobre polietileno y poliestireno</i>	172
<i>Tabla XXXII.</i>	<i>Valores de la componente apolar de la tensión superficial del polietileno y del poliestireno</i>	172
<i>Tabla XXXIII.</i>	<i>Comparación entre los valores teóricos y experimentales de las componentes de la tensión superficial del polietileno y del poliestireno</i>	173
<i>Tabla XXXIV.</i>	<i>Análisis de sensibilidad de los resultados</i>	176
<i>Tabla XXXV.</i>	<i>Resumen de los resultados del análisis de sensibilidad</i>	177
<i>Tabla XXXVI.</i>	<i>Balance apolar/polar del detergente Deptal EVP 2% m/V</i>	178
<i>Tabla XXXVII.</i>	<i>Balance apolar/polar de la alimentación</i>	179
<i>Tabla XXXVIII.</i>	<i>Balance apolar/polar del permeado y del concentrado de NF</i>	180
<i>Tabla XXXIX.</i>	<i>Balance apolar/polar del Ultrasil 10 y de sus corrientes</i>	183
<i>Tabla XL.</i>	<i>Balance apolar/polar del Ultraclean II y de sus corrientes</i>	185
<i>Tabla XLI.</i>	<i>Tensión superficial y balance apolar/polar de las muestras</i>	190
<i>Tabla XLII.</i>	<i>Resultados de dos limpiezas distintas con un detergente usado proveniente de la CIP de yogur</i>	194
<i>Tabla XLIII.</i>	<i>Eficacia de limpieza del permeado de NF en una planta piloto UHT</i>	196
<i>Tabla XLIV.</i>	<i>Eficacia de limpieza en una envasadora de yogur: Ciclos de limpieza</i>	198
<i>Tabla XLV.</i>	<i>Características de la limpieza de la envasadora de yogur con detergente recuperado</i>	200
<i>Tabla XLVI.</i>	<i>Evaluación económica de las limpiezas realizadas en la envasadora de yogur</i>	201

<i>Tabla XLVII.</i>	<i>Características físico-químicas del detergente usado</i>	218
<i>Tabla XLVIII.</i>	<i>Características físico-químicas del permeado y del concentrado</i>	219
<i>Tabla XLIX.</i>	<i>Especificaciones del agitador</i>	227
<i>Tabla L.</i>	<i>Características técnicas del agitador</i>	228
<i>Tabla LI.</i>	<i>Presiones y caudales para una disposición de módulos en serie. Operación en continuo (T = 70 °C)</i>	238
<i>Tabla LII.</i>	<i>Presiones y caudales para una disposición de módulos en paralelo. Operación en continuo (T = 70 °C)</i>	239
<i>Tabla LIII.</i>	<i>Presiones y caudales para una disposición de módulos en serie. Operación en discontinuo (T = 70 °C)</i>	241
<i>Tabla LIV.</i>	<i>Presiones y caudales para una disposición de módulos en paralelo. Operación en continuo (T = 70 °C)</i>	242
<i>Tabla LV.</i>	<i>Costes de operación</i>	243
<i>Tabla LVI.</i>	<i>Estimación de costes del inmovilizado. Planta de NF</i>	245
<i>Tabla LVII.</i>	<i>Consumo actual de productos en la CIP de yogur (CAPSA, Granda, Siero)</i>	265
<i>Tabla LVIII.</i>	<i>Consumos previstos con la nueva instalación de nanofiltración</i>	266
<i>Tabla LIX.</i>	<i>Coste de los elementos de inmovilizado</i>	267
<i>Tabla LX.</i>	<i>Tiempo de amortización de los elementos de inmovilizado</i>	268
<i>Tabla LXI.</i>	<i>Diferencias de consumo con y sin nanofiltración. Tasa de recuperación: 50 %</i>	271
<i>Tabla LXII.</i>	<i>Diferencias de consumo con y sin nanofiltración. Tasa de recuperación: 75 %</i>	273

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A.....	Área de membrana ( $m^2$ )
AMP.....	Adenosín monofosfato
ATP.....	Adenosín trifosfato
ATR.....	Reflexión total atenuada ( <i>Attenuated total reflection</i> )
$A_w$ .....	Coefficiente de permeabilidad ( $L\ h^{-1}\ m^{-2}\ Pa^{-1}$ )
BAT's.....	Mejores Técnicas Disponibles ( <i>Best Available Techniques</i> )
CIP.....	Limpieza-in-situ ( <i>cleaning-in-place</i> )
CAPSA.....	Corporación Alimentaria Peñasanta, S.A.
CMC.....	Concentración micelar crítica (% m/V)
Da.....	Daltons (g/mol)
DBO <sub>5</sub> .....	Demanda Biológica de Oxígeno a los cinco días (mg O <sub>2</sub> /L)
DNS.....	Ácido dinitrosalicílico
DQO.....	Demanda Química de oxígeno (mg O <sub>2</sub> /L)
ED.....	Electrodialisis
EDTA.....	ácido etilendiaminotetracético
$\hat{E}_v$ .....	Pérdidas de carga que experimenta un fluido en una conducción (J/kg)
$f_F$ .....	Factor de fricción de Fanning
FTIR.....	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )



---

FTIR-ATR.....	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier en modo reflexión total atenuada
IR.....	Infrarrojo
J.....	Densidad de flujo de permeado ( $L h^{-1} m^{-2}$ )
MES .....	Materia en Suspensión (g/L)
MTD's.....	Mejores Técnicas Disponibles
MF.....	Microfiltración
MNMC .....	Masa nominal molecular de corte (Da)
NF.....	Nanofiltración
NTA .....	Ácido nitrotriacético
NMWC0.....	Masa molar nominal de corte ( <i>nominal molecular weight cut-off</i> ) (Da)
OI .....	Ósmosis inversa
PTM .....	Presión a través de la membrana (bar)
PV.....	Pervaporación
Q.....	Caudal (L/h)
Q <sub>alimentación</sub> .....	Caudal alimentado a la etapa de nanofiltración (L/h)
Q <sub>concentrado</sub> .....	Caudal de concentrado (L/h)
Q <sub>permeado</sub> .....	Caudal de permeado (L/h)
R <sub>h</sub> .....	Radio hidráulico (m)
RLU.....	Unidades de luminiscencia relativas
RMN.....	Resonancia magnética nuclear

---

SEM-EDS.....	Microscopía Electrónica de Barrido, con detección de electrones secundarios y retrodispersados ( <i>scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy</i> )
UF.....	Ultrafiltración
UFC.....	Unidades Formadoras de colonias
UHT .....	Tratamiento de esterilización ( <i>Ultra-high temperature</i> )
UV-VIS .....	Ultravioleta-visible
$\langle v \rangle$ :.....	Velocidad media del líquido en una conducción (m/s)
VAN .....	Valor actual neto (€)
VCF.....	Factor de concentración de volumen (Adimensional)
$\Delta P$ :.....	Caída de presión que experimenta el fluido (Pa).
$\gamma^A$ .....	Contribución ácida de Lewis a la tensión superficial (mN/m)
$\gamma^{AB}$ .....	Componente polar de la tensión superficial (mN/m)
$\gamma^B$ .....	Contribución básica de Lewis a la tensión superficial (mN/m)
$\gamma_L$ .....	Tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_L^A$ .....	Contribución ácida de Lewis a la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_L^{AB}$ .....	Componente polar de la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_L^{LW}$ .....	Componente apolar de la tensión superficial (mN/m)
$\gamma_L^{LW}$ .....	Componente apolar de la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_L^B$ .....	Contribución básica de Lewis a la tensión superficial líquido-gas (mN/m)

---

$\gamma_s$ .....	Tensión superficial sólido-gas (mN/m)
$\gamma_s^A$ .....	Contribución ácida de Lewis a la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_s^{AB}$ .....	Componente polar de la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_s^B$ .....	Contribución básica de Lewis a la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\gamma_{SL}$ .....	Tensión superficial sólido-líquido (mN/m)
$\gamma_s^{LW}$ .....	Componente apolar de la tensión superficial líquido-gas (mN/m)
$\theta$ .....	Ángulo de contacto de un líquido sobre una superficie sólida (°)
$\rho$ .....	Densidad del líquido (kg/m <sup>3</sup> )

## RESUMEN

La higiene es un factor de gran importancia en la industria láctea, necesaria para conseguir un producto final de calidad y seguro microbiológicamente. Para el mantenimiento de las condiciones higiénicas se realizan limpiezas y desinfecciones periódicas, habitualmente mediante instalaciones de limpieza *in situ*, más conocidas por el término anglosajón CIP (*Cleaning In Place*).

Esto implica consumir un elevado volumen de productos químicos (ácidos, bases, detergentes y desinfectantes), tanto en las operaciones de limpieza como en las de neutralización de efluentes, originándose un elevado caudal de aguas residuales, cuyo tratamiento es también costoso.

Así, se admite hoy que estas industrias consumen de media 2.6 kg de productos químicos por cada 1000 litros de leche tratada. Por ello una industria con un elevado volumen de producción, como es el caso de Corporación Alimentaria Peñasanta (CAPSA), con sede en Granda (Siero, Asturias). Esta industria, que trata 1.5 millones de litros de leche al día tan sólo en su planta de Granda (Asturias), tiene un consumo diario superior a 4000 kg de productos químicos. Además las operaciones de limpieza también implican un elevado consumo de agua; de hecho hoy se acepta que las industrias lácteas generan entre 1 y 5 litros de efluentes por cada litro de leche tratada. En el caso de la factoría de CAPSA citada anteriormente se produciría un flujo volumétrico de aguas residuales comprendido entre 1.5 y 7.5 millones de litros al día. (La producción de efluentes en dicha planta es de 6 millones de L/día). La evacuación de estos efluentes tiene un coste elevado, estimado hoy entre 0.90 y 2.40 €/m<sup>3</sup> en los países de la Unión Europea, aunque en España es algo menor (del orden de 0.53 €/m<sup>3</sup> en la citada industria).

El elevado consumo de detergentes y de agua que implican las operaciones de limpieza ha provocado que, en los últimos años, hayan aparecido los llamados **detergentes de fase única**, los cuales integran las etapas ácidas, alcalinas y de desinfección permitiendo un ahorro de agua y de productos químicos, además de un ahorro de tiempo al eliminarse los aclarados intermedios.

Aunque este tipo de detergentes todavía no está consolidado en las industrias lácteas, ya ha sido recogido por la Unión Europea en su catálogo de mejores tecnologías disponibles (MTD's) como una de las técnicas emergentes. Por ello, se ha centrado el estudio en la recuperación de este tipo de detergentes, sobre los que además no existen trabajos al respecto, en lugar de los productos clásicos.

A tal objeto, se han utilizado técnicas limpias, como son las técnicas de separación con membranas, para la recuperación de un detergente de fase única, el cual está siendo actualmente utilizado en una instalación de yogur que la empresa Corporación Alimentaria Peñasanta posee en su planta de Granda (Siero, Asturias)

Con objeto de comprobar la eficacia del detergente recuperado, se ha utilizado en diversas pruebas, ya a escala industrial, en una de las envasadoras de dicha planta de yogur con lo que se incluyen datos reales de pruebas de limpieza.

Se evaluó también la posibilidad de utilizar los concentrados rechazados por la membrana para su posible uso en alimentación animal.

Finalmente, se ha realizado un diseño y una evaluación económica con objeto de conocer la viabilidad técnica y económica de un desarrollo a escala industrial.

## ABSTRACT

The hygiene is a factor of great importance in the dairy industry, necessary to obtain a final product of quality and microbiologically safe. For the maintenance of the hygienic conditions, cleanliness and periodic disinfections are usually performed by means of cleaning-in-place (CIP) facilities.

It involves to consume a high volume of chemicals (acids, alkalis, disinfectants and detergents), so much in the operations of cleanliness as in those of neutralisation of the effluents. It originates a high flow of waste waters, which treatment is also expensive.

Nowadays, it is admitted that these industries consume an average of 2.6 kg of chemical products per 1000 litres of treated milk. For that reason, an industry with a high volume of production, as it is the case of *Corporación Alimentaria Peñasanta* (CAPSA), which treats 1.5 million litres of milk a day only in its plant of Granda, (Siero, Asturias), has a daily consumption superior to 4000 kg of chemicals. Furthermore, the operations of cleanliness also imply a high consumption of water. In fact, nowadays it is accepted that dairy industries generate between 1 and 5 litres of effluent per litre of treated milk. In case of the factory of CAPSA, a flow of residual waters between 1.5 and 7.5 million litres a day would be produced. The production of effluents in the above mentioned plant is about 6 million L/day. The evacuation of these effluents has a high cost, between 0.90 and 2.40 €/m<sup>3</sup> in the countries of the European Union, though it is slightly inferior in Spain (about 0.53 €/m<sup>3</sup> in the mentioned industry).

The high consumption of detergents and water in the operations of cleanliness has forced the apparition of **detergents-in-single-phase**, which integrate the acid, alkaline and disinfection stages, allowing a saving of water and chemicals, besides a time saving owing to the removal of the intermediate rinses.

Though this type of detergents is not consolidated in the dairy industries yet, it has been gathered by the European Union in its catalogue of 'best available technologies' (BAT's) as one of the emergent technologies. Therefore, the study has been focused on the recovery of this type of detergents, where there are not previous research works in the matter.

A clean technology, as the membrane technology, has been used to recover a detergent of single phase, which is being used nowadays in a yogurt plant of the company *Corporación Alimentaria Peñasanta*.

In order to verify the efficiency of the recovered detergent, it has been used in several tests, already to industrial scale, in one of the filling machines of that yogurt plant. Therefore, real information of its cleaning efficiency is included.

The possibility of using the concentrate stream rejected by the membrane for its possible use in animal nourishment was also evaluated.

Finally, a design and an economic evaluation have been carried out in order to know the technical and economic viability of a development to industrial scale.

## **1. INTRODUCCIÓN GENERAL**





## ***1.1. Antecedentes***

En una industria alimentaria, la higiene y el saneamiento en todas sus instalaciones son de vital importancia. El éxito de una empresa de este sector está directamente relacionado con la calidad de sus productos y, ésta, con las condiciones higiénicas del proceso por el cual se obtienen. Además, puesto que el estado fitosanitario de dichos productos incide directamente en el consumidor, no es de extrañar la alarma social producida por un problema sanitario derivado de un producto alimentario en mal estado, que puede acarrear problemas para la salud y también consecuencias judiciales importantes. Tampoco es desdeñable el daño que puede causar un incidente de este tipo a la imagen de marca y al prestigio de la empresa, difícilmente recuperables.

Mediante los sistemas CIP (*Cleaning In Place*), ampliamente utilizados en el sector, se lleva a cabo la limpieza de los equipos de la planta de forma automatizada y optimizando las condiciones en las que tiene lugar con el fin de ahorrar productos y minimizar la generación de corrientes “sucias” que, posteriormente, habrá que tratar.

### *1.1.1. Generación de efluentes en la industria láctea*

Teniendo en cuenta que la necesidad de limpieza y de desinfección en este tipo de industrias es tan exigente, estas operaciones son constantes y consumen grandes cantidades de agua, generando también una gran cantidad de efluentes. Este dato adquiere especial relevancia si se tiene en cuenta la magnitud del problema, ya que sólo en el sector lácteo español, el consumo de agua en operaciones de limpieza se sitúa en torno a los 550 000 m<sup>3</sup> anuales.

El ahorro de agua en la industria no es únicamente una cuestión de conciencia ecológica, sino también una indicación recogida por la Constitución Española y en múltiples Directivas Europeas y desarrollada en diversas leyes redactadas por los poderes públicos nacionales. Es previsible que en un futuro cercano aumenten las restricciones y sanciones, así como los impuestos sobre el agua y el coste de la misma, como ha pasado en diversos países, en los que el precio del litro de agua es hasta diez veces superior al precio en España.

Es necesario, por tanto, buscar una solución técnica para la reducción del consumo de agua y de productos químicos, tales como detergentes y desinfectantes, pues afectan directamente a las características de los efluentes de la planta, marcando la viabilidad del vertido y la necesidad de tratamiento.

Históricamente, aunque por razones de índole económica, se han venido haciendo intentos para reducir los consumos, inicialmente mediante procesos de sedimentación, flotación y centrifugación (Jung, 1996). Estos se han revelado muy ineficaces en comparación con las tecnologías de membranas, que permiten realizar operaciones de separación con rendimientos elevados, consumos energéticos moderados y necesidades de espacio reducidas.

En la actualidad, ya se han realizado estudios con membranas para la recuperación de agentes de limpieza de las instalaciones CIP. No obstante, estos estudios están centrados en la recuperación de álcalis y de ácidos y no se aplican a la recuperación de detergentes de fase única. En concreto, se ha utilizado la microfiltración, la ultrafiltración y también la nanofiltración (Henck, 1993; Räsänen, 2002). La microfiltración y la ultrafiltración han mostrado ser insuficientes si se quiere un elevado grado de renovación de las soluciones alcalinas a reciclar. Sin embargo, existe una clara ventaja de utilizar la nanofiltración frente a las otras técnicas de separación citadas anteriormente que es el mayor grado de regeneración conseguido de las disoluciones de limpieza (Dresch, 1998).

De hecho, la empresa israelí Membrane Products Kiryat Weizmann Ltd. comercializa el proceso ALKASAVE (Número de registro: US 2037775), basado en una membrana de nanofiltración polimérica para la recuperación de sosa y de ácidos. La diferencia con el trabajo aquí realizado se centra en la mayor complejidad que existe en la recuperación de un detergente de fase única, frente a una disolución de sosa o de ácido, tal como se propone en el proceso ALKASAVE.

Los detergentes de fase única permiten un ahorro importante de agua, al eliminar aclarados intermedios entre las diferentes etapas de limpieza además de un ahorro considerable de tiempo. Y, aunque todavía no han logrado consolidarse en las industrias lácteas, ya han sido recogidos por la Unión Europea como una técnica emergente en su catálogo de mejores técnicas disponibles (MTD's) para la industria láctea (Ainia, 2005).

Por ello, se ha centrado el estudio en la recuperación de este tipo de detergentes sobre los que, además, no existen trabajos al respecto, en lugar de los productos clásicos.

Así pues, el objetivo con el que se afronta este proyecto es ofrecer una solución al problema de los elevados consumos de agua y de detergentes y también a los elevados costes de vertido. Lógicamente, dicha solución debe ser viable técnica y económicamente.

La composición media de las aguas residuales de la industria láctea se debe, esencialmente, a la evacuación de disoluciones que provienen de los sistemas CIP de limpieza. Hasta el 40 % y, en algunos casos, hasta el 97% del volumen de aguas residuales procede de este origen. Los valores del intervalo de pH encontrados para esta agua (comprendidos entre 2 y 12) son también un reflejo de la utilización de detergentes ácidos y alcalinos en las instalaciones a limpiar.

### *1.1.2. Características de los efluentes de las industrias lácteas*

Es interesante recalcar que los efluentes de las industrias lácteas poseen un elevado contenido en sólidos lácteos. Teniendo en cuenta que las técnicas con membranas obtienen un concentrado de las corrientes tratadas, se evaluó su recuperación para utilizarlas en otros usos potenciales como, por ejemplo, en alimentación animal.

Anteriormente, ya se habían realizado diversos estudios acerca del elevado contenido en sólidos lácteos de dichos efluentes. De hecho, ya se conocía que las aguas residuales de las industrias lácteas poseen un contenido medio de materia en suspensión (MES) significativo, del orden de 300 a 700 mg/L. Por otra parte, tienen un potencial contaminante elevado, con un valor de la demanda química de oxígeno (DQO) media comprendida entre 1000 y 3000 mg O<sub>2</sub>/L y un valor de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) media comprendido entre 500 y 1700 mg O<sub>2</sub>/L, aunque existen casos en los cuales la DBO<sub>5</sub> puede tomar valores superiores a 20 000 mg O<sub>2</sub>/L, por ejemplo, en instalaciones de fabricación de queso de pasta dura, en los cuales las pérdidas de lactosuero son importantes (Henck, 1993). Otros parámetros de interés son el contenido de nitrógeno de este agua (50 a 80 mg/L), de fósforo (30 a 100 mg/L), de materia grasa

(100 a 300 mg/L) y un intervalo de pH comprendido entre 2 y 12. La Tabla I indica los valores de la DBO<sub>5</sub> de algunos productos lácteos (Henck, 1993).

**Tabla I. Valores de la DBO<sub>5</sub> de algunos productos lácteos representativos**

Producto industrial o proceso	DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)
Aguas residuales	500 a 1700
Recepción de leche	260
Refrigeración de leche	200
Lavado de tanques	250
Pasterización y almacenamiento	290
Embotellado	110
Taller de queso	890
Taller de mantequilla	460
Nata	1200
Leche condensada	1400
Leche en polvo	750
Lactosuero, 0.05% materia grasa	40 000
Leche desnatada, 0.05% materia grasa	70 000
Leche entera, 4% materia grasa	120 000
Nata, 40% materia grasa	400 000
Lactosuero concentrado, 60% materia seca	400 000

Los sólidos totales contenidos en las aguas residuales equivalen a una pérdida de productos lácteos comprendida entre 1 y 3 % (Int. Dairy Fed., 1993) y provocan unas pérdidas financieras del orden de 3 a 12 % (Pankakoski, 1994). En Asturias, una pérdida media del 2 % de producto representa, si se estima una producción láctea de 800 millones de L/año, una pérdida de 2 000 t de sólidos totales/año. Se trata entonces de una elevada cantidad de residuos sólidos los cuales corresponden a 0.76 kg de materia grasa, 0.66 kg de proteínas, 0.92 kg de lactosa, cifras todas ellas por cada m<sup>3</sup> de leche tratada. La carga contaminante de estos residuos sólidos corresponde a 2.2 kg de DBO<sub>5</sub> por m<sup>3</sup> de leche tratada. Si se tiene en cuenta que 1 equivalente habitante día es de 54 g de DBO<sub>5</sub>, 1 m<sup>3</sup> de los efluentes de la industria láctea equivale, en contaminación, a la producida por 41 equivalentes habitante día. De ahí el interés de desarrollar proyectos

que aborden soluciones nuevas a la depuración de este tipo de efluentes, los cuales, por otra parte, no presentan toxicidad.

## ***1.2. Descripción del funcionamiento de una instalación CIP***

En la industria láctea, la limpieza de equipos se efectúa, generalmente, por medio de instalaciones CIP, las cuales permiten alcanzar altos estándares higiénicos, equivalentes a los logrados mediante el desmantelamiento y limpieza manual de tuberías y de otros componentes de la instalación. Además, al eliminar el factor humano, se puede controlar mejor el uso de productos químicos peligrosos ganando, por lo tanto, en seguridad y realizando un uso más económico de dichos productos.

Estos sistemas CIP pueden funcionar de una de las tres formas que se indican a continuación:

- ✓ *Uso único.* Es el más sencillo, se tiene una CIP por cada equipo y la disolución de limpieza se vierte después de una utilización.
- ✓ *Reutilización.* La CIP se centraliza para utilizarla con varios equipos y la misma disolución de limpieza se utiliza en varios ciclos y se vierte cuando su concentración en materia orgánica es muy elevado.
- ✓ *Uso múltiple,* el cual combina las ventajas de los dos precedentes ya que los detergentes se distribuyen desde una instalación central a varias unidades pequeñas en las cuales se ajusta su concentración y fuerza iónica de acuerdo con el equipo a limpiar. La disolución retorna entonces a la instalación central desde donde es recirculada al proceso hasta que su concentración en materia orgánica sea tan elevada que necesite su vertido.

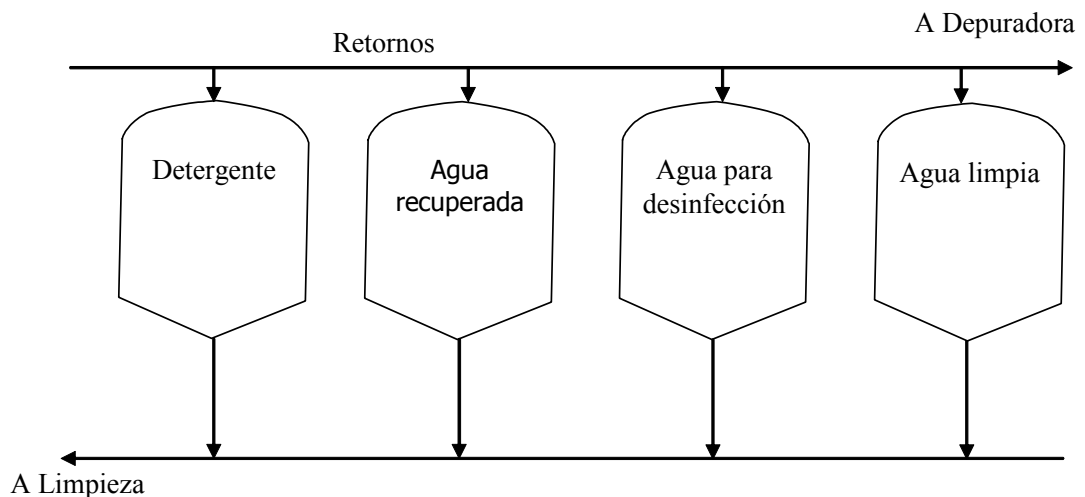
La frecuencia de evacuación, en los dos últimos tipos de operación, la cual puede ser regular o irregular, depende de los materiales a limpiar y de la contaminación que se alcanza. En las aguas residuales procedentes de la limpieza CIP, la concentración de sólidos varía entre 1 y 50 g/L. Por ejemplo, las aguas residuales de una limpieza CIP alcalina tienen la composición media siguiente: 18.7 a 23.5 g/L de NaOH; 65 a 150 NTU de turbidez y 315 a 1300 mg O<sub>2</sub>/L de DQO. (Condat-Ouillon, 1995).

Por tanto, los sistemas de limpieza CIP utilizados en las instalaciones de producción operan mediante la circulación de las disoluciones de limpieza que se hayan estimado adecuadas, en circuito cerrado. Dicha limpieza automática en circuito cerrado exige las siguientes condiciones:

1. Deben instalarse válvulas que impidan la mezcla del producto con la disolución detergente o con el agua de los aclarados.
2. El diseño y construcción de la instalación debe ser tal que todas sus partes establezcan contacto con la disolución de limpieza.
3. Todas las partes que sean objeto de limpieza deben estar construidas de materiales resistentes a la corrosión.

La organización del sistema de limpieza dependerá de la complejidad de la fábrica. Pero, en esencia, se prepara la disolución de limpieza en un tanque de almacenamiento, desde donde se impulsa a través del sistema. En condiciones normales de operación, este depósito y las conducciones a través de las que se impulsan las disoluciones de limpieza, deben estar aisladas, para evitar la fuga de las disoluciones de productos químicos y su contacto con las corrientes de alimento, es decir, se deben evitar contaminaciones cruzadas.

La Figura 1 muestra como sería el esquema de un sistema CIP de limpieza para una instalación de fase única:



**Figura 1. Esquema de una instalación CIP de fase única**

Como se observa en la Figura 1, una instalación CIP de fase única consta normalmente de cuatro tanques cuya función es la siguiente:

- ✓ **Tanque de detergente.** Este tanque contiene el detergente o la disolución de limpieza propiamente dicha, ya diluida a la concentración necesaria para la limpieza. El detergente utilizado en las etapas de limpieza es siempre recirculado.
- ✓ **Tanque de agua recuperada.** A este tanque se recircula tanto el agua del primer aclarado con agua limpia como el detergente ya agotado que no es devuelto al tanque de detergente por no cumplir con los requisitos mínimos.
- ✓ **Tanque de agua de desinfección.** Un ciclo de limpieza finaliza, como se comentará a continuación, con una desinfección química (con un desinfectante) o térmica (con agua caliente). Por tanto, el agua caliente o la mezcla con de agua y desinfectante para llevar a cabo esa etapa son almacenados en este tanque.
- ✓ **Tanque de agua limpia.** En este tanque es un tanque pulmón con agua fresca para realizar el primer aclarado.

La disposición de estos tanques en una CIP real se muestra, a modo ilustrativo, en la Figura 2:





**Figura 2. Fotografías de una instalación CIP real en una industria láctea. CAPSA (Granda, Siero, Asturias)**

En una operación real, al término del funcionamiento del sistema de producción se aíslan totalmente los tanques de almacenamiento de materia prima y de producto acabado. A continuación, se drena el sistema y se hace un primer aclarado con agua fría. Se recomienda este enjuagado inicial, porque permite reducir la cantidad de detergente a usar para eliminar la suciedad residual. Posteriormente, se hacen pasar sucesivamente a través del sistema un detergente adecuado, agua para aclarado, un desinfectante o agua

para desinfección térmica y, de nuevo, agua fría. Por consiguiente, un ciclo de limpieza completo constaría de las siguientes etapas:

- **Agua recuperada** (procedente del ciclo de aclarado anterior). Esta agua se vierte posteriormente al desagüe para su tratamiento en la depuradora.
- **Breve aclarado con agua limpia**. Este aclarado es opcional y se hace para evitar mezclar el detergente con las colas de agua recuperada (de peor calidad y contaminadas con sólidos lácteos y sales). El agua utilizada en esta etapa se vierte en el tanque de agua recuperada hasta su llenado.
- **Detergente de fase única**. Este detergente se mantiene en el tanque a una temperatura siempre superior a 60 °C y, en el caso, de que al salir del tanque se encontrase a una temperatura inferior a 80 °C, se calentaría con vapor de forma que la temperatura en el retorno sea siempre superior a 75 °C. Una vez alcanzada la temperatura y la conductividad de consigna en el retorno, el autómata pone en funcionamiento el cronómetro, el cual controla el tiempo que debe durar esta etapa de limpieza. Este tiempo es variable en función del equipo que se esté limpiando. En caso de no cumplirse las especificaciones de temperatura y conductividad, el cronómetro se detiene. Por ejemplo, para el caso del Deptal EVP y la planta de yogur que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias), si la conductividad es inferior a 15 mS/cm en el retorno, el cronómetro que calcula el tiempo de limpieza se detiene, no contabilizándose ese tiempo. Una vez que la conductividad sea de nuevo superior a 15 mS/cm el cronómetro se pone en marcha hasta que se acabe el tiempo programado para el ciclo de limpieza (siempre y cuando la conductividad no vuelva a descender por debajo del valor umbral).

El detergente se recircula al tanque siempre y cuando cumpla con los parámetros establecidos (conductividad, pH, concentración,...). Por sencillez se escoge, normalmente, la conductividad como variable de control. Así, en el caso de la instalación de Granda, si la conductividad es inferior a 12 mS/cm o la temperatura inferior a 60 °C en el retorno, dicha corriente no se recircula al tanque de detergente “no agotado”, sino que se

envía al tanque de agua recuperada (siempre y cuando no estuviese lleno, situación en la que lógicamente se enviaría al desagüe)

- A continuación, se realiza un **aclarado con agua limpia** que también se recirculará al tanque de agua recuperada hasta su llenado.
- Finalmente, se realiza la **desinfección de la instalación** con agua caliente o algún desinfectante (en caso de que se utilizase un desinfectante químico habría que volver a aclarar). Esta agua suele recircularse al mismo tanque a no ser que se observe un aumento de su conductividad.

Todos los tanques se rellenan en función de su nivel y, en el caso del tanque que contiene el detergente, se añadirá más detergente cuando éste se encuentre por debajo de una conductividad dada.

Las tuberías se limpian por medio de un flujo turbulento de la disolución apropiada, pero para las partes de la instalación de gran volumen, cuyo llenado resultaría caro, estos sistemas están equipados con cabezas aspersoras. Estas cabezas aspersoras pueden ser fijas o rotatorias y están diseñadas de modo que la aspersión alcance toda la superficie interna.

A la hora de diseñar el sistema de limpieza es necesario tener en cuenta los factores que condicionan la eficacia de esta operación. La temperatura, la composición y la concentración de las disoluciones de detergente afectarán a la velocidad de reacción entre el detergente y la suciedad. Por otro lado, el tiempo de contacto entre dichas disoluciones de detergente y las superficies sucias, así como el grado de turbulencia promovido, modificarán la eficacia del proceso mecánico de limpieza. Lógicamente el espesor y naturaleza de la capa de suciedad determinarán también, la eficacia de la operación.

En cuanto a la calidad del agua empleada, se tiene que vigilar que el agua sea bacteriológicamente aceptable y que su contenido mineral no sea grande, ya que, entonces, sería necesario añadir sustancias que ablandasen dicho agua con el fin de evitar que se formen precipitados sobre las superficies de las tuberías y demás elementos que constituyen la instalación. En cualquier caso, será necesario controlar otros factores fisicoquímicos del agua y del detergente como la dureza, el pH, la

temperatura, la tendencia a la corrosión, la estabilidad, etc. y de índole técnico-económica como los consumos, el método de aplicación y el precio. En la Tabla II se ofrecen recomendaciones e intervalos óptimos en relación con algunas características del agua.

**Tabla II. Características químicas y bacteriológicas deseables en el agua de limpieza**

Parámetros Químicos		Parámetros Bacteriológicos
➤ Dureza total (CaCO <sub>3</sub> )	≤ 50 ppm	➤ El 95% de las muestras no deberían contener organismos coliformes o <i>E. coli</i> en 100 mL.
➤ Cloruros (NaCl)	≤ 50 ppm	➤ Ninguna muestra debe contener más de 10 organismos coliformes por cada 100 ml. ó 2 <i>E. coli</i> por 100 mL.
➤ Cloro (Cl <sub>2</sub> )	≤ 1 ppm	➤ Ninguna muestra debe contener más de 1 ó 2 <i>E. coli</i> por 100 ml si en total hay 3 o más coliformes por 100 mL.
➤ pH	6.5 – 7.5	➤ No deben ser detectables organismos coliformes en 100 mL de dos muestras consecutivas
➤ Hierro (Fe)	< 1 ppm	
➤ Manganeso (Mn)	< 0.5 ppm	
➤ Sólidos en suspensión (mg/L)	~ 0	

Los sistemas CIP, se pueden tener sistemas CIP pueden ser de circuitos múltiples o centralizados. Los **circuitos múltiples** permiten una gran flexibilidad de funcionamiento, ya que se puede disponer de cada circuito cuando se necesite y se pueden ajustar las condiciones de trabajo según la naturaleza de los residuos y el grado de suciedad. Será muy rentable aislar y automatizar los circuitos de gran volumen o que se ensucien mucho. En este caso, es posible diseñar sistemas mixtos utilizando los llamados circuitos homogéneos, es decir, que comprenden elementos cuyas exigencias de lavado son compatibles. Los **sistemas centralizados**, requieren más espacio y una atención adicional durante el proceso. Además, les falta flexibilidad ya que se debe usar para todos los equipos una sola combinación de temperatura y concentración.

Como se ha adelantado al describir las etapas de un ciclo de limpieza, el control de la concentración de las disoluciones de limpieza se realiza a través de la medida de las fluctuaciones de una determinada propiedad física en dicha disolución. Normalmente el seguimiento se hace en función de la conductividad de la disolución.

Por último, hay que destacar que, debido a la multitud de variables que influyen sobre la operación de limpieza es difícil ajustar el funcionamiento de una CIP y, a menudo, requiere consumos elevados de tiempo, agua y energía. Incluso utilizando el mismo detergente o disolución de limpieza, dos instalaciones CIP pueden requerir distintos tiempos, temperaturas y concentraciones de limpieza.

### ***1.3. Redes de limpieza. Consumo de productos químicos***

De acuerdo con información bibliográfica (Int. Dairy Fed., 1993; Henck, 1993), refrendada por información proveniente de la Industria Láctea, el consumo de productos químicos en una industria láctea moderna varía dentro de los intervalos siguientes:

Álcalis, NaOH principalmente:	0.3-2.4 kg/t de leche tratada.
Ácidos, HNO <sub>3</sub> principalmente:	0.1-0.7 kg/t de leche tratada.
Desinfectantes:	0.001-0.7 kg/t de leche tratada.

Estos consumos implican un coste muy elevado de tratamiento de los efluentes.

No obstante, si se utiliza un detergente de fase única, estos consumos pueden verse reducidos notablemente, como se muestra en la Tabla XII.

### ***1.4. Formulación de detergentes***

La calidad de la leche y de los productos lácteos ha de cuidarse desde las primeras etapas del proceso productivo, incluida la granja. Uno de los aspectos más importantes es el control de la calidad microbiológica. Existen cientos de tipos de bacterias en el medio que nos rodea algunas de ellas son patógenas y, en condiciones ideales, pueden duplicar su número en menos de veinte minutos. La leche y otros productos lácteos constituyen una fuente de nutrientes, un medio de cultivo excepcional.

El crecimiento bacteriano incontrolado rebaja la calidad de la leche de varias maneras: produciendo sabores desagradables (rancio, amargo...), desprendiendo enzimas líticos que destruyen ciertos componentes, cuajando la leche y, finalmente, poniendo en peligro la salud del consumidor.

Para evitar la aparición de bacterias en las instalaciones industriales se han de eliminar los restos lácteos de las superficies de los equipos mediante una limpieza y desinfección con determinados productos químicos en función del tipo de suciedad.

Típicamente la suciedad se clasifica en: **orgánica**, cuya limpieza puede ser compleja si llega a secarse sobre la superficie; e **inorgánica**, que no suele ser visible hasta que ha alcanzado determinados niveles de acumulación.

En lo referente a la producción de leche y fabricación de yogures conviene destacar la suciedad causada por los compuestos señalados en la Tabla III.

**Tabla III. Características de la suciedad en plantas de producción de yogur**

Compuestos a eliminar	Facilidad de eliminación		Comentarios
	Sin calentamiento	Con calentamiento	
Lactosa	Buena	Dificultada por la caramelización	No es habitual en los tratamientos térmicos del yogur.
Materia grasa	Buena con surfactantes	Dificultada por polimerización	No importante en el caso de yogures <i>light</i> .
<b>Lácteos</b>			
Proteínas	Mala con agua, mejora con productos alcalinos	Dificultada por la desnaturalización	La desnaturalización ocurre en calentamientos prolongados
Sales minerales	Razonablemente buena	Dificultada por la precipitación	En calentamientos prolongados puede ocurrir precipitación
<b>Aditivos</b>			
Edulcorantes	Buena	Dificultada por la caramelización	Con lactosa hidrolizada, $T \approx 90^{\circ}\text{C}$ , $t > 45$ minutos
Fruta	Buena	Dificultada por la caramelización	La caramelización ocurre al pasteurizar la base de fruta antes de añadirla al yogur.

El proceso de limpieza requiere detergentes especiales, cuyas funciones básicas son:

- ✓ Establecer un contacto íntimo con la suciedad, lo que implica buenas propiedades de mojado y de penetración.
- ✓ Eliminar la suciedad, por ejemplo mediante emulsión de la materia grasa, proteólisis (ruptura de proteínas en péptidos y aminoácidos) y disolución de las sales minerales.
- ✓ Deflocular y dispersar la suciedad no disuelta.
- ✓ Evitar el depósito posterior de suciedad y asegurar un buen aclarado.

Son deseables, también, otras propiedades: no corrosivos, inodoros e insípidos, no tóxicos ni irritantes, biodegradables en la medida de lo posible, baratos y de fácil manejo.

Cada tipo de compuesto responde mejor a detergentes con unas características concretas. Así, mientras la lactosa, los edulcorantes, colorantes y saborizantes se eliminan bien con agua, las proteínas responden mejor a un medio alcalino; las sales minerales a uno ácido y la materia grasa sólo se elimina con agentes surfactantes.

Típicamente la limpieza se realiza en dos etapas y los detergentes se formulan en la propia industria: uno alcalino y uno ácido, normalmente disoluciones de concentración inferior al 2% de NaOH y HNO<sub>3</sub> respectivamente, con aclarado intermedio empleando agua.

Actualmente existe una amplia variedad de detergentes con analíticas complejas y aplicaciones específicas, proporcionados por distintas casas comerciales los cuales buscan simplificar las etapas de limpieza. Existen preparaciones especiales dependiendo del tipo de instalación a limpiar.

En la Tabla IV, se muestran los componentes más habituales de los detergentes industriales:

**Tabla IV. Componentes habituales de los detergentes industriales**

Tipo	Compuestos	Comentarios
Bases inorgánicas	Hidróxido sódico Hidróxido potásico Ortosilicato sódico Metasilicato sódico Carbonato sódico	Pueden afectar a la alcalinidad, acción tampón y capacidad de lavado. Orden decreciente de capacidad corrosiva.
Ácidos inorgánicos	Ácidos nítrico, sulfámico y fosfórico, sulfúrico clorhídrico,	Normalmente se usan para eliminar ensuciamientos resistentes, por ejemplo en plantas UHT.
Ácidos orgánicos	Ácidos hidroxiacético, glucónico y cítrico	Son especies corrosivas, por lo que hay que manejarlas con cuidado e incorporar al detergente inhibidores de la corrosión.
Surfactantes aniónicos	Alquilarilsulfonato de sodio Alquilsulfato de sodio Alquiletersulfato de sodio	La clasificación se realiza en función de su disociación en agua. Algunos de estos compuestos también se



Surfactantes no iónicos	Compuestos de polietileno	emplean como emulsionantes.
Surfactantes catiónicos	Aminas cuaternarias	Los surfactantes disminuyen la tensión superficial y aumentan la superficie interfacial entre el líquido y la suciedad.
Surfactantes anfóteros	Ácidos alquilaminocarboxílicos	
Agentes secuestrantes y complejantes	Polifosfatos sódicos	Evitan la precipitación de las sales del agua y la reprecipitación del ión calcio. Son estables térmicamente.
	Ácido etilendiamintetracético (EDTA) y sus sales Ácido glucónico y sus sales Ácido nitrotriácético (NTA)	La acción bactericida del EDTA se debe a que secuestra metales traza de las membranas celulares. La acción complejante en disolución alcalina del ácido glucónico es mayor que la del EDTA.
Desinfectantes	Ortofosfato trisódico clorado Hipoclorito sódico Bromuro de metiltrioctilamonio Cloruro de benzalconio Iodóforos Ácido peracético Peróxido de hidrógeno	Su inclusión proporciona al detergente no sólo propiedades de limpieza sino también esterilizantes.
	Inhibidores - sulfito sódico - silicato sódico	Minimizan la corrosión de los metales.
Miscelánea	Antiespumantes, siliconas, etc.	Evitan la formación de espumas debidas al bombeo o a la saponificación de la materia grasa con los hidróxidos.
	Agentes de suspensión	La carboximetilcelulosa o el almidón mantienen en suspensión la materia no disuelta.
	Fosfatos: - ortofosfatos - polifosfatos	Algunos polifosfatos se hidrolizan a ortofosfato en disolución acuosa a temperatura elevada, pero este efecto disminuye en presencia de álcalis.
	Ablandadores del agua	Para evitar el <i>scaling</i> , sobre todo en el lavado final.

Puesto que los fabricantes no suelen proporcionar las formulaciones completas de sus detergentes conviene hacer algunas consideraciones a la hora de decantarse por un producto u otro.

En todos los ciclos de limpieza que van a tener lugar en la planta se emplea agua potable y su calidad resulta decisiva: en particular la dureza – tanto la temporal, dada por un contenido de carbonatos y bicarbonatos de calcio y de magnesio, como la permanente, originada por sulfatos y cloruros –, puesto que los detergentes se formulan en base a ella y una concentración anormalmente elevada de sales inorgánicas puede reducir la eficacia del mismo.

En resumen, para realizar la limpieza de una instalación de la industria láctea se pueden emplear un tratamiento alcalino y uno ácido (de NaOH y HNO<sub>3</sub>, al 2% aproximadamente); o bien optar por un **detergente de fase única** que se adapte a las características y necesidades de la planta, para lo cual se seguirán las recomendaciones del fabricante aunque, en general, el detergente será alcalino y contendrá agentes surfactantes, desinfectantes y antiespumantes.

### ***1.5. Implicaciones económicas y medioambientales***

La recuperación de agua y de disoluciones de limpieza por membranas tiene un elevado interés en la Industria Alimentaria y, más concretamente, en la Industria Láctea, debido a las múltiples ventajas que proporciona:

#### **✓ Económicas**

El valor de la sosa, los ácidos y los detergentes utilizados constituyen un coste elevado del total del proceso, debido a la alta relación de sosa / leche producida. Al ser disoluciones muy alcalinas o muy ácidas, su coste de depuración también es elevado.

El agua es cada vez un recurso más escaso y, por consiguiente, más caro, de ahí la necesidad de maximizar su aprovechamiento.

#### **✓ Medioambientales**

Además de la elevada alcalinidad o acidez de las disoluciones de limpieza, su alto contenido en iones sodio las hace perjudiciales para el medio ambiente debido al riesgo de adsorción de este ión en los suelos o, simplemente, al riesgo de alteración de los equilibrios físico-químicos de la naturaleza, el cual es difícilmente eliminable por los tratamientos biológicos tradicionales.

En cuanto a las aguas residuales de las industrias lácteas, éstas tienen una elevada DQO, lo cual produce la eutrofización en el medioambiente. De ahí los beneficios de su reutilización.

#### **✓ Proceso productivo**

Es posible mejorar la productividad al disponer de sosa y de ácidos de buena calidad para su reutilización continuada en las operaciones de limpieza, además de evitar la formación de espumas y de bacterias termófilas gracias a su eliminación por las membranas.

## **2. OBJETIVOS, PROCEDIMIENTOS, MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS**



## **2.1. Objetivos**

De acuerdo con las premisas expuestas, los objetivos del Proyecto que ocupa esta Tesis Doctoral son los siguientes:

### *2.1.1. Objetivos globales*

- Recuperación de un detergente comercial de fase única utilizado en las operaciones CIP de limpieza de la industria láctea
- Estudio de la viabilidad de aprovechamiento de la corriente del concentrado rechazada por las membranas

### *2.1.2. Objetivos parciales*

- Revisión y optimización de la gestión de los protocolos de limpieza CIP
- Análisis teórico de la operación de limpieza: Tensión superficial de productos.
- Selección de la membrana y de la geometría del módulo que se adapten mejor a este tipo de efluentes (inicialmente se elegirá una membrana espiral).
- Diseño de un prototipo a escala industrial.
- Evaluación económica del proceso.

El desarrollo se ha orientado teniendo en cuenta en todo momento la viabilidad económica y técnica de una instalación con membranas adecuada para regenerar un detergente de fase única.

## **2.2. Materiales y métodos**

### *2.2.1. Materias primas*

#### 2.2.1.1. Detergentes y soluciones alcalinas

En la investigación correspondiente a esta Tesis Doctoral no se han utilizado solamente disoluciones artificiales preparadas en el laboratorio, sino que se han empleado mayoritariamente corrientes reales provenientes de los retornos de la CIP de la planta de yogur que la empresa Corporación Alimentaria Peñasanta posee en sus instalaciones de Granda (Siero, Asturias)

En dicha instalación se está usando actualmente un detergente alcalino fuertemente complejante de fase única (Deptal EVP) comercializado por la firma Hypred<sup>®</sup> (Dinard, Francia).

Este detergente está siendo utilizado en dicha planta a una concentración del 2.1 % m/V y está formulado con una base de hidróxido de sodio y de potasio a la que se le han añadido sustancias tensioactivas, antiespumantes y complejantes (destacando el ácido etilendiamina tetracético, EDTA), los cuales le aportan una densidad de 1300 kg/m<sup>3</sup> y una masa molar media de 210 g/mol.

No obstante, se han comparado los resultados obtenidos con este detergente (Deptal EVP) con los de otros dos detergentes comerciales:

- ✓ Ultraclean II (Koch, EE.UU.)
- ✓ Ultrasil 10 (Henkel, Alemania)

#### 2.2.1.2. Concentrados de proteínas y otros sólidos lácteos

A pesar de que mayormente se han realizado los experimentos con disoluciones reales provenientes de la CIP de yogur anteriormente mencionada, con objeto de ahondar en la comprensión de los fenómenos involucrados en la limpieza se han utilizado diversos concentrados de proteínas y otros sólidos lácteos como agentes de ensuciamiento de instalaciones:

- ✓ Caseína al cuajo, **Lactalis** (Laval, Francia)
- ✓ Caseína PCN -fosfocaseinato nativo-, **INRA** (Rennes, Francia)
- ✓ Leche ultrafiltrada en polvo Alaplex<sup>TM</sup>, **Fonterra** (Auckland, Nueva Zelanda)
- ✓ Lactosa, **Galeastur** (Asturias, España)
- ✓ Concentrado de sales lácticas Lactoval, **DMV** (Veghel, Holanda)
- ✓ Fosfato tricálcico, **Panreac Química** (Barcelona, España)
- ✓ Concentrado de proteínas PS90, **Armor Protéines**, (Saint Brice en Cogles, Francia)

### 2.2.1.3. Parámetros físico-químicos del detergente Deptal EVP

- *Conductividad y pH*

Aunque su concentración en sosa y potasa se puede calcular por valoración, se utiliza como método rápido de determinación de su potencial de limpieza la conductividad, a pesar de que la concentración de sales puede provocar interferencias en el valor medido. De todas formas, el sistema funciona de forma adecuada si no se sobrecarga la disolución de sales conductoras y, por supuesto, si los electrodos se mantienen limpios lo cual no suele ser un problema cuando se determina la conductividad en disoluciones de limpieza. Asimismo, la mayoría de los conductímetros disponen de compensación automática de la temperatura, lo que permite tener valores de la conductividad independientes de la temperatura. Además, a diferencia de las medidas realizadas por valoración, es posible monitorizar los datos obtenidos. De hecho, se ha obtenido una correlación entre la conductividad y la concentración del detergente a una temperatura de referencia (25°C). Los resultados se muestran en la Tabla V:



**Tabla V. Valores de pH y de conductividad frente a la concentración del detergente Deptal EVP**

<b>Deptal EVP</b>		
<b>Concentración (% m/V)</b>	<b>pH</b>	<b>Conductividad (mS/cm)</b>
1,0%	12,1	9,3
1,5%	12,3	12,9
3,0%	12,6	22,6
7,5%	13,0	52,8
10,0%	13,2	65,2

A partir de los datos mostrados en la Tabla V, se puede obtener la mencionada correlación:

$$\text{Concentración (\% m/V)} = 0.015 \text{ Conductividad (mS/cm)} \quad [1]$$

El pH es otro parámetro que se podría utilizar para la medida de la concentración del detergente (o, más concretamente en sosa y potasa). No obstante, las ligeras oscilaciones del mismo frente a la concentración del detergente Deptal EVP o de sosa no lo hacen aconsejable como medida de la concentración del detergente (Tablas V y VI). Además los electrodos de medida de pH suelen ser muy sensibles a los cambios de temperatura.

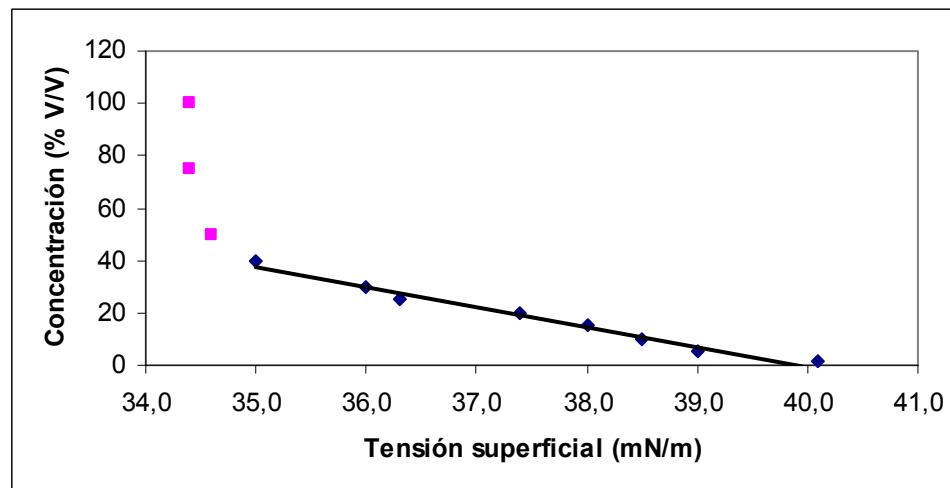
Un factor a destacar es la diferencia que existe en pH y, principalmente, en conductividad entre las disoluciones de detergentes de fase única y las clásicas formuladas con sosa. Según se desprende de la Tabla VI, a una concentración del 3 % en sosa, la conductividad es casi cuatro veces superior. Esto implica que se necesita una mayor cantidad de producto para la reconcentración de las disoluciones de limpieza.

**Tabla VI. Valores de pH y de conductividad frente a la concentración de sosa**

Sosa		
Concentración (% m/V)	pH	Conductividad (mS/cm)
1,0	12,9	42,8
1,5	13,0	53,2
2,0	13,1	63,5
2,5	13,1	74,8
3,0	13,1	80,4

- *Tensión superficial del detergente Deptal EVP*

La Figura 3 muestra la variación de la tensión superficial del detergente Deptal EVP frente a la concentración, en condiciones estándar de laboratorio (T = 25 °C, P = 1 atm).



**Figura 3. Variación de la tensión superficial frente a la concentración**

Se puede observar un comportamiento lineal hasta un determinado punto, en concreto, hasta una concentración del 40 % y una tensión superficial de 35 mN/m. Este punto se conoce como **concentración micelar crítica (CMC)**.

A partir de esta concentración, los agentes tensioactivos se agregan, dando lugar a micelas o partículas de tamaño coloidal, con diámetro equivalente en los límites de 30-100 Å, o sea de dimensiones coloidales, por eso se los denomina **coloides de asociación**. La CMC puede variar con la temperatura. En general, la temperatura aumenta la solubilidad de los tensioactivos.

En la disolución las micelas de agentes tensioactivos están en equilibrio con moléculas de tensioactivo aisladas –monómeros-. El **número de agregación (n)** es el número de moléculas de tensioactivo (monómero) presentes en una micela.

Los tensioactivos iónicos se disocian en solución acuosa y forman micelas iónicas, cuyas cabezas hidrofílicas (orientadas al agua) poseen una carga neta negativa o positiva.

### *2.2.2. Selección de la alternativa. Nanofiltración. Fundamentos.*

Como se ha descrito en el apartado 1.4, los detergentes usados en las CIP's de la industria láctea se componen, principalmente, de hidróxidos, surfactantes, complejantes, antiespumantes y desinfectantes. A este amplio espectro habrá que sumar, tras su agotamiento, péptidos, sacáridos, ácidos grasos saponificados, sales minerales, vitaminas y microorganismos.

Puesto que los parámetros de clasificación más importantes de las membranas son su NMWCO y su diámetro de poro, un estudio de la masas molares y tamaños de estas moléculas dará una idea inicial para la selección de la alternativa (ultra, micro o nanofiltración); teniendo en cuenta que se pretenden retener especies procedentes de productos lácteos, manteniendo la capacidad de limpieza y desinfección del detergente en el permeado.

Los componentes de los productos lácteos se pueden agrupar en proteínas, péptidos, azúcares, lípidos y oligoelementos.

La proteína más abundante es la caseína, formada por unos 200 residuos aminoacídicos, con una masa molar de 24 000 daltons. Además la leche presenta

un 20 % de otras proteínas como la lactoalbúmina, lactoglobulina, inmunoglobulina, lactoferrina y lactoperoxidasa.

Para valores de pH alejados del punto isoeléctrico de cada proteína, éstas aumentan su solubilidad porque adquieren carga y establecen puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Sin embargo, si la temperatura aumenta por encima de 40 °C y el pH se aleja demasiado del punto isoeléctrico pueden desnaturalizarse, perdiendo su estructura terciaria y cuaternaria (tridimensional) lo que, por lo general, orienta un mayor número de grupos hidrófobos hacia la superficie. Esto causa una disminución de la solubilidad y una acusada tendencia a la formación de agregados proteicos que en el caso de las proteínas de la leche, es particularmente importante para temperaturas comprendidas entre 70 y 80 °C.

En menor medida también se puede producir una hidrólisis alcalina de la proteína, que rompería la estructura primaria y secundaria de las mismas dando lugar a péptidos. En cualquier caso se formarían agregados, con lo que no existirá una fracción relevante de especies peptídicas aisladas por debajo de varios cientos de aminoácidos, con masas molares comprendidas entre los  $10^3$  y  $10^6$  daltons.

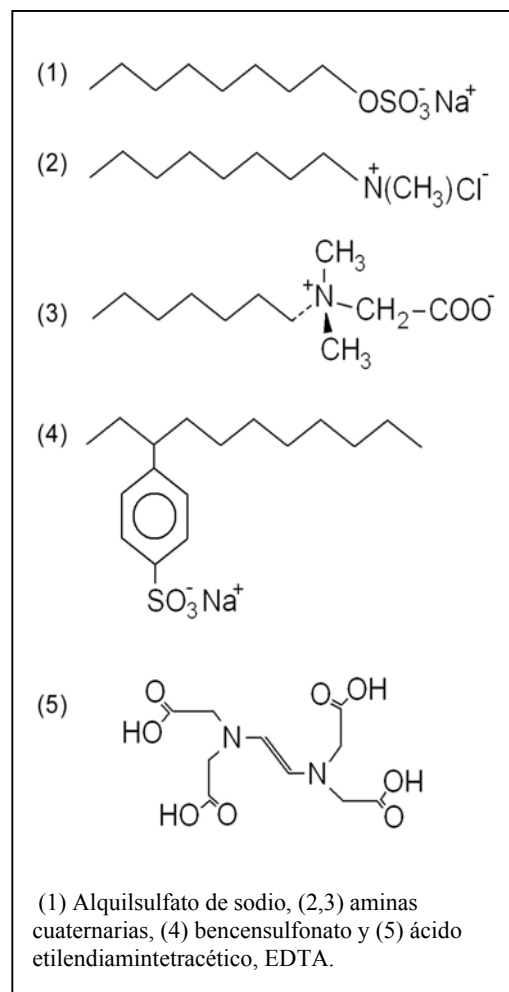
El azúcar más abundante es la lactosa (342 dalton), que se hidroliza en medio ácido, pero es resistente a la hidrólisis alcalina por lo que, en general, estarán presentes en el medio moléculas de lactosa. Hay que tener en cuenta que en la elaboración de preparados lácteos, como el yogur, se suelen añadir edulcorantes como la sacarosa (342 daltons) y el jarabe de glucosa/fructosa (180 daltons).

Con respecto a la materia grasa presente en la leche, alrededor del 90%, son triglicéridos de los ácidos esteárico, palmítico, mirístico, oleico..., con cadenas alifáticas comprendidas entre 14 y 20 carbonos, que presentan una insaturación (generalmente *-cis-*) o ninguna.

En presencia de sosa cáustica, los triglicéridos sufren una saponificación, originando glicerol y ésteres de sodio con masas molares superiores a 300 daltons.

Los oligoelementos más importantes son las vitaminas, entre las que destacan la A, D, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>... poseyendo todas ellas cadenas alifáticas más o menos largas y grupos aromáticos. Se hallan en una proporción muy pequeña (Madrid, 1996), por lo que no influirán en la decisión sobre el tipo de membrana a utilizar.

No se puede realizar un estudio exhaustivo de las especies procedentes del detergente debido a la amplia gama de formulaciones existentes en el mercado pero, a modo de ejemplo, se pueden considerar los solutos que se detallan en la Figura 4, además de hidróxido sódico y de hipoclorito sódico.



**Figura 4. Componentes más habituales de los detergentes**

Parece evidente que si se pretende eliminar sustancias como la lactosa; algunas especies del detergente, como los surfactantes y el EDTA (292 daltons) también podrían ser retenidas, disminuyendo la capacidad secuestrante del permeado o detergente recuperado. A pesar de que la principal acción limpiadora proviene del NaOH y no de estas moléculas más grandes, habrá que determinar experimentalmente la eficacia del detergente recuperado y la cantidad de detergente fresco a añadir para obtener unos resultados satisfactorios.

Conviene apuntar la existencia de un interesante estudio (Merin *et al.*, 2001) que demuestra que, al reutilizar disoluciones nanofiltradas de sosa cáustica, se produce una disminución de la tensión superficial que redunda en una mayor eliminación de DQO.

Los procesos con membranas típicos incluyen la ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF), electrodiálisis (ED) y pervaporación (PV).

Los procesos cuya fuerza impulsora es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (llamada presión a través de la membrana, en adelante PTM) –microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, y ósmosis inversa– se distinguen por los solutos que son capaces de retener. En la ósmosis inversa se retienen todos los solutos, pudiendo atravesar la membrana sólo el disolvente (por ejemplo agua). En la nanofiltración el diámetro de poro es del orden del nanómetro, impidiendo el paso de muchas moléculas orgánicas, como los azúcares. En ultrafiltración se retienen las sustancias mayores que 0.001-0.02  $\mu\text{m}$ , mientras que la microfiltración es útil para separar aquellas moléculas con tamaños comprendidos entre 0.10-5  $\mu\text{m}$ .

La masa molar de una sustancia no es el único parámetro que determina su tamaño pero, por cuestiones históricas, se caracterizan las membranas de ultra y de nanofiltración de acuerdo con las permeabilidades relativas de proteínas de distinta masa molar.

Con lo visto hasta el momento se deduce que se necesitará una membrana de nanofiltración con un rechazo aceptable de lactosa (y, por consiguiente, de péptidos y de materia grasa presentes), es decir con un NMWCO en torno a 300 daltons.

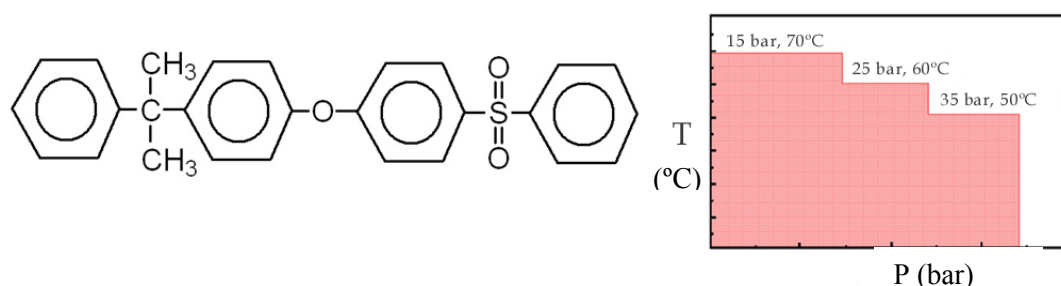
Para rebajar los efectos del ensuciamiento sobre la membrana se proponen una serie de prefiltros con un tamaño de poro mínimo de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, que eliminarán los sólidos en suspensión y posibles flóculos. Hay que tener en cuenta que la etapa de lavado alcalino suele arrastrar una gran cantidad de sólidos lácteos.

De la misma forma, esta filtración previa permite seleccionar un módulo de membrana de geometría espiral (con anchos de espaciador del orden de 0.75 mm), lo que aumenta la relación área-volumen y la turbulencia, al tiempo que disminuye, previsiblemente, tanto costes de inmovilizado (precio del módulo) como de operación (porque reduce el consumo energético).

En el mercado existen numerosos materiales de membrana: acetato de celulosa (CA), poliamida (PA), polisulfona (PS), fluoruro de polivinilo (PVDF), materiales compuestos, membranas inorgánicas, etc. con características y aplicaciones concretas (Ho, 1992).

En este caso se hace necesario contar con una membrana de nanofiltración de polisulfona ya que permite, al contrario que el acetato de celulosa y la poliamida, trabajar con disoluciones de pH comprendido entre 1 y 13. Además, se comercializa con umbrales de corte molecular de hasta 200 daltons, un tamaño demasiado pequeño para las membranas inorgánicas.

Entre los inconvenientes del uso de membranas de polisulfona está el hecho de que una exposición prolongada a concentraciones no muy elevadas de cloro pueden dañarla y afectar a su capacidad y que los límites máximos de presión y de temperatura son algo restringidos, puesto que tiende a compactarse. En la Figura 5 se esquematiza la estructura de la polisulfona y se ofrece una gráfica que relaciona los pares de temperatura y presión máximas soportadas por una membrana comercial de este material.



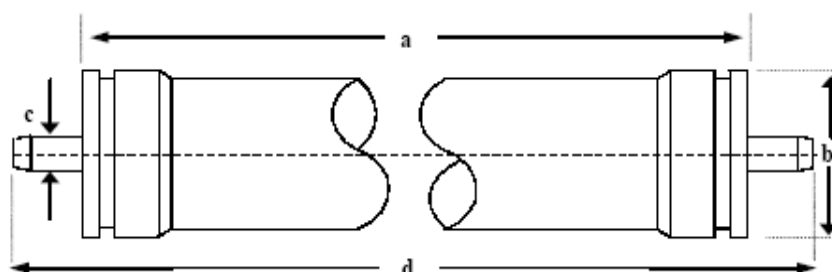
**Figura 5. Estructura de la polisulfona y límites de presión y de temperatura para una membrana comercial de este material**

Por todas estas razones en la experimentación se ha elegido una membrana espiral de nanofiltración de la marca KOCH (EE.UU.), concretamente la MPS-34 2540, cuyas características son:

**Tabla VII. Dimensiones de la membrana MPS34-2540, (Koch, EE.UU.)**

Membrana	Superficie (m <sup>2</sup> )	Rechazo a la glucosa (%)	Rechazo a la sacarosa (%)	Flujo del permeado (m <sup>3</sup> /día)	A (pulgadas)	B (pulgadas)	C (pulgadas)	D (pulgadas)
MPS34-2540	1.4	95	97	2	38	2.4	0.75	40

Los datos mostrados se refieren a unas condiciones de ensayo de 30 bar, 30 °C y con una disolución de glucosa al 3 % o de sacarosa al 3 %.



**Figura 6. Dimensiones de la membrana**

También fue utilizada una membrana espiral de 1000 Da de umbral de corte molecular (MPS-36 2540, Koch, EE.UU.), siendo el resto de características de esta membrana similares a la de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.):

**Tabla VIII. Dimensiones de la membrana MPS36-2540 (Koch, EE.UU.)**

Membrana	Superficie (m <sup>2</sup> )	Rechazo a la glucosa (%)	Rechazo a la sucrosa (%)	Flujo del permeado (m <sup>3</sup> /día)	A (pulgadas)	B (pulgadas)	C (pulgadas)	D (pulgadas)
MPS36-2540	1.4	30	50	6.7	38	2.4	0.75	40

Como en el caso de la membrana anterior, los datos mostrados se refieren también a unas condiciones de ensayo de 30 bar, 30 °C y una disolución de glucosa al 3 % o de sacarosa al 3 %.

No obstante, aunque las membranas de polímeros presentan ventajas, también se ha utilizado una cerámica en las etapas preliminares, simplemente para



comparar el comportamiento de ambas membranas. En concreto se utilizó una membrana KERASEP™ K01W Novasep (Francia) de 19 canales (también de nanofiltración). Las características de esta membrana son:

**Tabla IX. Dimensiones de la membrana KERASEP™ (Francia)**

Membrana	Superficie (m <sup>2</sup> )	Corte molecular (Da)	A (mm)	B (mm)
KERASEP™ K01W	0.245	1000	1178	25

### 2.2.3. Descripción de la planta piloto de nanofiltración

El equipo piloto utilizado fue instalado sobre una plataforma metálica de dimensiones 2 x 1.2 x 2 m, provista de cuatro ruedas y está integrado por dos circuitos independientes: CIRCUITO PRIMARIO (agua de calentamiento) y CIRCUITO SECUNDARIO (circuito de producto). Estos circuitos constan de los siguientes elementos:

#### ➤ CIRCUITO PRIMARIO

- ✓ Un tanque en acero inoxidable AISI 316 al cual van roscadas, en la parte inferior, dos resistencias de 3000 W cada una y lateralmente una sonda de temperatura.
- ✓ Una válvula servomotorizada
- ✓ Una bomba centrífuga de 0.37 kW para el bombeo del agua caliente proveniente del tanque.
- ✓ Una válvula de 1 pulgada de tamaño nominal, normalmente abierta y situada en el circuito de agua caliente.
- ✓ Dos válvulas de ½ pulgada de tamaño nominal, para entrada y salida a desagüe de agua de red.

- ✓ Una válvula de regulación de microcaudal
- ✓ Una válvula antirretorno.

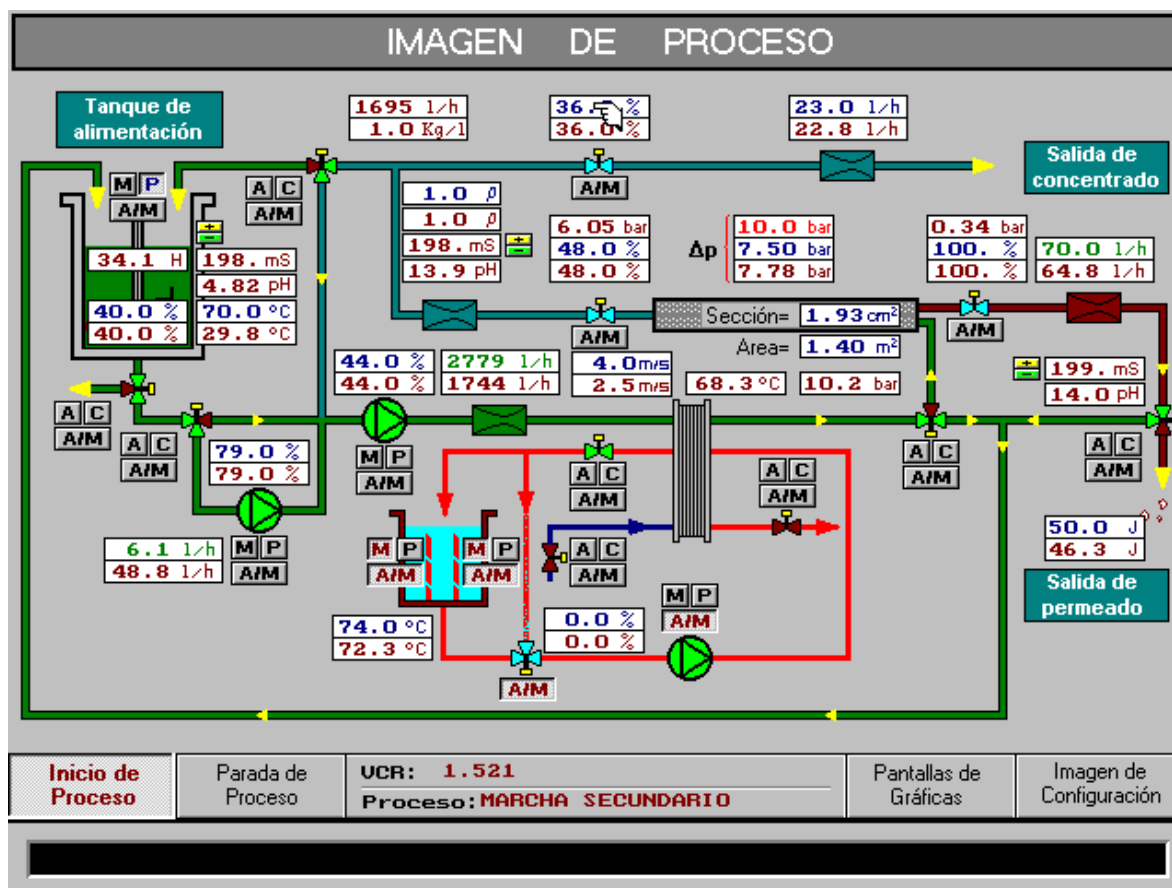
➤ CIRCUITO SECUNDARIO

- ✓ Tanque de alimentación de capacidad 150 litros, aproximadamente, provisto de una mirilla frontal para observar el aspecto de la alimentación. En la parte lateral y roscado al mismo hay una sonda de temperatura, una de conductividad, una de pH, un transductor de presión que mide el nivel del tanque y una salida para toma de muestras.
- ✓ Un agitador de 0.37 kW con velocidad de giro variable a través de un variador que permite alcanzar 400 rpm.
- ✓ Una bomba centrífuga de 1.7 kW, provista de variador, que impulsa la alimentación desde el tanque de alimentación hasta la bomba centrífuga multietapa (la cual necesita una presión mínima de 2 bar a la entrada)
- ✓ Una bomba centrífuga multietapa de 4.6 kW que da presión al sistema y, de igual forma, va provista de variador.
- ✓ Tres caudalímetros para medir flujos de alimentación, de concentrado y de permeado.
- ✓ Un cambiador de calor de placas para calentar la alimentación.
- ✓ Una sonda de temperatura situada a la salida del cambiador de calor.
- ✓ Tres transductores de presión situados uno a la entrada del módulo de nanofiltración, otro en la salida del concentrado y otro en el lado del permeado.

- ✓ Tres válvulas neumáticas de regulación: una para presurizar el concentrado, otra para presurizar y recoger permeado y otra para regular la recogida del concentrado.
- ✓ Un medidor de flujo másico y otro de densidad.
- ✓ Dos sondas de conductividad y dos de pH para las medidas de conductividad y acidez de concentrado y permeado en línea.
- ✓ Cinco válvulas neumáticas de tres vías.
- ✓ Un filtro tipo bolsa de 200  $\mu\text{m}$  para el pretratamiento de la alimentación.
- ✓ Tres filtros de profundidad de 100, 25 y 5 micras para el pretratamiento de la alimentación.
- ✓ Una bomba peristáltica de 0.4 kW para la impulsión de la alimentación a través de la etapa de prefiltración hasta el tanque de alimentación.
- ✓ Dos filtros de aire, uno para purga de la condensación y otro para retener partículas, aceites y metales. Se recuerda que las válvulas del circuito secundario son neumáticas.

La parte eléctrica y de control de proceso ha sido instalada sobre una superficie metálica anexa a la anterior, de dimensiones 0.8 x 0.8 x 1.2 m y montada también sobre un bastidor con ruedas.

Esta planta está automatizada, pudiéndose controlar desde un ordenador todos los parámetros del proceso. En la Figura 7 se muestra el esquema de la planta piloto tal y como puede verse en la pantalla del ordenador desde el que se ejecuta o maneja la aplicación.



**Figura 7. Esquema de la planta piloto de nanofiltración**

En la Figura 7 no está incluida la etapa de previa de prefiltración. La nomenclatura utilizada en la misma, se resume a continuación:

- A: Conmutador para *abrir* la válvula
- C: Conmutador para *cerrar* la válvula
- A/M: Conmutador que cambia entre *automático* y *manual*
- M: Conmutador que pone en *marcha* la bomba
- P: Conmutador para el *paro* de la bomba

Por otro lado, el código de colores utilizado para la presentación de los datos de temperatura, presión, caudal, etc. es el siguiente:

- Valores en rojo: Son los valores reales, medidos por la instrumentación pertinente.

- Valores en azul: Son valores de consigna, introducidos para el control automático del proceso
- Valores en verde: Calculados por el programa a partir de los valores de consigna

Y en la Figura 8 se muestra una fotografía de la instalación donde se pueden observar todos los elementos descritos anteriormente:



**Figura 8. Planta piloto de nanofiltración**

#### *2.2.4. Descripción de la planta piloto UHT: Ensayos de ensuciamiento/limpieza*

Para la determinación de la eficacia de limpieza se utilizó una planta piloto UHT y una envasadora de yogur. La planta piloto UHT fue adquirida inicialmente a APV (Reino Unido) y, a partir de ese modelo inicial, se introdujeron diversas modificaciones con objeto de hacerla más versátil. En ella se pueden realizar básicamente tres tratamientos diferentes descritos abajo. Además de la propia planta piloto se incluyen también dos tanques (de mezcla y fermentación, indistintamente) los cuales están unidos mediante tubería de acero inoxidable a la planta piloto UHT. Los dos tienen autómatas para control de temperatura. Uno de ellos tiene doble camisa con resistencias para el calentamiento y, el otro, tiene la opción de calentamiento con vapor o una mezcla de agua+vapor y, además, enfriamiento con agua de red o agua helada.

En cuanto a la planta piloto UHT, además de los elementos descritos abajo tiene varias sondas de temperatura y de presión situadas en los puntos clave (entradas y salidas de cambiadores, inyección de vapor, salida de producto, alimentación, etc.)

Es posible, también, la recirculación del producto que sale al tanque de recepción (útil en las etapas de limpieza)

##### ➤ **OPCIÓN A: Tratamiento UHT directo**

Consta de los siguientes elementos:

- ✓ Tanque de recepción de leche con una capacidad de 200 L (acero inoxidable AISI 316L)
- ✓ Bomba de desplazamiento positivo con recirculación al tanque (y variador de velocidad manual). Esta bomba proporciona un caudal variable entre 100 y 1000 L/h y presiones que oscilan entre 2 y 10 bar.
- ✓ Rotámetro, permite la medida de flujos volumétricos hasta 1000 L/h.

- ✓ Cambiador de calor de placas para precalentamiento de la mezcla. Este cambiador de placas tiene dos cuerpos. En el primero se calienta la leche con agua caliente y, en el segundo, con vapor (opcional). Por tanto, el precalentamiento se realiza con vapor y/o con agua caliente (el vapor viene "de red" y el agua caliente se obtiene mezclando vapor y agua en un calderín. El agua caliente así obtenida y una vez que ha pasado por el cambiador de calor es recirculada al principio para ser mezclada de nuevo con vapor).

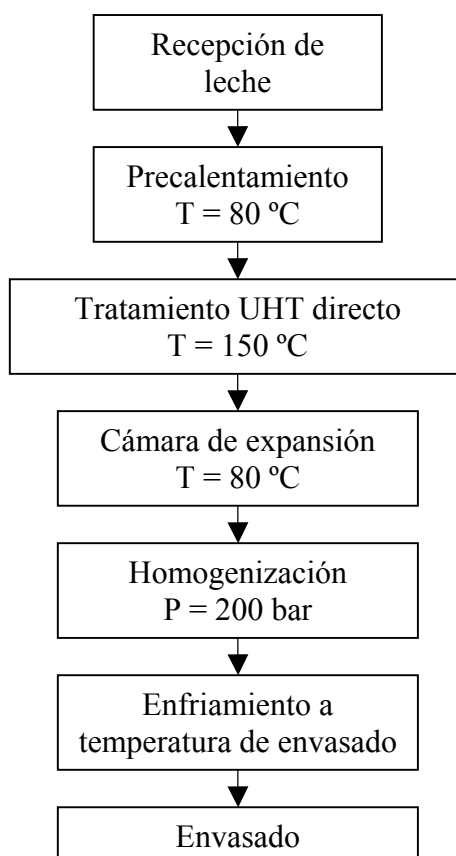
En el sistema UHT directo, este precalentamiento se realiza a 80 °C aunque existe un autómatas que permite ajustar esa temperatura al valor que se desee. Y, en este caso, se utiliza sólo el primer cuerpo del cambiador de calor.

- ✓ Inyección de vapor, normalmente a 148-150 °C. De todas formas, esa temperatura se puede ajustar mediante una válvula de aguja que regula la inyección de vapor. El producto permanece a esta temperatura entre 3 y 5 segundos. Puede oscilar un poco según el caudal proporcionado por la bomba de desplazamiento positivo.
- ✓ Cámara de expansión (*Flash-cooler*). Se enfría a 80 °C (es decir, a la misma temperatura que había antes de la inyección de vapor para no aguar ni concentrar el producto). El vapor se extrae de la cámara de expansión mediante una bomba de vacío y el producto se extrae con una bomba centrífuga.
- ✓ Homogeneizador. La mayoría de los homogeneizadores necesitan una presión mínima a la entrada (2 bar en este caso, que son suministrados por la bomba centrífuga que extrae el producto de la cámara de expansión). Tiene un variador de frecuencia y dos cuerpos. En el primer cuerpo se regula la presión normalmente, a 150 bar, y, en el segundo, se aportan los 50 bar restantes hasta alcanzar 200 bar. No obstante, se puede variar la presión suministrada por el homogeneizador en sus dos cuerpos. Habitualmente, se homogeneiza a temperatura elevada porque así la operación es más eficaz (> 60 °C).

En el caso del sistema directo, es importante que el homogeneizador esté situado después del sistema de inyección de vapor porque la operación puede desestabilizar la mezcla y separar de nuevo la materia grasa.

- ✓ Enfriamiento con agua de red en un cambiador de calor de placas. También tiene dos cuerpos para lograr un ajuste más preciso de la temperatura de enfriamiento. Hay productos que se envasan en caliente y otros en frío. O, en el caso de yogures, la mezcla sale entre 37-45 °C para fermentación.
- ✓ Finalmente, se dispone de una campana de flujo laminar para llevar a cabo el envasado de forma aséptica.

Todo este proceso se esquematiza en el diagrama de bloques mostrado en la Figura 9:



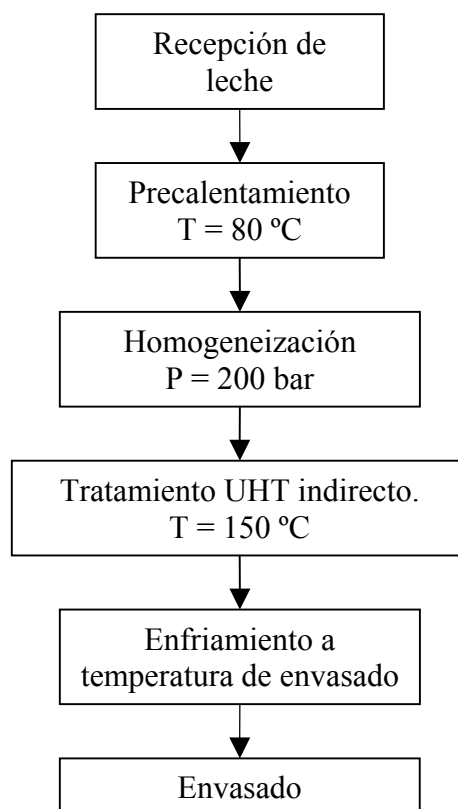
**Figura 9. Diagramas de bloques de un tratamiento UHT directo**



➤ **OPCIÓN B: Tratamiento UHT indirecto**

- ✓ Tanque de acero inoxidable para recepción de leche (200 L)
- ✓ Bomba de desplazamiento positivo con recirculación (y variador de velocidad manual). Esta bomba proporciona un caudal variable entre 100 y 1000 L/h y presiones que oscilan entre 2 y 10 bar-
- ✓ Rotámetro (hasta 1000 L/h)
- ✓ Cambiador de placas para precalentamiento de la mezcla. En este caso, se utiliza inicialmente el primer cuerpo del cambiador de calor para calentar la mezcla a 80 °C (regulable al valor que se desee)
- ✓ Homogeneizador (hasta 200 bar).
- ✓ Calentamiento en el segundo cuerpo del cambiador de calor de placas anterior con vapor, indirectamente (hasta 150 °C). La temperatura se puede ajustar y el tiempo depende del tubo de instalado. La planta piloto UHT dispone de tres tubos de mantenimiento para el sistema indirecto (uno de 5 a 7 segundos, otro de 1 a 2 segundos y un tercero de 5 minutos que sólo se utiliza en las pasteurizaciones de larga duración como las de yogur) aunque sería posible variar el tiempo de tratamiento con tan sólo modificar la longitud del tubo.
- ✓ Enfriamiento con agua de red en un cambiador de calor de placas.
- ✓ Finalmente, existe una campana de flujo laminar que permite llevar a cabo un envasado aséptico.

Se incluye un diagrama de bloques del proceso en la Figura 10:



**Figura 10. Diagramas de bloques de un tratamiento UHT indirecto**

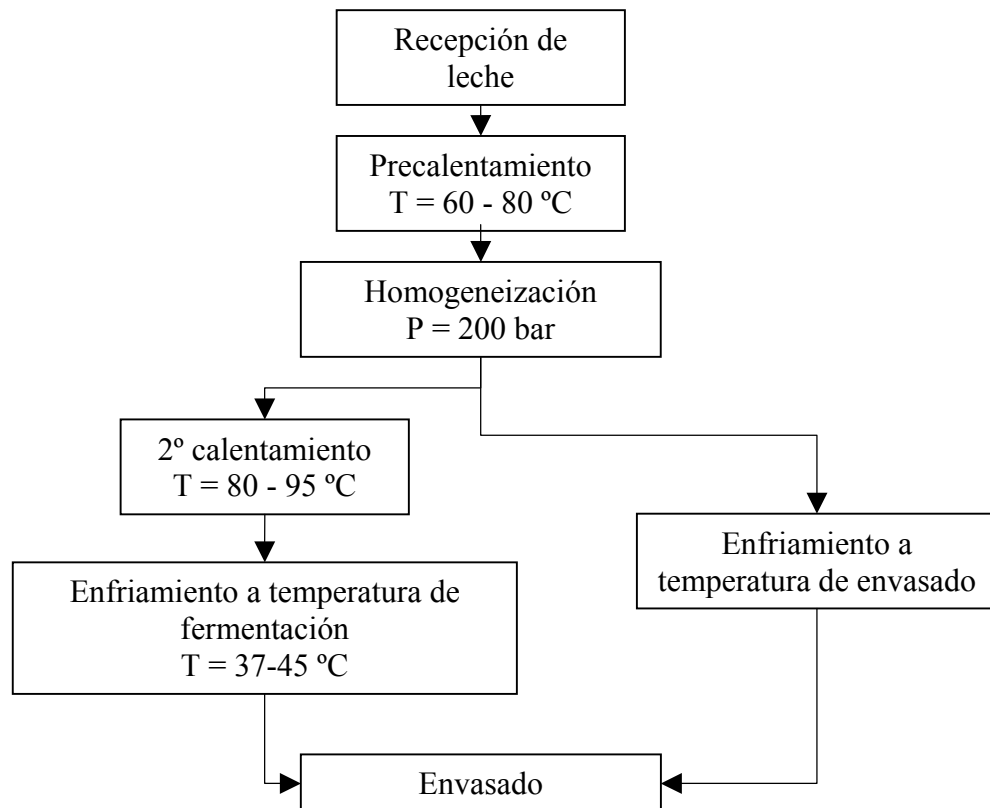
➤ **OPCIÓN C: Pasteurización**

- ✓ Tanque de acero inoxidable para la recepción de leche (200 L)
- ✓ Bomba de desplazamiento positivo con recirculación (y variador de velocidad manual). Proporciona un caudal variable entre 100 y 1000 L/h y presiones que oscilan entre 2 y 10 bar
- ✓ Rotámetro (hasta 1000 L/h)
- ✓ Cambiador de calor de placas para precalentamiento de la mezcla. En este caso, se utiliza inicialmente el primer cuerpo del cambiador de calor para calentar la mezcla a temperaturas comprendidas normalmente entre 60 y 80 °C. En el caso de yogures, donde se realiza una pasteurización intensa, es frecuente emplear, también, el segundo

cuerpo del cambiador de calor calentado con vapor ya que resulta difícil alcanzar 95 °C sólo con agua caliente especialmente al arrancar la planta.

- ✓ Homogeneizador. Se realiza, como en el sistema indirecto, antes del calentamiento en el segundo cuerpo. En el caso de yogures, es frecuente realizarla a 65 °C, devolverla al segundo cuerpo del cambiador y, de ahí, al tubo de mantenimiento.
- ✓ Calentamiento en el segundo cuerpo del cambiador de calor de placas anterior con vapor, indirectamente (para el caso de yogures y de algunos postres como ya se ha descrito). La temperatura se puede ajustar y el tiempo depende del tubo de mantenimiento instalado (desde 1-2 segundos hasta 5 minutos, dependiendo de la intensidad de la pasteurización que se desee).
- ✓ Enfriamiento con agua de red en un cambiador de calor (hasta temperatura de envasado (4-30 °C) o de fermentación (37-45 °C)). La fermentación, a su vez, podrá ser en tanque o en el mismo envase final.
- ✓ Finalmente, hay una campana de flujo laminar para realizar el envasado aséptico. También existe un tubo que une la planta piloto con tanques de fermentación en el caso de que se necesite realizar una fermentación posterior del producto.

Se incluye un diagrama de bloques del proceso de pasteurización en la Figura 11:



**Figura 11. Diagramas de bloques de un tratamiento de pasteurización**

En la Figura 12 se muestra una fotografía de la planta descrita:



**Figura 12. Planta piloto UHT**

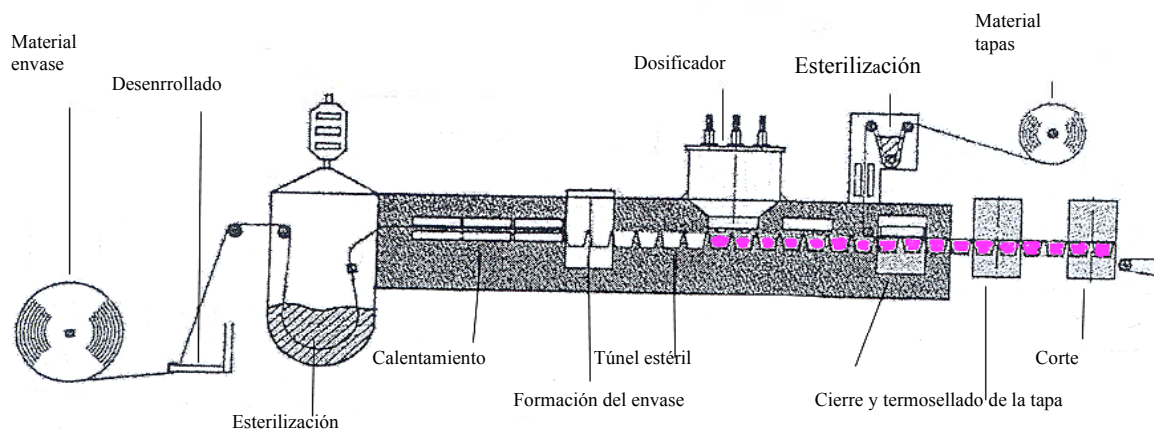
### *2.2.5. Envasadora de yogur*

Por último, también se realizaron ensayos de limpieza industriales en una envasadora de yogur (ERCA, Reino Unido)

Este equipo está provisto de 16 dosificadores y opera a una velocidad de 27 ciclos/min. Es capaz de dosificar sólo leche o una mezcla de leche y frutas. El funcionamiento de la misma comienza con el termoformado de un rollo plano de material plástico que se va desarrollando y calentando hasta que se alcanza una temperatura suficiente para su esterilización. Aunque es posible también una esterilización previa de la lámina de plástico con agua oxigenada. Después, unos pistones empujan el plástico calentado en los moldes correspondientes, dando origen a las copas o envases de plástico. Se hace el dosificado del producto en las tarrinas en ambiente aséptico, se cierran y se cortan. El corte puede ser en envases individuales o agrupados.

Durante la etapa de limpieza, se dosifica el agua de aclarado o el detergente en un recipiente de acero inoxidable que permite la recirculación del mismo durante el tiempo que dure la limpieza.

En la Figura 13 se muestra el esquema de una llenadora de yogur de este tipo:



**Figura 13. Esquema de una máquina envasadora en plástico termosellado**

### 2.2.6. Métodos utilizados para el análisis físico-químico y microbiológico de la alimentación, el permeado y el concentrado.

A continuación, se describen las técnicas analíticas utilizadas:

#### 1. Medida de pH y de conductividad

La conductividad y el pH fueron determinados con una precisión de  $\pm 0.05$  % mediante dos instrumentos convencionales de medida: Conductímetro (CRISON CM35, España) y pH-metro (CRISON PH25, España).

#### 2. Cálculo de la dureza total (Anderegg, 1954)

La dureza total de un agua está condicionada por su contenido en sales de metales alcalinotérreos calcio, magnesio, estroncio y bario (formadores de

dureza). Como en el agua el estroncio y el bario se encuentran, generalmente, sólo en trazas, se define la dureza como el contenido de un agua en iones calcio e iones magnesio. Es usual que el contenido en iones magnesio se exprese como contenido en calcio.

El método se basa en el principio de que, en una disolución neutra los iones calcio y magnesio reaccionan con púrpura de ftaleína dando un colorante violeta que se determina fotométricamente a una longitud de onda de 420 nm (Spectroquant NOVA 60, Merck, Alemania). La exactitud de la medición es de  $\pm 5$  mg Ca/L máximo.

### 3. *Cálculo de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) (US Standard Methods 5220 D)*

La demanda química de oxígeno indica la cantidad de oxígeno procedente de dicromato potásico que, bajo las condiciones de trabajo del procedimiento indicado, reacciona con las sustancias oxidables contenidas en 1 litro de agua.

La muestra de agua se oxida con una disolución sulfúrica caliente de dicromato potásico, utilizando sulfato de plata como catalizador. Los aniones cloruros se enmascaran con sulfato de mercurio. A continuación, se determina fotométricamente la concentración de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  de color verde. El procedimiento es análogo a EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D e ISO 15705. Se ha utilizado el mismo espectrofotómetro que para el cálculo de la dureza total, aunque en este caso la determinación se ha realizado a una longitud de onda de 620 nm. La exactitud de un valor de medición oscila  $\pm 130$  mg DQO/L como máximo.

### 4. *Concentración de detergente (Deptal EVP).*

Como la concentración de detergente es directamente proporcional a la concentración de hidróxido de sodio y de potasio, se ha determinado mediante una valoración ácido-base con ácido clorhídrico, multiplicando el resultado por un factor de corrección igual a 0.21 (en el caso concreto de valorar 10 mL de muestra con ácido clorhídrico 0.1 N). La obtención de

este factor de cálculo se detalla en el apartado 3.9.3. La exactitud del método es del orden de  $\pm 0.05$  % m/V.

5. *Medida del contenido en lactosa en el concentrado por el método del ácido dinitrosalicílico (Miller, 1972)*

En primer lugar, se prepara la llamada disolución de ácido dinitrosalicílico (DNS), consistente en una mezcla de NaOH, tartrato doble de sodio y potasio y ácido DNS. A este reactivo, se le añade un mL de la muestra y, también, un mL de varios patrones de lactosa. Se calientan los tubos en un baño a ebullición y se introducen inmediatamente en un baño de hielo. Una vez fríos se añaden 10 mL de agua destilada a cada tubo y se lee la absorbancia a 540 nm. La rápida degradación del reactivo DNS provoca errores del método importantes, del orden de  $\pm 1$  g lactosa/L.

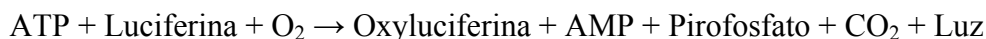
6. *Medida del contenido proteico del concentrado por el método Bradford (Bradford, 1976)*

El reactivo de Bradford puede ser utilizado para determinar la concentración de proteínas en una disolución. El procedimiento está basado en la formación de un complejo entre el colorante azul brillante G y las proteínas. Este complejo provoca un cambio en el espectro de absorción del colorante de 465 a 595 nm. La absorción es directamente proporcional a la cantidad de proteína presente. Se han obtenido errores de  $\pm 0.5$  g/L.

7. *Medida del adenosín trifosfato (ATP) por bioluminiscencia de muestras de pruebas de limpieza llevadas a cabo con el detergente recuperado (Griffith et al, 1997).*

El método consiste en poner en contacto la muestra con un kit de luciferina/luciferasa comercial, siendo la luz emitida directamente proporcional a la cantidad de ATP presente (procedente de restos orgánicos). La luz emitida (560 nm) se mide mediante un luminómetro (espectrofotómetro para emisiones reducidas de luz, BIOTRACE, Reino Unido) en unidades relativas de luminiscencia (RLU). En concreto, la reacción que ocurre es la siguiente:





Presenta la ventaja de ser un método rápido de determinación rápida del ensuciamiento de una superficie. Como desventaja, la fuerte oscilación de valores observados para una misma muestra ( $\pm 50$  RLU).

8. *Método de recuento de colonias (Norma Internacional FIL-IDF 21:1962)*

Es el método tradicional que implica el recuento de colonias después de haber puesto una muestra a incubar en un medio de cultivo apropiado. La medida se expresa en unidades formadoras de colonias (UFC) por unidad de volumen de disolución.

Para realizar este recuento se emplea la disolución de Ringer (10 g Triptona + 5 g NaCl + 1 L agua destilada). Esta disolución se neutraliza a pH 7.5 y se distribuye en tubos de ensayo a razón de 9 mL por tubo y se esteriliza en autoclave durante 15 min a 121 °C. Se añade 1 mL de la suspensión a examinar a un tubo ya enfriado, como mínimo, durante 18 horas. Se agita la mezcla y se toma 1 mL que se añade al siguiente tubo de ensayo repitiendo la operación sucesivamente, obteniéndose de esta manera una serie de diluciones decimales. La exactitud de este método está fuertemente contaminada por el hecho de que no se produzcan contaminaciones en la preparación de las muestras para su análisis, pudiéndose entonces cometer errores importantes.

Existe dificultad para correlacionar los valores de UFC/mL y RLU ya que dependen mucho del tipo de muestra.

9. *Tensioactivos aniónicos por espectrofotometría ultravioleta-visible, UV-VIS (Norma internacional ISO 7875/1)*

Los tensioactivos aniónicos del tipo sulfonatos y sulfatos, forman un par iónico con el colorante catiónico azul de metileno, que se extrae con cloroformo. El color azul de la fase clorofórmica se mide fotométricamente a una longitud de onda de 650 nm (Spectroquant NOVA 60, Merck, Alemania). El procedimiento es análogo a EPA 425.1, US Standard

Methods 5540 C, EN 903 e ISO 7875/1. La exactitud de un valor de medición es de  $\pm 0.14$  mg tensioactivos/L.

10. *Extracto seco del concentrado por desecación según método oficial para leches (Norma Internacional FIL-IDF 21:1962)*

Se entiende por contenido en extracto seco el residuo, expresado en porcentaje en masa, obtenido después de efectuada la desecación de la muestra. El error estimado del método es del orden de  $\pm 0.1$  %.

11. *Materia grasa del concentrado por butirometría según método oficial para leches (Norma internacional FIL-IDF 20:1962)*

El principio del método consiste en la liberación total de la materia grasa por disolución de las sustancias proteicas, separación de la materia grasa por centrifugación y posterior medida volumétrica de ésta. La exactitud del método es de  $\pm 0.05$  %.

12. *Determinación de la materia grasa en agua (Standard Methods 5-52)*

El método consiste en la determinación gravimétrica de la materia grasa contenida en muestras líquidas acidificadas mediante extracción con un disolvente orgánico, preferentemente hexano. Después de la extracción en un aparato Soxhlet, con hexano, se pesa el residuo que queda después de la evaporación del disolvente para determinar el contenido en aceite y materia grasa. Los compuestos que volatilizan a  $103$  °C se perderán cuando se seque el filtro. La exactitud para un valor medido es del orden de  $\pm 0.5$  %.

13. *Sólidos en suspensión de la alimentación por filtrado y secado del filtro (Standard Methods 2540 D, 1985).*

El método consiste en la determinación de los sólidos suspendidos en una corriente acuosa por diferencia de pesada de un filtro de  $0.45$   $\mu\text{m}$ , a través del cual se ha hecho pasar la disolución. La exactitud del método estimada es de  $\pm 0.05$  g/L.

14. *Contenido proteico (Norma Internacional FIL-IDF 21:1962)*

Para la determinación de las proteínas se ha utilizado un digestor Kjeldahl, donde se ha realizado una digestión de las muestras con ácido sulfúrico. El mismo método se ha utilizado para la medida del nitrógeno proteico. El factor de conversión de nitrógeno proteico a proteínas lácteas es igual a 6.38. Se ha estimado una exactitud del orden de  $\pm 0.5$  g/L como máximo.

15. *Capacidad anti-espumante del detergente y del permeado por agitación a 700 rpm durante 15 minutos (ensayo no oficial)*

Se dispone una muestra de 25 mL en un vaso de precipitados alto y se calcula el contenido formado de espumas (%) tras 15 minutos de agitación a 750 rpm. La exactitud del método está fuertemente condicionada por la altura del vaso y la velocidad de agitación, siendo como máximo de  $\pm 5$  %.

16. *Medida de la tensión superficial del permeado mediante un tensiómetro por el método del anillo (Krüss K8, Alemania) y por el método de la lámina (Krüss K12, Alemania).*

La tensión interfacial es una propiedad macroscópica físicamente medible. Tiene su origen en las fuerzas de atracción intermoleculares que tienen lugar entre las moléculas de un líquido. Para aumentar la superficie de un líquido, se requiere energía para vencer estas fuerzas entre moléculas. El trabajo necesario para aumentar en una unidad definida de área la superficie de un líquido se denomina energía específica por unidad de área de superficie. El valor y las dimensiones de esta magnitud son iguales a las de la tensión superficial.

Los dos métodos más utilizados para determinar la tensión superficial de un líquido son el **método del anillo** y el **método de la lámina**. En el primero de ellos se sumerge un anillo en el líquido y se mide la fuerza necesaria para retirar el anillo en contra de la tensión superficial. En el segundo, una lámina horizontal de geometría conocida se introduce en el líquido, midiéndose la fuerza necesaria para sumergir la lámina en el líquido. La exactitud del método es de  $\pm 3$  mN/m como máximo.

### *17. Determinación de ángulos de contacto por goniometría.*

Para la determinación de los mismos se ha utilizado un goniómetro (Digidrop, GBX instruments, Francia) Este instrumento está dotado de un sistema de disposición automático de la gota pudiendo fotografiarla y medir la interfase entre el detergente y distintas superficies sólidas y, en definitiva, la mojabilidad del detergente. Dispone también de un software de procesado de datos.

### *18. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).*

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es la técnica espectroscópica más valiosa de que se dispone en Química Orgánica, siendo el principal método de determinación de estructuras. No obstante, aquí se ha utilizado como instrumento de comparación de las corrientes de alimentación a la membrana, permeado y concentrado. Es decir, se buscaba comparar los espectros con objeto de determinar si alguno de los picos característicos del detergente Deptal EVP desaparece al nanofiltrar la alimentación. Del mismo modo, puede ser una herramienta valiosa para determinar si los picos proporcionados por otros sólidos lácteos presentes en la alimentación al equipo de NF atraviesan la membrana hacia el lado del permeado.

Con tal fin se ha utilizado un espectrómetro de RMN (Bruker AV400, EE.UU.) de 400 MHz, que incorpora dos canales de radiofrecuencia entre 6 y 20 MHz, un sistema de termostatación y un accesorio de baja temperatura con evaporador.

### *19. Microscopía electrónica de barrido*

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB JEOL-6100, Japón) de 0.3 a 30 kV, con detector de electrones secundarios y detector de electrones retrodispersados. Sistema fotográfico: polaroid y película 6x7. Salida igualmente a fotoimpresora, y a PC, en forma de imagen digitalizada.

## 20. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La adquisición de espectros fue efectuada con un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier, Paragon 1000 (Perkin Elmer, EE.UU.), equipado con software de análisis *Spectrum for Windows*. El accesorio para ATR (reflexión total atenuada) es una cubeta de cristal de seleniuro de zinc tallado a 45°, la cual permite 12 reflexiones en la superficie de la muestra. Las condiciones son: 20 barridos; resolución: 2  $\text{cm}^{-1}$ ; dominio espectral: 600 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; fondo: aire.

## 21. Análisis de ortofosfatos y de fósforo

En disolución sulfúrica los iones ortofosfato forman con los iones molibdato ácido molibdofosfórico. Este último, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno (PMB) que se determina fotométricamente. El procedimiento es análogo a EPA 365.2+3, US Standard Methods 4500-P E e ISO 6878.

Para la determinación de fósforo total es necesaria la disgregación previa de la muestra. La exactitud del método es como máximo  $\pm 0.5$  mg fósforo/L.

## 22. Análisis de nitratos (Boletín de análisis de Merck, [www.vwr.com](http://www.vwr.com))

En ácido sulfúrico concentrado los iones nitrato forman con un derivado del ácido benzoico un nitrocompuesto rojo que se determina fotométricamente. La exactitud del método es como máximo  $\pm 1$  mg nitrato/L.

### **3. DESARROLLO, APORTACIONES, RESULTADOS Y DISCUSIÓN GENERAL**



El objetivo de la aplicación de tecnología con membranas en esta área es la separación de sustancias contaminantes, como proteínas, materia grasa suelta o saponificada y materias orgánicas del detergente.

Asimismo, en el caso de utilización de nanofiltración se logra reducir la dureza del agua, se retienen las bacterias y, parcialmente, virus (hasta un 80 %) (Held, A., 1995)

### **3.1. Caracterización de la materia prima**

Anteriormente, ya se habían realizado diversos estudios acerca del elevado contenido de sólidos lácteos de dichos efluentes (apartado 1.1.2). Estos valores pueden contrastarse con los mostrados en la Tabla X, donde se muestran valores reales correspondientes a varias secciones de la factoría que CAPSA posee en Granda (Siero), los cuales están en concordancia con lo expuesto en el párrafo anterior:

**Tabla X. Valores reales de diversas corrientes de vertido de una planta industrial**

Sección	Vertido (m <sup>3</sup> /año)	Concentración (ppm)		
		DQO	NTK	Materia grasa
<b>Torre de Leche en Polvo</b>	77 525	520	20	60
<b>Yogur</b>	143 000	2940	70	180
<b>Recepción</b>	125 200	2465	70	430
<b>Mantequería</b>	4450	630	12	1100
<b>Tratamiento lácteo UHT</b>	445 200	1100	65	200
<b>Envasado</b>	25 480	2700	100	25
<b>TOTAL</b>	820 900	1620	63	218

La materia grasa ha sido medida por análisis mediante extracción con n-hexano (método Soxhlet). Y como era de esperar, los efluentes con mayor contenido en materia



grasa corresponden a la sección de mantequería y los menores a las secciones de envasado (la mayor parte de la nata se ha dirigido a producción de mantequilla) y a la torre de leche en polvo (donde prácticamente sólo se envasa leche en polvo desnatada).

En cuanto a la DQO, los valores más altos corresponden a la sección de yogur (debido al mayor estrato seco de los mismos), recepción (por tratarse de leche cruda no homogenizada que tiende a producir separación de grasa la cual queda al final de las cubas siendo arrastrada en las limpiezas) y envasado (donde los ciclos de producción son más largos). En cambio, las secciones de mantequilla y de leche en polvo muestran bajos valores de DQO, seguramente por el menor extracto seco magro de la mantequilla y al hecho de que el gran volumen de agua evaporada en la sección de leche en polvo tiende a diluir sus efluentes.

Los valores de nitrógeno proteico son especialmente bajos en las secciones de de leche en polvo (por el mismo motivo que ha sido comentado en el apartado anterior) y de mantequilla (producto con un contenido proteico reducido). En el resto de productos se encuentran cercanos a la media.

Tal como se ha descrito, la disolución tratada proviene de la CIP de yogur que la empresa CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias). Esta corriente es una mezcla de detergente agotado (Deptal EVP, Hypred<sup>®</sup>, Francia) junto con materia láctea en suspensión o disuelta proveniente de la limpieza de las instalaciones de la planta de yogur mencionada.

Los datos recogidos muestran una gran variabilidad en cuanto a composición y propiedades físico-químicas de la corriente de alimentación a la planta piloto de nanofiltración. A pesar de lo cual, la operación de nanofiltración se mostró lo suficientemente robusta como para no acusar cambios en las características del detergente recuperado ni en cualquier otro parámetro de operación (como podría ser la frecuencia de ensuciamiento y la correspondiente limpieza de la membrana).

**Tabla XI. Características físico-químicas de la disolución de detergente usado**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
pH	> 12
EST (%)	1-2
Conductividad (mS/cm)	10-20
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	2500-10 000
Dureza (mg Ca/L)	5 - 30
Tensión superficial (mN/m)	30-40
Grasas y aceites (%)	< 0.05
Nitrógeno total (g/L)	2-3
Lactosa (g/L)	< 6
Sólidos en suspensión (g/L)	< 2

A pesar de ser un detergente agotado, el valor del pH sigue siendo suficientemente elevado, superior a 12, por lo que aún conserva parte de su poder corrosivo.

El EST de esa corriente no es muy elevado, situándose entre un 1 y un 2 %, a pesar de lo cual la DQO es alta (pudiendo alcanzar valores cercanos a 10 000 mg O<sub>2</sub>/L).

La conductividad de la alimentación se utiliza como medida del grado de contaminación del detergente. Actualmente, la disolución de detergente que se está recirculando tiene una conductividad superior a 20 mS/cm. Cuanto más agotado se encuentre el detergente, menor conductividad tendrá.

La tensión superficial del detergente usado es ligeramente menor que la de una disolución de detergente nuevo Deptal EVP al 2% (Figura 3), debido a la presencia de péptidos y de otras pequeñas moléculas con propiedades tensioactivas. En general, los detergentes ligeramente contaminados tienen mayor eficacia de limpieza por este motivo (Henk, 1993; Dresch, 1999, Merin *et al.*, 2002)

No se han encontrado valores significativos de materia grasa, de proteínas o de lactosa en dicha corriente de detergente agotado. Del mismo modo, aunque los sólidos en suspensión, provenientes de sólidos lácteos no disueltos, también tenían concentraciones reducidas provocaban un rápido ensuciamiento de los filtros, tal y

como se describirá en el apartado 3.6. Estas concentraciones tan reducidas evitan un posible uso de la corriente de concentrado en otras aplicaciones (apartado 3.4).

### ***3.2. Comparación económica de una instalación CIP de fase única frente al proceso clásico***

Para mostrar las ventajas del detergente de fase única frente al proceso clásico de dos fases, se auditaron las CIP de tratamiento lácteo UHT y de recepción, en las cuales todavía se está operando mediante el sistema tradicional. Para realizar ese estudio, se tomaron los datos reales de consumos que existían en la CIP de yogur con el detergente de fase única y se extrapolaron a las CIP de tratamiento y recepción.

En la Tabla XII se resumen los resultados de este estudio, en el cual se han tenido en cuenta las siguientes premisas:

- ✓ Los costes de cada uno de los apartados se calculan en función de unos precios medios del mercado industrial.
- ✓ En la actualidad, se está realizando en dichas CIP una limpieza alcalina (sosa 50 % diluida al 2 %, más un aditivo, Stabilon (Ecolab<sup>®</sup>, EE.UU.), el cual consta de una mezcla de tensioactivos no iónicos) seguida de una limpieza ácida.
- ✓ Los consumos de sosa, de ácido y de Stabilon son reales, es decir, han sido obtenidos a partir de la media de consumos de estos dos productos registrada a lo largo del año 2005.
- ✓ El producto de fase única utilizado es el Deptal EVP, el cual tiene una concentración en hidróxidos de sodio y de potasio del 22% (obtenido por valoración con ácido clorhídrico 1 N).
- ✓ Se ha considerado una concentración de trabajo tanto para la sosa 50 % como para el Deptal EVP del 1.8-2.2 % m/V.
- ✓ Para evaluar el consumo de Deptal EVP se tomaron los datos de reducción de consumo de sosa que se produjeron en la planta de yogur de CAPSA en Granda (Siero, Asturias) tras la implantación de la fase única. Dichos

datos muestran que el consumo de Deptal EVP es un 44 % respecto al que se producía anteriormente con sosa al 50 %.

- ✓ La temperatura de las limpiezas se fijó, en ambos casos, en 75 °C, por lo que no se han incluido ahorros en calefacción.
- ✓ El coste del canon de vertido se ha tomado a partir del valor medio de todos los vertidos que se hacen en la planta de CAPSA en Granda (Siero, Asturias).
- ✓ El consumo de agua para el hipotético caso de que se utilizase fase única en las CIP de tratamiento lácteo UHT y de recepción de leche se ha calculado a partir del consumo actual en dichas CIP. Para ello, se ha dividido el consumo actual entre 5 (en este momento cada ciclo de limpieza consta de 5 etapas: aclarado inicial, limpieza alcalina, aclarado intermedio, limpieza ácida y aclarado final). A continuación, se ha multiplicado ese valor por cuatro (a pesar de que una CIP de fase única sólo necesita 3 etapas, se ha multiplicado por cuatro con objeto de evitar errores por defecto)
- ✓ Otra ventaja de las instalaciones de fase única radica en la eliminación de la etapa de neutralización alcalina que se venía produciendo en la depuradora. Actualmente, debido a la etapa ácida de limpieza, es necesario proceder a una neutralización con sosa al 50 %.
- ✓ Asimismo, se consiguen ahorros en la etapa de neutralización ácida que se produce en la depuradora con objeto de neutralizar con dióxido de carbono el pH alcalino de las corrientes provenientes de las etapas alcalinas de limpieza. Se estima que se utilizan 2.9 kg de CO<sub>2</sub> por cada kg de sosa al 100 %. Teniendo en cuenta que el Deptal EVP tiene una concentración en sosa (y potasa) del 22 %, se necesitarán 11 200 kg de CO<sub>2</sub> para neutralizar los 17 490 kg de Deptal EVP, o sea, 0.64 kg CO<sub>2</sub>/kg Deptal EVP.
- ✓ Las frecuencias de limpieza se han determinado a partir de los partes mensuales de cada sección. Y, del mismo modo que se hizo con los

consumos de agua, los tiempos de limpieza para una instalación de fase única se obtuvieron multiplicando por 3/5 los actuales.

- ✓ En realidad, los tiempos de limpieza se refieren al tiempo efectivo de cada uno de los pases de sosa, ácido o aclarado sin tener en cuenta restricciones, tiempos de seguridad, etc.
- ✓ Para el cálculo de los tiempos de bombeo se ha partido de la potencia de las bombas actualmente instaladas: 7 kW.
- ✓ Los costes de cada uno de los apartados se calculan en función de unos precios medios del mercado industrial.

**Tabla XII. Resumen económico mensual. Comparación del proceso clásico de limpieza frente a un proceso con un detergente de fase única**

Parámetro	Coste Unidad	Consumo Mensual actual	Consumo Mensual F. Única	Coste Actual (€)	Coste Fase Única (€)	Diferencia %
Sosa + ácido	0.120 €/kg	79 500 kg		9540		
Stabilon™	1.32 €/kg	1892 kg		2497		+ 32 %
Deptal EVP	0.912 €/kg		17 490 kg		15 960	
Vertido actual	0.60 €/m <sup>3</sup>	27 960 m <sup>3</sup>	22 370 m <sup>3</sup>	16 780	13 400	- 20 %
Neutralización alcalina	0.120 €/kg	39 600 kg		4752		- 100 %
Neutralización ácida (CO <sub>2</sub> )	0.15 €/kg	58 000 kg	11 200 kg	8700	1680	- 81 %
Tiempo de limpieza	9 €/h	1030 h	620 h	9270	5580	- 40 %
Coste bombeo	0.015 €/kWh	7210 kWh	4340 kWh	108	65	- 40 %
<b>Total</b>				<b>51 650</b>	<b>36 700</b>	<b>- 29 %</b>

En este estudio, no se han tenido en cuenta a nivel de costes, los siguientes aspectos:

- Ahorro en conductividad de depuración (El detergente Deptal EVP tiene una conductividad casi cuatro veces inferior a la sosa a la misma concentración). Esto supone un ahorro en los costes de depuración, ya que existe un límite legal de conductividad para el vertido.
- El detergente Deptal EVP tiene una DQO superior a la sosa, lo cual puede producir un ligero aumento en el canon de vertido. No obstante, las cantidades de detergente Deptal EVP consumidas diariamente son muy inferiores al caudal total de agua, lo cual hace despreciable el aumento de DQO.

Resumiendo, la utilización de detergentes de fase única frente a la clásica combinación de una etapa ácida y alcalina de limpieza permite un ahorro mensual del 28 %. Además de esta ventaja claramente económica, también se producen otras:

- ✓ Ahorro de producto al utilizar uno solo, en lugar de sosa y de ácido nítrico, lo cual permite también ahorros en gestión de compras y logística.
- ✓ Ahorro de tiempo, ya que se evita la etapa ácida de limpieza y el aclarado intermedio.
- ✓ Mejora medioambiental, al eliminar el aclarado intermedio se logra reducir el consumo de agua lo cual repercute en la reducción de vertidos.
- ✓ Reducción de la producción de vapor, ya que sólo hay que calentar un único tanque de disolución de limpieza.
- ✓ Ahorro de energía de bombeo, ya que se suprime una fase de limpieza.

### ***3.3. Comparación de vertidos de una instalación de fase única frente a una instalación CIP convencional.***

Durante el año 2004, la planta de yogur citada estuvo operando de manera combinada la antigua instalación CIP, con una etapa de limpieza alcalina y otra ácida, y también la nueva instalación CIP de fase única, todavía en fase de pruebas y de ajuste.

Este hecho permitió comparar distintos parámetros de vertido entre ambas instalaciones. No obstante, las muestras sólo pudieron ser tomadas en la alcantarilla general de la planta de yogur por lo que no se realizaron muchas medidas, ya que se intentó que en el momento de tomar la muestra la corriente de vertido no se estuviese mezclando con otros vertidos de la planta de yogur. Pese a todo, se ha podido realizar una media de los vertidos realizados durante un mes en dicho período de pruebas.

En la Tabla XIII se pueden observar las características de vertido en distintos momentos de limpieza y de producción. Hay que recalcar que estos intervalos corresponden a un total de 12 medidas y que, en el caso de Deptal EVP, los valores obtenidos han mostrado valores inferiores de contaminación en todos los casos, exceptuando la DQO (como consecuencia de la aportación de las moléculas orgánicas del detergente). Esto es debido al modo de funcionamiento de la nueva CIP de fase única, la cual dispone de un tanque de agua recuperada a donde se recircula tanto el Deptal EVP agotado como el agua del último aclarado. Esto provoca su dilución en agua y que se obtengan valores inferiores de fosfatos, nitratos, etc.

**Tabla XIII. Comparación de vertidos. Fase única frente a proceso clásico**

<b>Características del vertido</b>	<b>Agua de limpieza con Deptal EVP</b>	<b>Agua de limpieza con sosa y ácido</b>	<b>En producción</b>	<b>Detergente Deptal EVP 2.1 %</b>
Fosfatos (mg/L)	< 0.2	0 – 3	< 0.2	< 0.2
Fósforo (mg/L)	< 0.5	0 – 3	< 0.5	< 0.05
Nitrógeno proteico (mg/L)	< 2.0	0.3 – 30	< 10	

Nitratos (mg/L)	< 5.0	1 – 150	< 30	< 0.5
pH	8 - 10	8 – 10	7 – 8	> 12
Conductividad ( $\mu$ S/cm)	300 - 600	300 - 2000	< 300	2100
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	3000 - 6000	400 - 6000		3000

Igualmente, la Tabla XIII muestra el reducido contenido en nitratos y en fosfatos del Deptal EVP fresco (columna 5), lo cual lo hace aceptable desde un punto de vista mediambiental.

### **3.4. Estudio del aprovechamiento del concentrado**

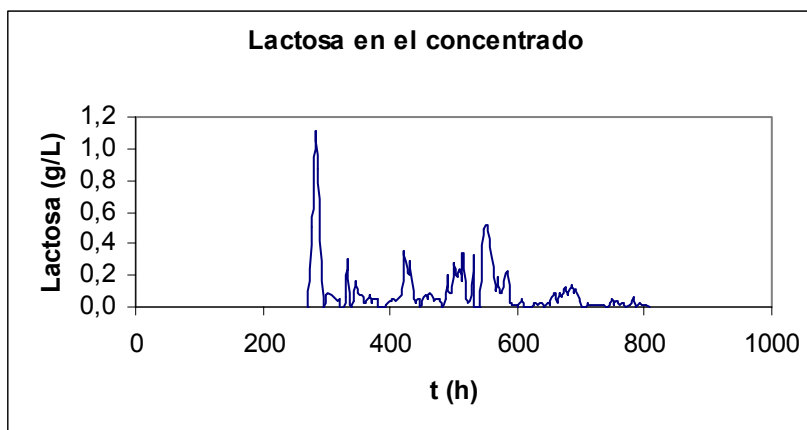
En este apartado se describen las determinaciones analíticas realizadas con objeto de estudiar la viabilidad económica del aprovechamiento del concentrado para posibles usos en alimentación animal. Se pretendía que si el rechazo estaba lo suficientemente concentrado en sólidos lácteos podría ser sometido a un proceso posterior de diafiltración para lograr su aprovechamiento. El estudio fue realizado con una membrana espiral de umbral de corte molecular de 300 Da (Koch MPS-34, EE.UU.)

A tal efecto, se analizó el contenido en materia grasa, en lactosa y en proteínas del concentrado. No obstante, los valores encontrados fueron muy reducidos desestimándose, por tanto, los posibles usos del concentrado.

La concentración de materia grasa fue siempre muy reducida (inferior, en todos los casos, al 0.05 %).

Los contenidos en lactosa obtenidos fueron siempre inferiores a 1 g/L y, más frecuentemente, a 0.2 g/L, tal como se puede observar en la Figura 14.

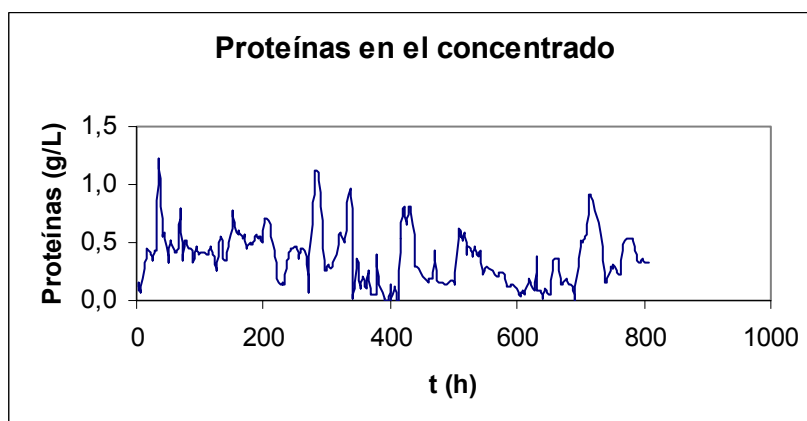




**Figura 14. Concentración de lactosa en el concentrado**

Además el rechazo de lactosa por la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) no es total. Por ese motivo, una concentración por diafiltración posterior no conseguiría tampoco muy buenos resultados.

Los resultados también muestran un bajo contenido de proteínas en el concentrado (inferior a 2.0 g/L, Figura 15), concentración que hace inviable pensar en su recuperación.



**Figura 15. Concentración de proteínas en el concentrado**

La concentración en proteínas fue determinada a través de una digestión Kjeldahl (Norma Internacional FIL-IDF 21:1962) y a través del método Bradford (Bradford, 1976). A pesar de que este último método no es aconsejable cuando hay presencia de detergentes; no se observaron diferencias apreciables entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

Otras características del detergente se resumen en la Tabla XIV:

**Tabla XIV. Características físico-químicas del concentrado**

<b>Características del concentrado</b>	<b>Valor</b>
pH	> 12
EST (%)	1-2
Conductividad (mS/cm)	10-20
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	6000 – 30000
Tensión superficial (mN/m)	30-40
Grasas y aceites (%)	< 0.05
Nitrógeno proteico (g/L)	2-3
Lactosa (g/L)	< 6
Sólidos en suspensión (g/L)	< 0.2

A partir de los valores mostrados en la Tabla XIV se puede comprobar que el concentrado mantiene todavía sus propiedades alcalinas fuertemente corrosivas (posee un elevado valor de pH y de conductividad). El EST seco es muy reducido, a pesar de lo cual los valores de la DQO han llegado a alcanzar valores muy elevados. Asimismo, se observa que la tensión superficial y el contenido en sólidos lácteos apenas sufren variación respecto a los valores del detergente agotado (Tabla XI).

Todos estos resultados, especialmente, los que se refieren al contenido de proteínas en el concentrado, hicieron desestimar una continuación del trabajo hacia un posible aprovechamiento de los sólidos lácteos rechazados por la membrana.

### ***3.5. Caracterización de las membranas utilizadas***

Se utilizaron tres tipos de membranas, dos poliméricas y una cerámica. Las tres membranas fueron caracterizadas a diferentes temperaturas y en unas condiciones de velocidad lineal similares.

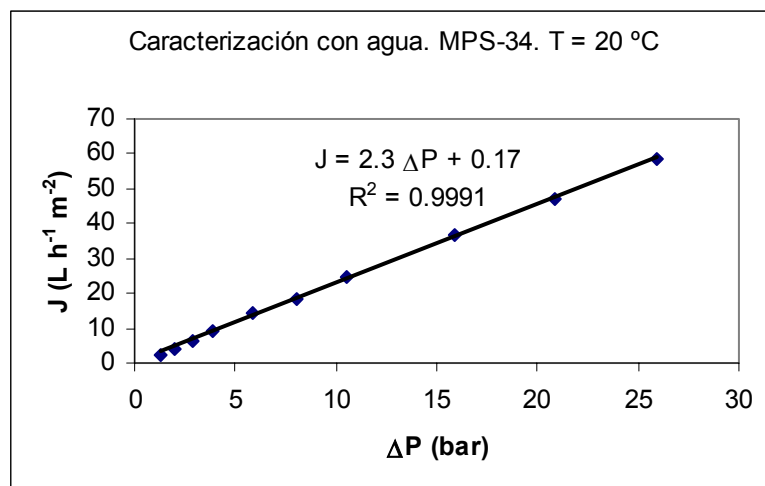
#### *3.5.1. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua de red*

Se recuerda que las características de esta membrana (ya detalladas en el apartado 2.2.2) corresponden a una membrana espiral de polisulfona con un umbral de corte molecular de 300 Da y un área de 1.4 m<sup>2</sup>.

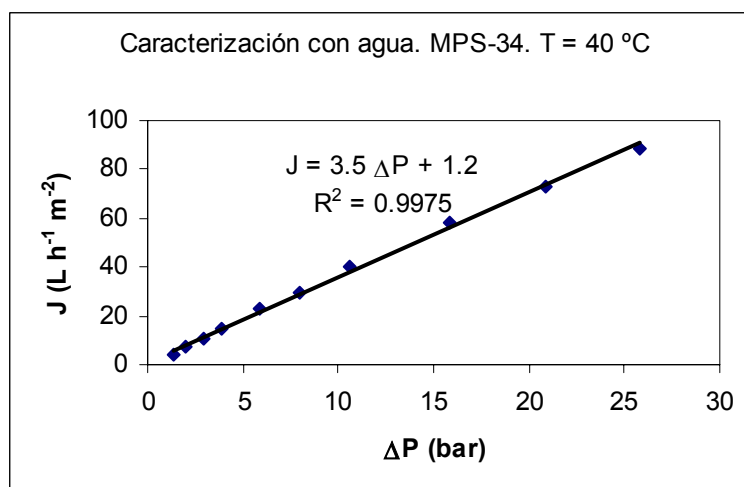
En primer lugar se hizo una caracterización con agua que, más tarde, se completaría con una caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V.

Estas caracterizaciones permiten calcular el coeficiente de permeabilidad del disolvente, el cual es constante para cada membrana para un disolvente dado, aunque función del coeficiente de distribución (solubilidad) y de la difusividad de la disolución. Para una membrana limpia y con agua pura, se puede determinar midiendo el flujo de agua en función de la presión.

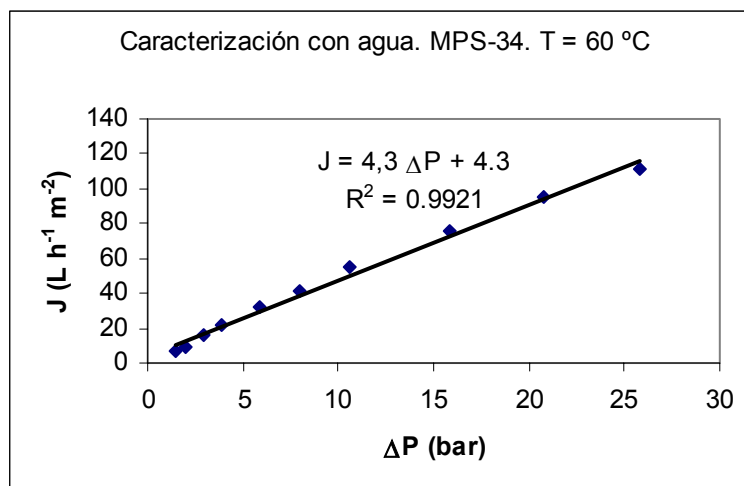
Este coeficiente,  $A_w$ , está dentro del intervalo  $6 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$  para ósmosis inversa, mientras que para nanofiltración el coeficiente de permeabilidad se encuentra en el intervalo  $3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ .



**Figura 16.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 20 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua



**Figura 17.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua



**Figura 18. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua**

A medida que aumenta la temperatura se observa un aumento del coeficiente de permeabilidad. De hecho, a 20 °C y a 40 °C el coeficiente de permeabilidad se encuentra en el límite entre nanofiltración y ósmosis inversa, mientras que a 60 °C, el coeficiente de permeabilidad ya toma valores propios de la nanofiltración.

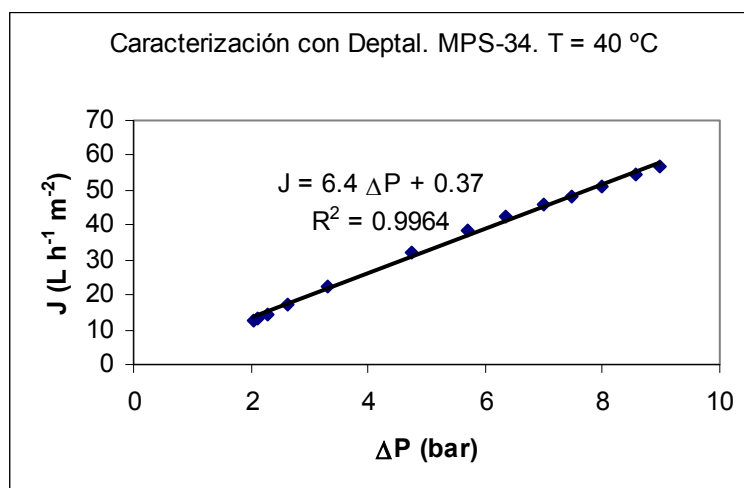
La Tabla XV muestra los valores del coeficiente de permeabilidad de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) a las tres temperaturas estudiadas:

**Tabla XV. Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

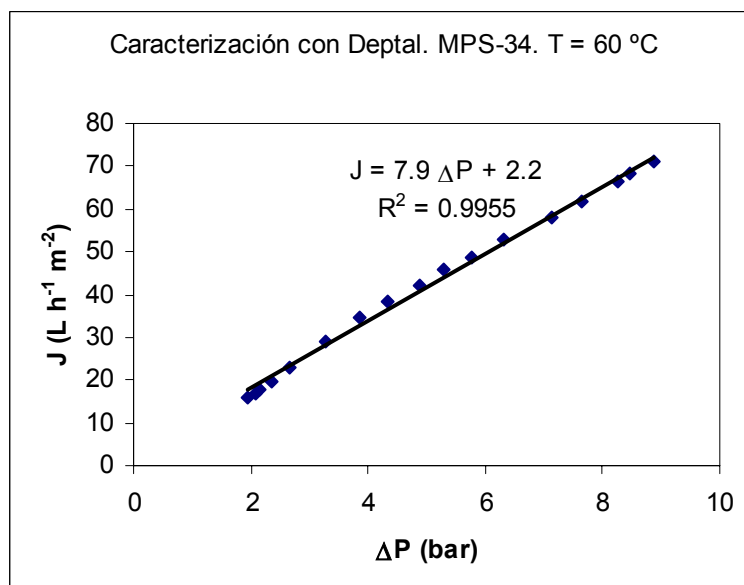
Temperatura (°C)	Coficiente de permeabilidad, $A_w$ ( $L h^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$ )
20	$2.3 \cdot 10^{-5}$
40	$3.5 \cdot 10^{-5}$
60	$4.3 \cdot 10^{-5}$

### 3.5.2. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP limpio

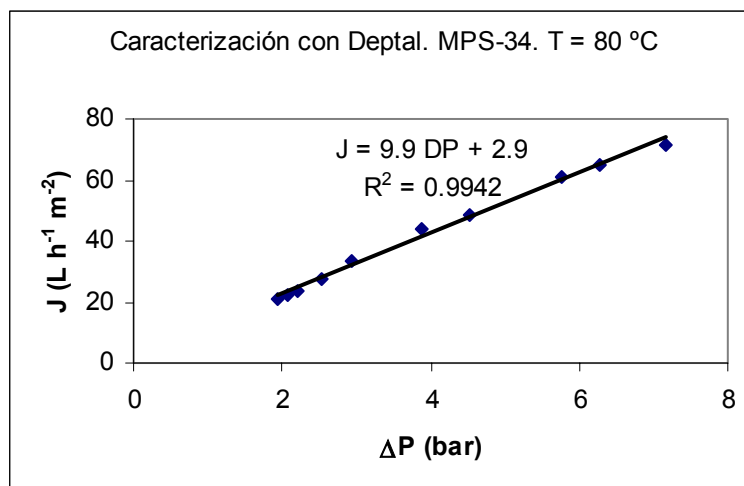
Se repitió la experimentación descrita en el apartado 3.5.1 a diferentes presiones, con una disolución de Deptal EVP a una concentración del 1.5 % m/V. Las siguientes gráficas resumen los resultados:



**Figura 19.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V



**Figura 20.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V



**Figura 21. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 80 °C. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V**

Cuando se utiliza este detergente se observa un aumento de la densidad de flujo de permeado respecto a la misma caracterización con agua. La Tabla XX muestra el aumento del coeficiente de permeabilidad en el caso de una disolución de Deptal EVP. Este comportamiento es debido a la interacción del detergente con la membrana y, más concretamente, a las moléculas de tensioactivos que se adsorben sobre la membrana proocando un aumento de flujo a la vez que un aumento de polaridad en el permeado de NF como se verá en el apartado 3.14.

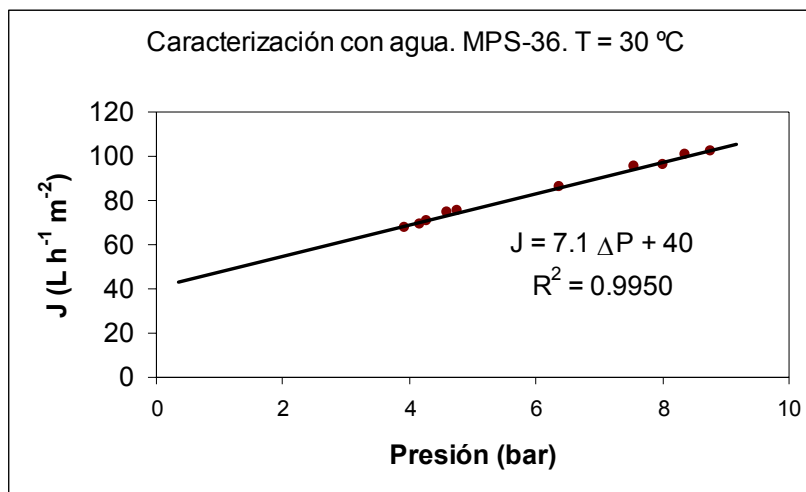
De hecho, en este caso la membrana presenta a 40, 60 y 80 °C valores de permeabilidad propios de la nanofiltración, incluso se acerca al límite de la ultrafiltración para temperaturas superiores a 80 °C.

**Tabla XVI. Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una disolución de Deptal al 1.5 % m/V. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

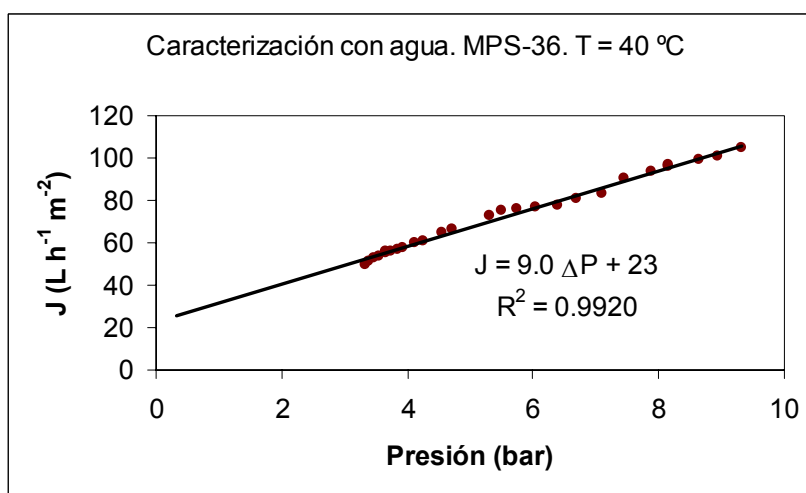
Temperatura (°C)	Coficiente de permeabilidad, $A_w$ ( $L h^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$ )
40	$6.4 \cdot 10^{-5}$
60	$7.9 \cdot 10^{-5}$
80	$9.9 \cdot 10^{-5}$

### 3.5.3. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU). Caracterización con agua de red

Esta membrana es análoga a la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.), salvo en el umbral de corte molecular (1000 Da). Las características de esta membrana ya han sido detalladas en el apartado 2.2.2. Los resultados de la caracterización con agua se resumen a continuación:

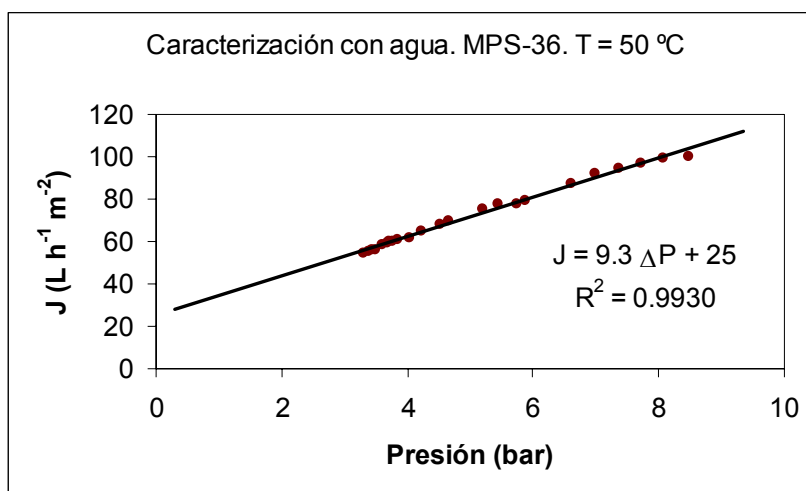


**Figura 22.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 30 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua

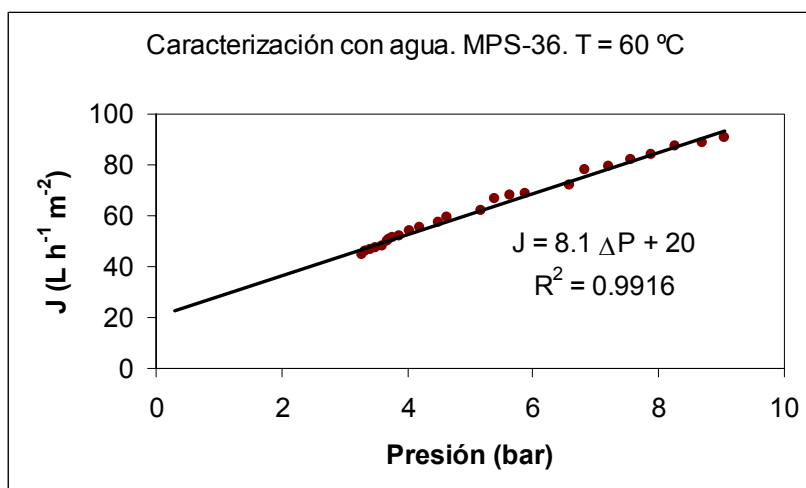


**Figura 23.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua

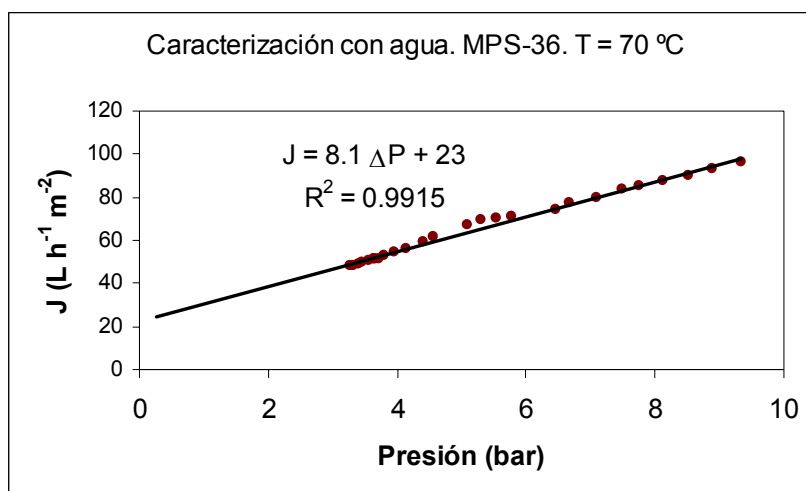




**Figura 24.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 50 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua



**Figura 25.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua



**Figura 26.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 70 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con agua

Como resumen, se han obtenido los siguientes valores para el coeficiente de permeabilidad ( $A_w$ ):

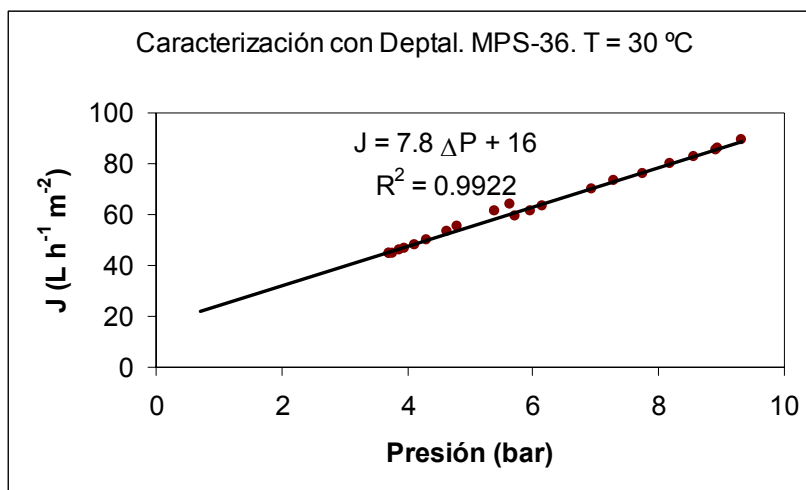
**Tabla XVII.** Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)

Temperatura (°C)	Coficiente de permeabilidad, $A_w$ (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )
30	$4.7 \cdot 10^{-5}$
40	$5.3 \cdot 10^{-5}$
50	$5.4 \cdot 10^{-5}$
60	$5.6 \cdot 10^{-5}$
70	$6.0 \cdot 10^{-5}$

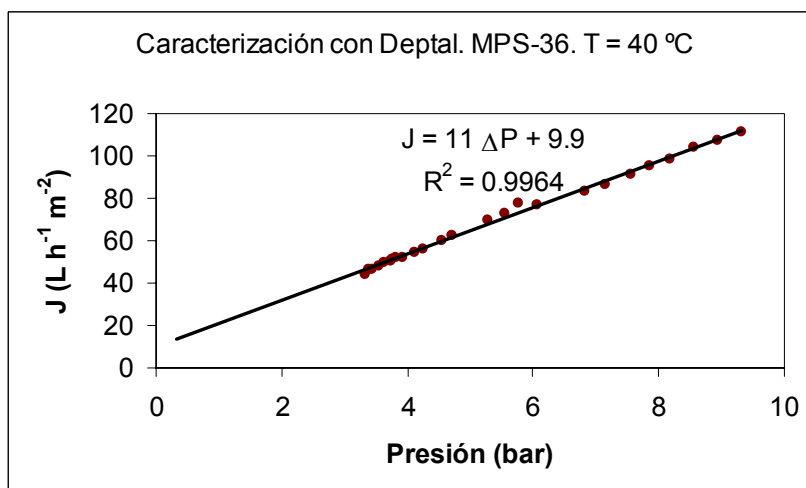
Como era de esperar, a medida que aumenta la temperatura aumenta el valor del coeficiente de permeabilidad. Los valores de ( $A_w$ ) observados se encuentran dentro del intervalo correspondiente a nanofiltración.

### 3.5.4. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP limpio

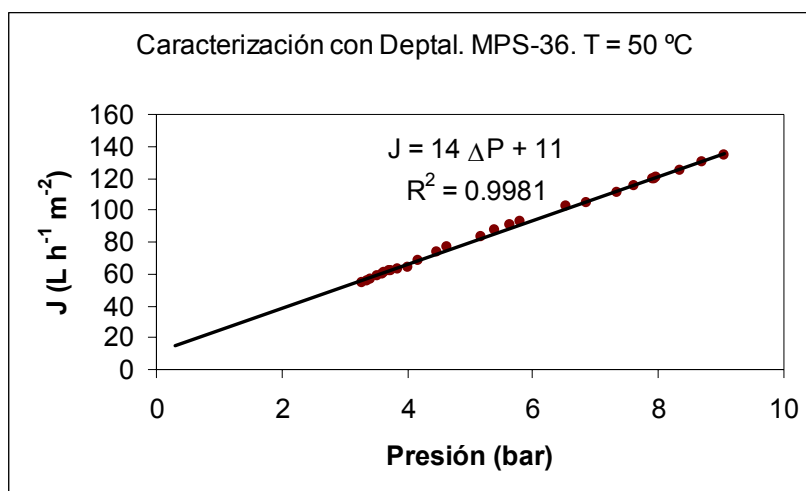
De manera análoga al apartado anterior, se realizó una caracterización de la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) a diversas temperaturas con Deptal EVP (Hypred<sup>®</sup>, Francia) a una concentración del 2 % m/V:



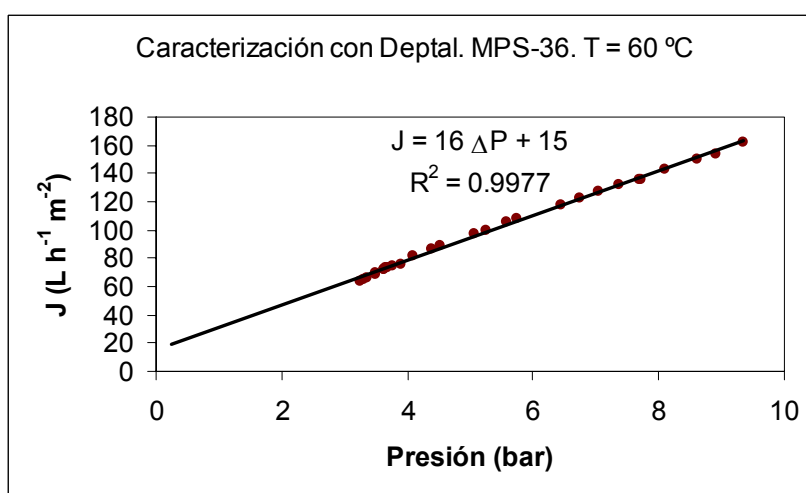
**Figura 27. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 30 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP**



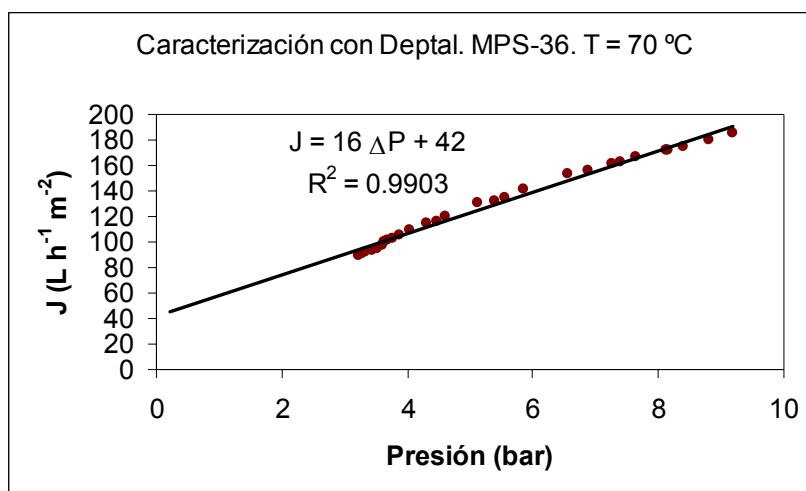
**Figura 28. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP**



**Figura 29.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 50 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP



**Figura 30.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP



**Figura 31. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 70 °C. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.). Caracterización con Deptal EVP**

En las figuras 27 a 31, se observa que el coeficiente de permeabilidad aumenta de nuevo con la temperatura.

**Tabla XVIII. Valores del coeficiente de permeabilidad a distintas temperaturas para una caracterización con Deptal EVP al 2%. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

Temperatura (°C)	Coficiente de permeabilidad, $A_w$ (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> )
30	$7.8 \cdot 10^{-5}$
40	$1.1 \cdot 10^{-4}$
50	$1.4 \cdot 10^{-4}$
60	$1.6 \cdot 10^{-4}$
70	$1.6 \cdot 10^{-4}$

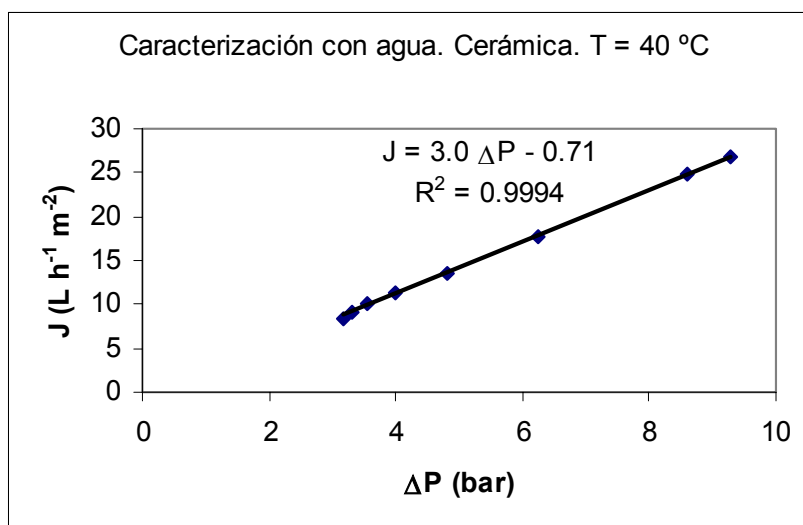
A partir de 40 °C, los valores del coeficiente de permeabilidad observados se acercan a los valores de ultrafiltración. Por tanto, habrá que estudiar qué consecuencias tiene este hecho en lo que se refiere a rechazos de sólidos lácteos.

Al igual que ocurrió con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.), estos valores son superiores a los observados en la caracterización con agua (Tabla XVII).

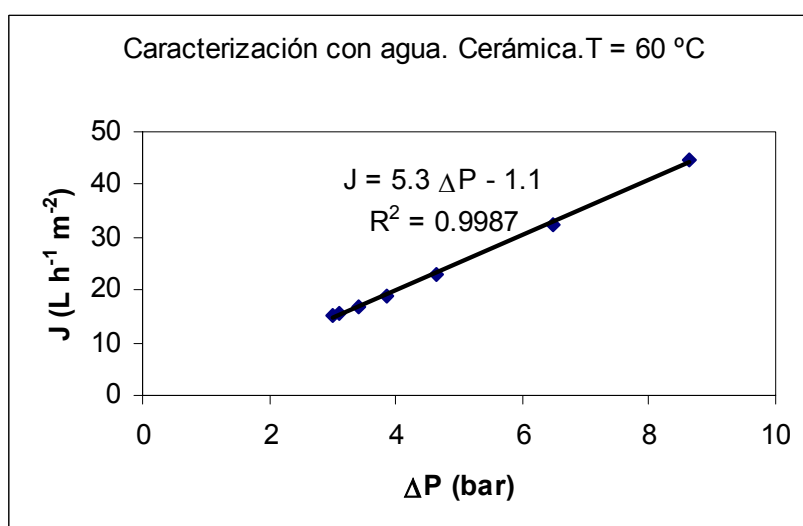
### 3.5.5. Membrana Cerámica Kerasep™ K01W, Novasep (Francia).

#### Caracterización con agua de red

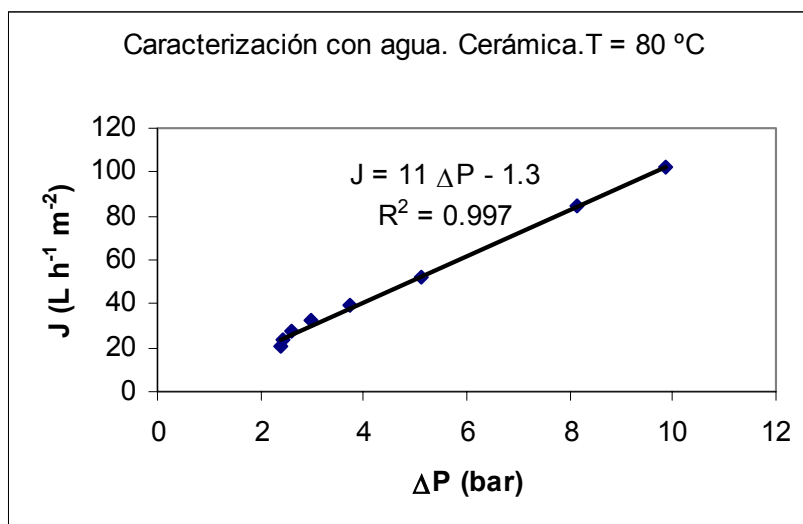
Del mismo modo, se hizo una caracterización con agua que más tarde se completaría con una caracterización con Deptal EVP al 1.5 % m/V. En concreto la membrana utilizada tenía de 19 canales y un umbral de corte molecular de 1000 Da (superior a la membrana polimérica MPS-34 (Koch, EE.UU.), de 300 Da).



**Figura 32.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 40 °C. Membrana Cerámica Kerasep™, Novasep (Francia). Caracterización con agua



**Figura 33.** Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 60 °C. Membrana Cerámica Kerasep™, Novasep (Francia). Caracterización con agua



**Figura 34. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la presión. T = 80 °C. Membrana Cerámica Kerasep™, Novasep (Francia). Caracterización con agua**

A medida que aumenta la temperatura, se observa un aumento del coeficiente de permeabilidad. De hecho, a 40 °C el coeficiente de permeabilidad se encuentra en el límite entre nanofiltración y ósmosis inversa, mientras que, a 60 °C y a 80 °C, el coeficiente de permeabilidad ya toma valores propios de la nanofiltración (incluso a 80 °C, se encuentra cercano a los valores de la ultrafiltración).

Igualmente, se observa un descenso en la resistencia al paso de la membrana al aumentar la temperatura. Esta resistencia está relacionada con la que ofrece la propia membrana y con la difusividad y solubilidad de la disolución a tratar. A diferencia de las membranas poliméricas, que presentaban valores positivos de dicha resistencia especialmente al aumentar la temperatura (véase los valores de las ordenadas en el origen de las diferentes caracterizaciones realizadas); en este caso los valores de resistencia de la membrana son negativos incluso para altas temperaturas, lo que indica una mayor resistencia por parte de la membrana.

La Tabla XIX muestra los valores del coeficiente de permeabilidad y de la resistencia ofrecida por la membrana a las tres temperaturas estudiadas:

**Tabla XIX. Valores del coeficiente de permeabilidad y de la resistencia al transporte a través de la membrana a distintas temperaturas para una caracterización con agua. Membrana cerámica KERASEP™ Novasep (Francia)**

Temperatura (°C)	Coeficiente de permeabilidad $A_w$ ( $L h^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$ )	Resistencia al paso a través de la membrana ( $L h^{-1} m^{-2}$ )
40	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.24
60	$5.3 \cdot 10^{-5}$	0.21
80	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.12

*3.5.6. Membrana Cerámica Kerasep™ K01W, Novasep (Francia).  
Caracterización con Deptal EVP limpio*

Del mismo modo que se hizo con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.), se realizó una caracterización de la membrana cerámica Kerasep™ con Deptal EVP al 1.5 % m/V. No se incluyen las gráficas porque se obtuvieron resultados muy similares a los correspondientes a la caracterización con agua.

A la vista de los resultados de estas caracterizaciones, se decidió finalmente utilizar una membrana polimérica (Koch, EE.UU.) debido a su mayor relación superficie/volumen y a su menor precio por metro cuadrado. Además, la interacción que se produce entre el Deptal EVP y la membrana polimérica permite aumentar su permeabilidad acercando los valores a los obtenidos con la membrana cerámica (Novasep, Francia) e incluso superándolos holgadamente (membrana MPS-36, Koch, EE.UU.).

Por todos estos motivos, los resultados siguientes se refieren sólo a las membranas poliméricas de KOCH.



### ***3.6. Prefiltración de la alimentación o separación previa de la materia en suspensión***

Se ensayaron diferentes configuraciones de filtros como pretratamiento, con objeto de eliminar los sólidos en suspensión de la corriente a tratar. Posteriormente, en la etapa de nanofiltración se eliminarán los sólidos disueltos en esta corriente.

Teniendo en cuenta que las membranas espirales necesitan una prefiltración previa de 5-10  $\mu\text{m}$ , se colocaron inicialmente tan sólo tres filtros de profundidad de 100, 25 y 5 micras, observándose una rápida colmatación de los mismos.

El contenido de sólidos en suspensión en la alimentación se situaba cercano a 100 mg/L, dependiendo la frecuencia de intercambio de filtros, en parte, de las oscilaciones en la composición de la disolución tratada. No obstante, en la Tabla XX se muestra que en todos los casos la colmatación de los filtros se produjo muy rápidamente (siempre en menos de 60 horas).

Los resultados mostrados corresponden, en unos casos, a una única disolución de alimentación y, en otros, a diferentes disoluciones (debido a la imposibilidad de almacenar más de 2 metros cúbicos), de ahí que, en algunos casos, se muestre en la tabla intervalos de DQO.

**Tabla XX. Frecuencia de sustitución de los tres filtros de profundidad en función del volumen alimentado al equipo y de la DQO de la alimentación. (Sin filtro tipo bolsa)**

<b>Frecuencia de cambio de filtros (h)</b>	<b>Volumen alimentado al equipo (<math>\text{m}^3</math>)</b>	<b>DQO disolución tratada (<math>\text{mg O}_2/\text{L}</math>)</b>
20	2.1	6270
40	4.0	2500-3000
60	6.4	2500 – 3000
20	2.1	2948
10	1.1	10510
60	5.4	2000 – 3000
<b>180</b>	<b>15.2</b>	<b>1500 – 9000</b>

En general, a mayor DQO más rápida fue la colmatación de los filtros, llegándose a colmatar en tan sólo 10 horas para el caso de disoluciones con elevada carga orgánica.

No obstante, hay un factor adicional que incide en la rapidez de ensuciamiento o colmatación de los filtros, que es la temperatura. Los ensayos mostrados en la Tabla XX fueron realizados a temperaturas inferiores a 40 °C, excepto el último en el cual se logró trabajar durante 180 horas sin que se produjese colmatación de los filtros.

Este último ensayo fue realizado a una temperatura de 50-60 °C. Este ensayo es el más realista ya que la CIP trabaja a temperaturas superiores a 80 °C por lo que la corriente se prefiltraría en un hipotético caso real a temperaturas elevadas. A estas altas temperaturas es posible mantener una mayor cantidad de materia disuelta. En cambio, al descender la temperatura se produce un fenómeno de coagulación o floculación, observable a simple vista, el cual provoca, además la colmatación de los filtros. Este fenómeno se observa en la Figura 35:



**Figura 35. Efecto de la temperatura sobre la coagulación de la alimentación**

Las disoluciones mostradas en la Figura 35 corresponden a una muestra tomada aleatoriamente de los retornos de la CIP de yogur estudiada, la cual fue posteriormente mantenida durante una semana a temperatura ambiente con objeto de maximizar este fenómeno de coagulación y que fuese más visible en la foto.

Por tanto, con objeto de minimizar esa colmatación, resulta aconsejable trabajar a temperaturas elevadas. De todas formas, para ampliar aún más el tiempo de sustitución de los filtros, se decidió colocar otro filtro tipo bolsa de 200  $\mu\text{m}$ , el cual se encontraba alojado dentro de un portabolsas de acero inoxidable, quedando los contaminantes retenidos en la misma.

Estos filtros tienen la peculiaridad de soportar una carga de sólidos elevada y están especialmente indicados para aquellas aplicaciones en las que los requerimientos de calidad en el filtrado son inferiores a los exigidos en una filtración con cartuchos o, como en este caso, donde a continuación se realiza una filtración por cartuchos o de profundidad. Entre las ventajas de la filtración por bolsa se encuentran la posibilidad de tratar elevados caudales, amplia vida de las bolsas filtrantes y distribución de flujo regular y, por tanto, distribución de los contaminantes por toda la superficie del medio filtrante.

En la Tabla XXI, se muestran los resultados obtenidos para cuatro experimentos diferentes. Se observa una notable mejoría a pesar de que, en este caso, la alimentación fue filtrada a temperaturas inferiores a 40 °C, habiéndose producido la coagulación de la alimentación.

Debido al mayor número de horas de operación, se trataron disoluciones de muy distintas composiciones (todas provenientes de los retornos de la planta de yogur que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias)), de ahí que sea más difícil relacionar la DQO con la frecuencia de sustitución de filtros.

Asimismo, hay que señalar que esta frecuencia de cambio se refiere solamente a los filtros de profundidad. A lo largo de las casi 1500 horas que se trabajó con el filtro tipo bolsa, no fue necesario el reemplazo de éste último.

**Tabla XXI. Frecuencia de cambio de los tres filtros de profundidad en función del volumen alimentado al equipo y de la DQO de la alimentación. (Con filtro tipo bolsa)**

<b>Frecuencia de cambio de los filtros (h)</b>	<b>Volumen alimentado al equipo (m<sup>3</sup>)</b>	<b>DQO disolución tratada (mg O<sub>2</sub>/ L)</b>
370	31.4	1500 – 4500
273	23.1	2500 – 5000
477	39.2	2500 – 7500
290	27.1	2500 – 5500

Concluyendo, se necesita la colocación de un filtro de tipo bolsa de 200 micras y tres filtros de cartucho o profundidad de 100, 25 y 5 micras para evitar una rápida colmatación de éstos y, por tanto, un gasto importante en su sustitución.

Es cierto que la utilización de una membrana con una configuración tubular (en lugar de espiral) provocaría que la instalación de una prefiltración tan estricta no fuese necesaria. No obstante, esta prefiltración se justifica por las ventajas que ofrecen las membranas espirales frente a las tubulares:

- ✓ Menor volumen muerto
- ✓ Plantas más compactas (mayor relación superficie/volumen)
- ✓ Menor consumo energético

### ***3.7. Estudio de la densidad de flujo de permeado, $J$ , de una membrana espiral de corte molecular 300 Da (MPS-34, Koch, EE.UU.).***

Se investigó el comportamiento de la densidad de flujo de permeado frente a varios parámetros, los cuales se detallan a continuación. Este estudio fue realizado con dos membranas espirales, las cuales se diferenciaban en el umbral de corte molecular, 300 y 1000 Da. Ambas membranas estaban fabricadas con el mismo material y pertenecían al mismo fabricante, Koch® (EE.UU.).

En este apartado, se describen los resultados obtenidos con la membrana MPS-34 de umbral de corte molecular 300 Da:

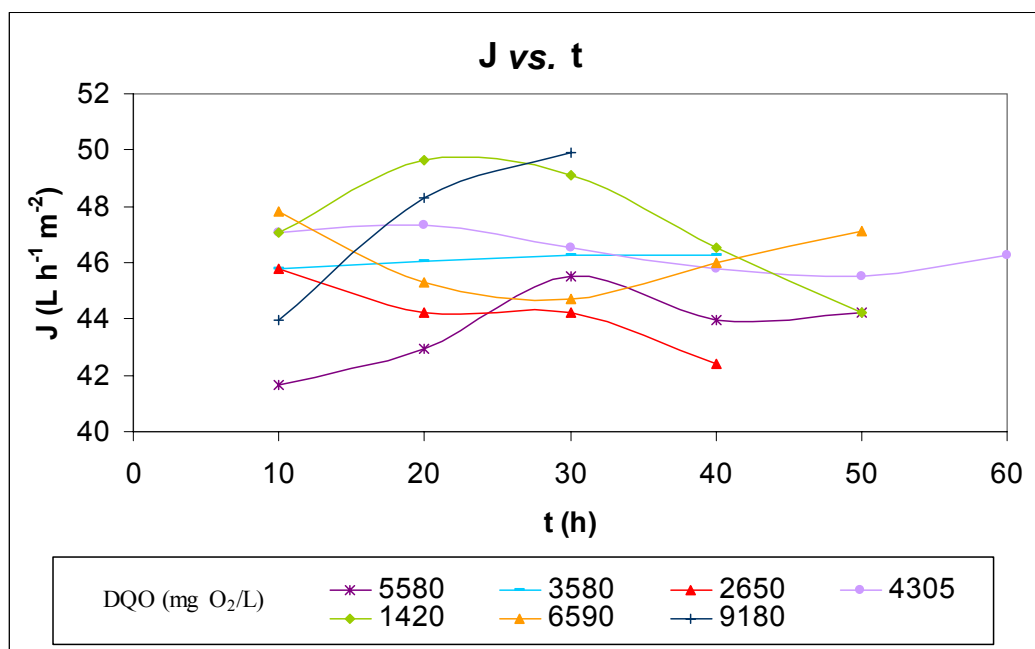
#### ***3.7.1. Variación de la densidad de flujo de permeado en función del grado de contaminación de la disolución. Membrana MPS34 (Koch, EE.UU.)***

Con objeto de comprobar la validez de la técnica se trataron corrientes con niveles de DQO muy diferentes, para probar que es posible tratar disoluciones con una elevada carga orgánica que pudiesen darse en ciertos momentos de la producción. Todas estas

disoluciones corresponden a diversas corrientes reales provenientes de la CIP de la planta de yogur que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias).

Los resultados, resumidos en la Figura 36, muestran que no hay una relación aparente entre la DQO (cada una de las líneas corresponde a una disolución de diferente DQO) y la densidad de flujo de permeado.

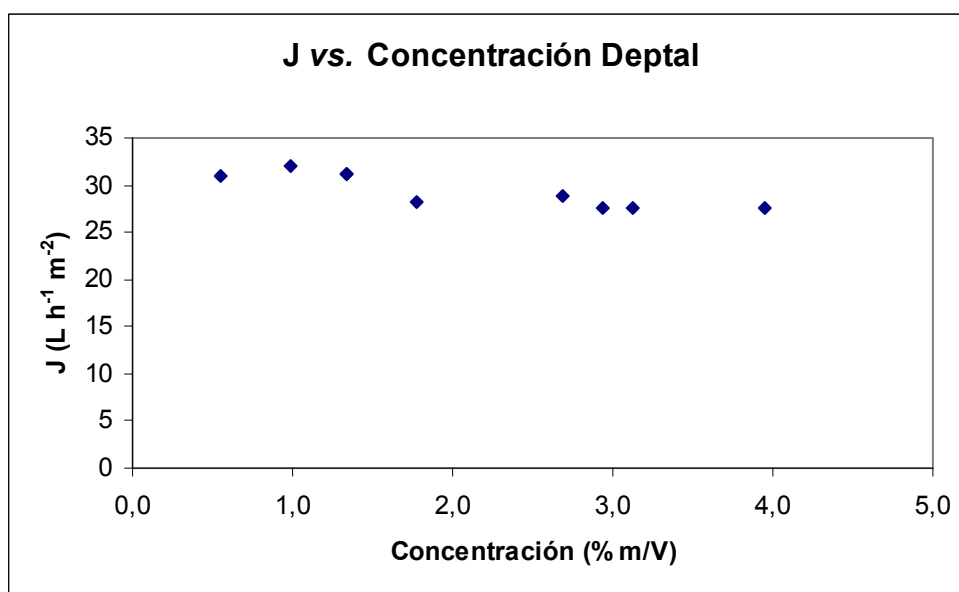
En todos los casos, se obtuvo un caudal comprendido entre 60 y 70 L/h achacándose las diferencias a variaciones en composición en las disoluciones, a oscilaciones en los parámetros de trabajo (presión, temperatura y caudal), al factor de concentración de volumen y al grado de ensuciamiento de la membrana.



**Figura 36. Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para diferentes valores de DQO**

### 3.7.2. Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

En experimentos realizados no se observó una diferencia significativa de la densidad de flujo de permeado cuando la membrana era expuesta a concentraciones variables de Deptal EVP, tal y como se aprecia en la Figura 37:



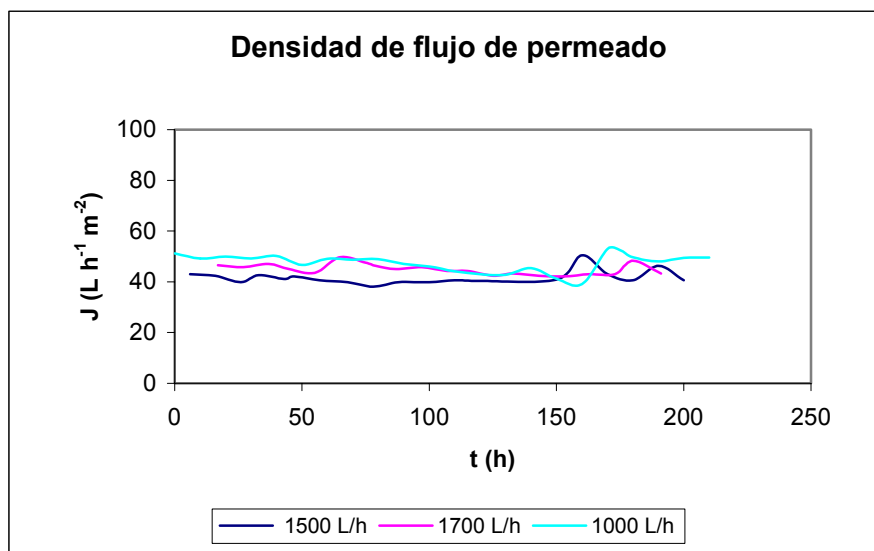
**Figura 37. Variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración del detergente Deptal EVP**

Las condiciones de experimentación fueron las establecidas anteriormente, es decir, una temperatura de 70 °C, una presión de 8 bar y un factor de recuperación del 80 %.

### 3.7.3. Variación de $J$ con el caudal de alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

En primer lugar, se estudió la influencia del caudal de alimentación sobre la densidad de flujo de permeado en el tiempo. Para ello, se eligieron tres caudales distintos: 1000, 1500 y 1700 L/h.

La Figura 38 muestra el comportamiento de la membrana durante 200 horas, para los tres caudales citados. Los tres experimentos fueron llevados a cabo en unas condiciones constantes de presión y temperatura (8 bar y 70 °C).



**Figura 38. Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para distintos caudales de flujo**

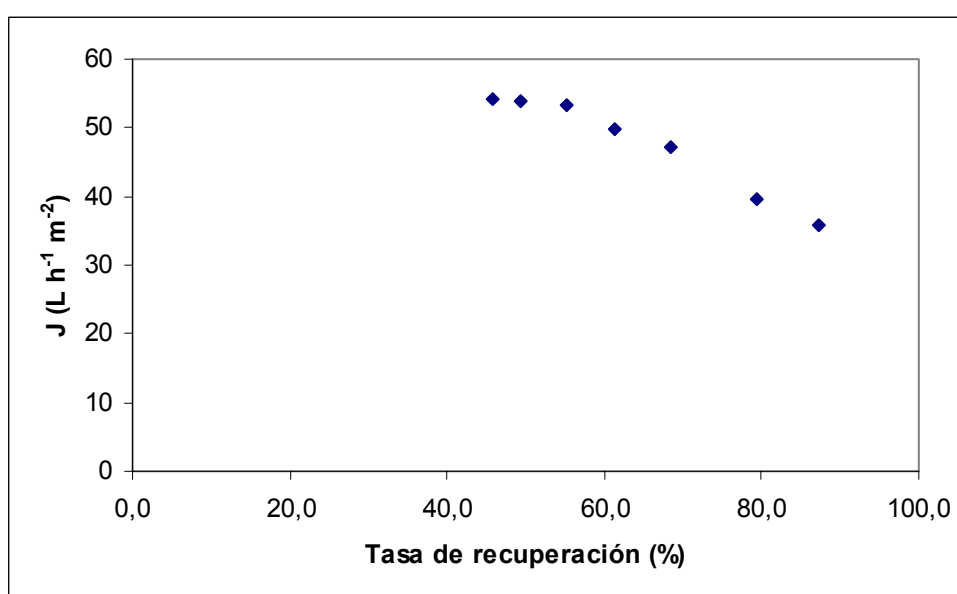
Como se aprecia, no se observa un comportamiento genérico del cual se pueda extraer una conclusión clara. De hecho, el caudal más pequeño, 1000 L/h, es el que origina una mayor densidad de flujo de permeado durante la mayor parte de la experimentación; y, no es el caudal más elevado (1700 L/h) el que la produce.

Las diferencias parecen más achacables a las diferentes composiciones de las disoluciones tratadas y, también, a pequeñas variaciones de presión que se produjeron por la necesidad de ajustar el caudal a un valor fijo. De hecho, la experimentación a 1000 L/h fue realizada con una presión de 8.2 – 8.3 bar y la de 1700 L/h a 8.0 – 8.1 bar.

Tampoco se observó una incidencia importante en la frecuencia de limpieza de las membranas, por todo ello se recomienda trabajar a caudales reducidos que minimicen el consumo energético. No obstante, hay que tener en cuenta que caudales muy bajos pueden provocar un rápido ensuciamiento de la membrana.

### 3.7.4. Variación de $J$ con distintos grados de recuperación del detergente. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

Los experimentos fueron realizados con una disolución de Deptal EVP al 2% a una temperatura de 70°C y una presión a través de la membrana de 8 bar, modificando el caudal de concentrado con objeto de obtener grados de recuperación del detergente variables. Así la tasa de recuperación se define como el caudal de permeado dividido por el caudal total alimentado (permeado + concentrado). Los resultados se muestran en la Figura 39:



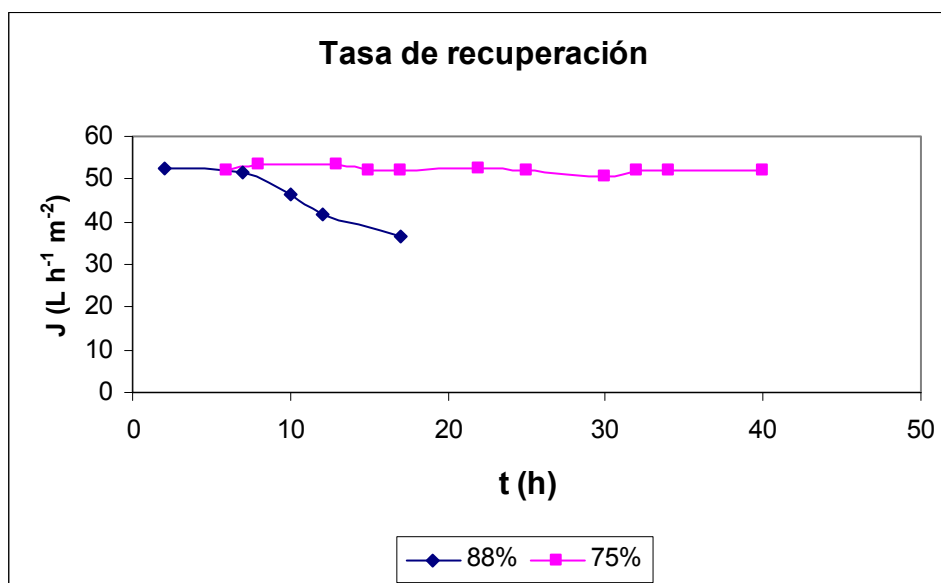
**Figura 39. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la tasa de recuperación**

A partir de la Figura 39, se puede deducir que, para una tasa de recuperación del 60%, o para un factor de recuperación en volumen (VCF) hasta 2.5, no se observa un descenso significativo de la densidad de flujo de permeado. No obstante, se decidió finalmente un factor de recuperación de volumen del 80% con objeto de aumentar el rendimiento de la operación. Además, las diferencias en los valores de  $J$  entre una tasa de recuperación de 60 y de 80 % no era tan elevadas para el caso de disoluciones provenientes de la CIP de yogur, contaminadas con sólidos lácteos.

Asimismo, en condiciones reales, es decir, con disoluciones provenientes de la CIP de yogur, se observó que para un 80 % de recuperación la densidad de flujo de



permeado se mantenía constante no produciéndose un descenso significativo del mismo tal y como se aprecia en la Figura 40:



**Figura 40. Variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo frente a dos VCF diferentes**

Se observaron fuertes descensos de la densidad de flujo de permeado para un 88 % de recuperación, mientras que a un 75 % la densidad de flujo de permeado se mantuvo estable. De todas formas, hay que indicar que la densidad de flujo de permeado indicada en la Figura 40 es superior a la obtenida normalmente situándose, generalmente, en torno a los  $40 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ . Estos valores superiores obtenidos son debidos a que este experimento fue realizado a una presión a través de la membrana de 9 bar, ligeramente superior a la presión de 8.1 bar establecida posteriormente como óptima. Igualmente, la membrana se encontraba limpia, no habiéndose formado todavía ninguna capa de polarización sobre su superficie. No obstante, en experimentos posteriores realizados a 8.1 bar, se obtuvieron los mismos resultados ( $J \approx 40 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

### 3.7.5. Comportamiento de la nanofiltración frente a cambios de composición de la alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

Con objeto de comprobar la eficacia de la técnica de nanofiltración frente a grandes variaciones de composición en la corriente a tratar, se decidió realizar varios experimentos con disoluciones sintéticas de proteínas, lactosa, materia grasa y sales presentes en la leche. Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura de 70 °C, una presión de 8 bar, un factor de recuperación del 80% y una concentración del Deftal del 2%. Igualmente, en todos los casos se recirculó el permeado y el concentrado al tanque de alimentación. Los resultados se detallan para distintas soluciones sintéticas:

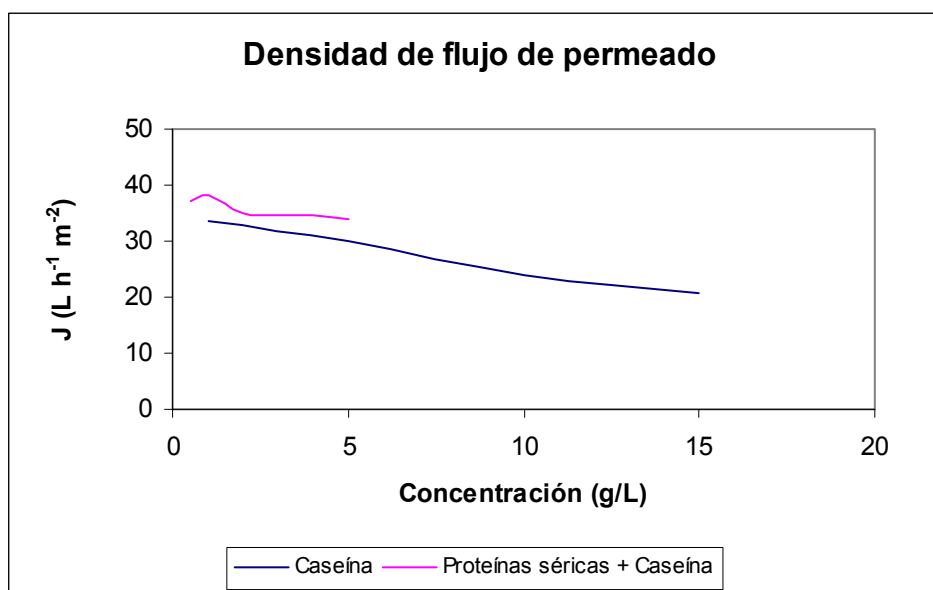
➤ Disolución de Deftal enriquecida en caseína.

A partir de un concentrado de caseína en polvo con una concentración del 90 % en caseína, se prepararon varias disoluciones a concentraciones variables de caseína (hasta 15 g/L). Los experimentos de NF realizados mostraron una rápida caída de la densidad de flujo de permeado para concentraciones superiores de 5 g/L de caseína. A dichas concentraciones, se observó igualmente un aumento de la DQO del permeado como consecuencia del paso de péptidos a través de la membrana de nanofiltración. No obstante, hay que señalar que esas concentraciones son muy superiores a las hasta ahora analizadas en disoluciones reales (normalmente el contenido proteico *en el concentrado* era menor que 0.5 g/L).

➤ Disolución de Deftal enriquecida en proteínas

A continuación, se decidió utilizar un concentrado de proteínas obtenido por ultrafiltración de leche desnatada y posterior secado, de modo que la relación caseína/proteínas séricas se encontraba en la misma proporción que en la leche, es decir, 80/20. En este caso, se observó un rápido aumento de la DQO de la alimentación tomando valores superiores a 10 000 mg O<sub>2</sub>/L a tan sólo una concentración de 5 g/L del concentrado. No obstante, a diferencia del caso anterior no se observó un aumento significativo de la DQO del permeado, por lo que cabe concluir que la presencia de proteínas séricas mejora los rechazos de la membrana a las proteínas. Asimismo, la caída de la densidad de flujo de permeado no fue tan importante como en el caso

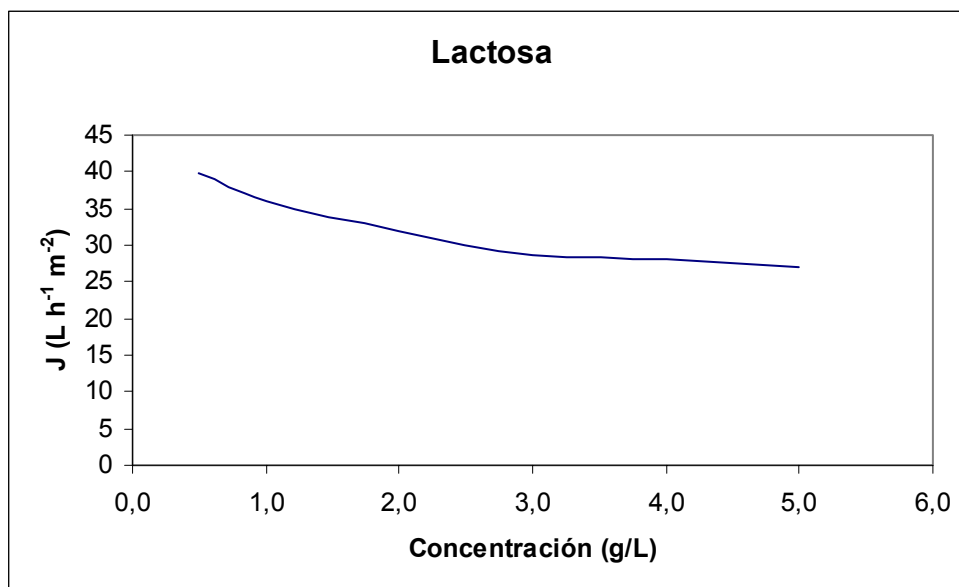
anterior, deteniéndose esa caída una vez formada la capa de polarización. La formación de esta capa de polarización pudo ser la responsable de haber obtenido un mejor rechazo proteico que en el caso del concentrado de caseína. No obstante, es cierto que este experimento se detuvo a concentraciones de 5 g/L de proteínas (a diferencia de la caseína donde se llegó hasta 15 g/L) debido a los elevados valores de DQO, los cuales podían dificultar la limpieza posterior de la membrana.



**Figura 41. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de proteínas. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

➤ Disolución de Deptal enriquecida en lactosa

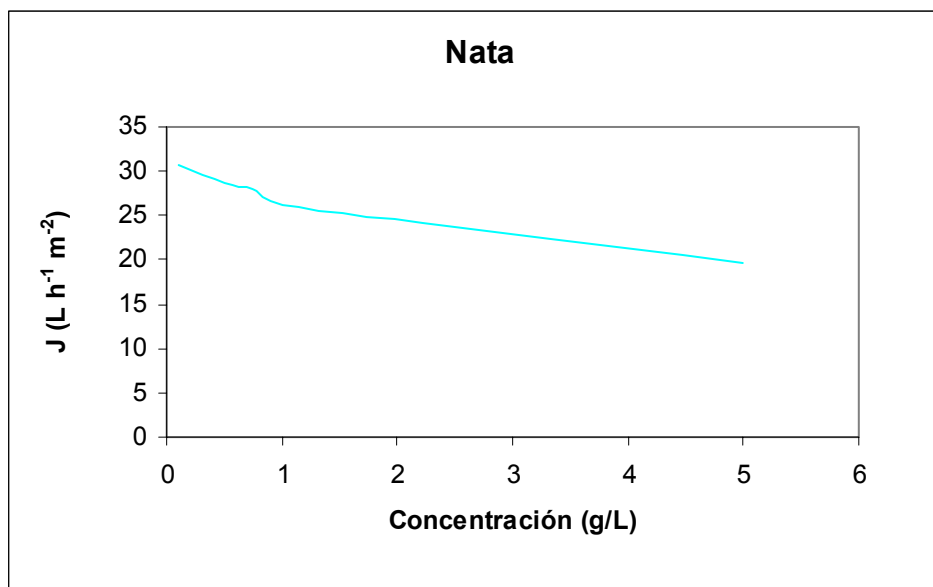
Se utilizó a continuación un concentrado de lactosa en polvo con una concentración mínima de lactosa del 99 % en base seca. Se prepararon varias disoluciones con concentración hasta 3 g/L. Los experimentos de NF mostraron una caída inicial de la densidad de flujo de permeado, que tras la formación de una capa de polarización en las proximidades de la superficie de la membrana tendió a estabilizarse. Para la mayor concentración ensayada (3 g/L), se observó un ligero aumento de la DQO del permeado. No se realizaron experimentos a concentraciones más elevadas de lactosa debido a los altos valores de DQO obtenidos en la alimentación.



**Figura 42. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de lactosa. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

➤ Disolución de Deptal enriquecida en materia grasa

Igualmente, se utilizó una disolución de Deptal EVP a la que se añadió nata al 40 % con el objeto de comprobar la respuesta de la membrana ante un posible aumento de la concentración de materia grasa en la disolución de entrada a la planta de nanofiltración. En este caso, se observó un rápido ensuciamiento de la membrana, con lo que a 5 g/L se decidió detener el experimento ya que se observó un rápido descenso de la densidad de flujo de permeado (superior a 10 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>). A diferencia de lo que ocurrió con el experimento llevado a cabo con lactosa, no se observó ninguna estabilización de J en las concentraciones estudiadas. Además, después de este experimento fue necesaria una limpieza exhaustiva de la membrana, lo cual no ocurrió en los ensayos realizados con lactosa, sales o concentrados de proteínas.

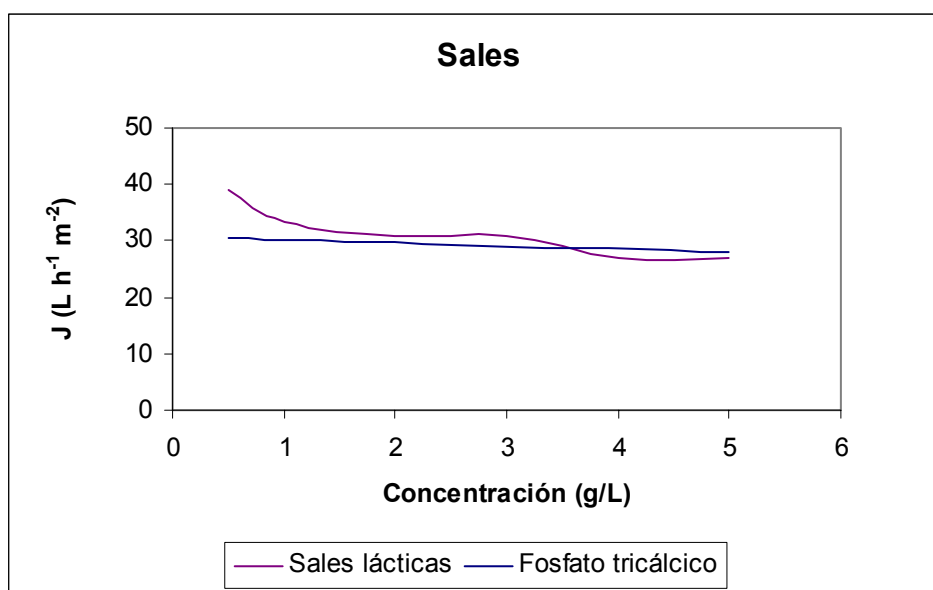


**Figura 43. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de nata al 40 % de materia grasa. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

- Concentrado de sales presentes en la leche.

En primer lugar, se utilizó un concentrado de sales lácticas, obtenido a partir de retenidos de ultrafiltración de leche, separándose tanto la lactosa junto con las sales de la leche. Por tanto, la concentración de sales se encuentra en la misma proporción que en la leche. En este caso no se observaron diferencias significativas ni en la densidad de flujo ni en la calidad del permeado, por lo que cabe pensar que no son responsables del ensuciamiento de la membrana.

No obstante, este concentrado contiene restos de lactosa por lo que, para evitar posibles desviaciones de los resultados debido a la presencia de lactosa se decidió utilizar fosfato tricálcico para comprobar el comportamiento de un concentrado de sales sin lactosa. En ambos casos se obtuvo una densidad de flujo de permeado estable. Los resultados se resumen en la Figura 44:

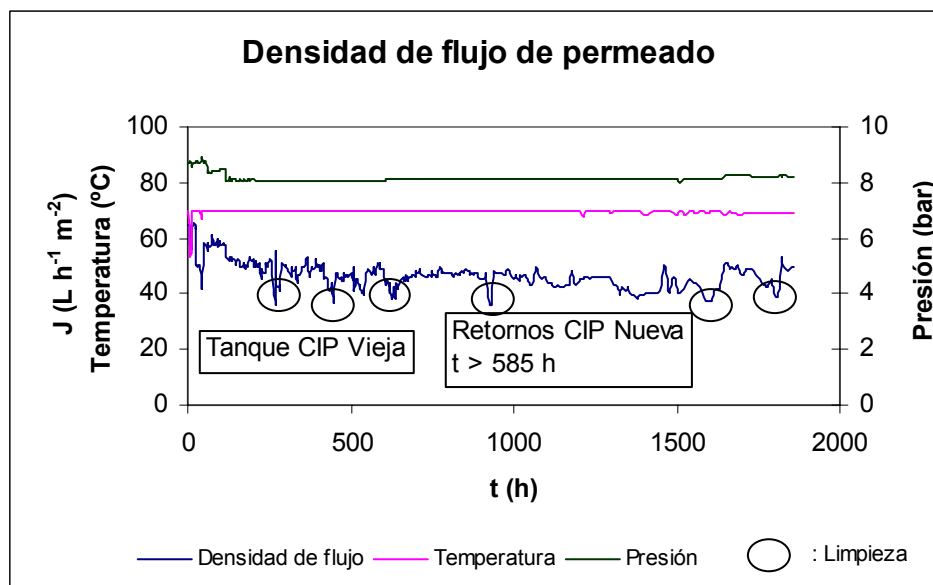


**Figura 44. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a cambios en la concentración de sales. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

De estos experimentos realizados se puede concluir que la validez de esta técnica de NF se ve afectada sólo para elevadas concentraciones de caseína y de materia grasa, que son, en todo caso, muy superiores a las encontradas hasta ahora en los análisis realizados a las disoluciones reales tratadas.

### 3.7.6. Comportamiento de la operación de nanofiltración a largo plazo. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

Con objeto de comprobar la eficacia de la técnica en unas condiciones tan extremas de pH (>12) y temperatura (70 °C, aproximadamente) se operó con una membrana espiral con un umbral de corte molecular de 300 Da (MPS-34, Koch, EE.UU.) durante 2000 horas a una temperatura de 70 °C y a una presión media a través de la membrana de 8.1 bar. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 45:



**Figura 45. Estabilidad de la densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

Los primeros puntos de la Figura 45 muestran una densidad de flujo de permeado superior debido a que fueron tomados a una presión de 9 bar, ligeramente superior a la del resto del experimento. La temperatura se mantuvo constante en 70 °C y las disoluciones fueron tomadas de dos CIP de yogur. Durante las primeras 585 horas, la alimentación a la planta piloto de NF provino del tanque de detergente de la CIP antigua de la planta de yogur que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias). Posteriormente, y, como consecuencia del cambio a una instalación CIP más moderna, la alimentación provino de los retornos de la nueva CIP instalada en la misma planta.

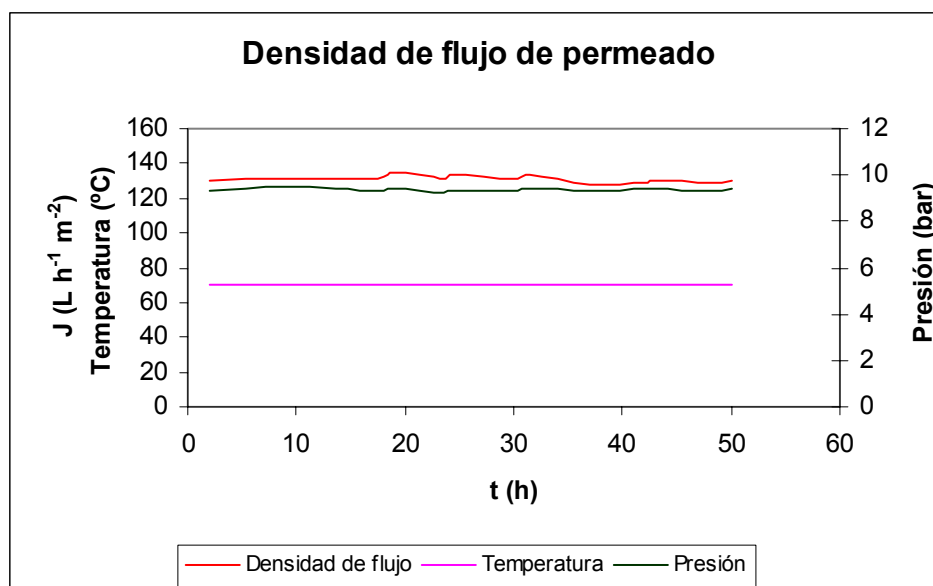
Como dato positivo hay que señalar el escaso número de limpiezas realizadas a lo largo de las 2000 horas, tan sólo seis indicadas con círculos en la Figura 45.

Se aprecia, por tanto, una densidad de flujo de permeado muy estable a lo largo de las 2000 horas que duró el experimento quedando comprobado, con esto, la estabilidad de la técnica de nanofiltración cuando se destina a este fin.

### ***3.8. Estudio de la densidad de flujo de permeado (J) de una membrana espiral de umbral de corte molecular 1000 Da. MPS-36 (Koch, EE.UU.)***

Se operó con la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) durante, aproximadamente, 50 horas, con objeto de comprobar la estabilidad de la densidad de flujo proporcionada por la misma en unas condiciones constantes de presión (9.0-9.3 bar), temperatura (70 °C) y factor de recuperación (80 % aproximadamente).

La disolución alimentada provenía de nuevo de la CIP de yogur de CAPSA. El pH se mantuvo siempre estable en valores ligeramente superiores a 12. La Figura 46 es una indicación de los resultados obtenidos:



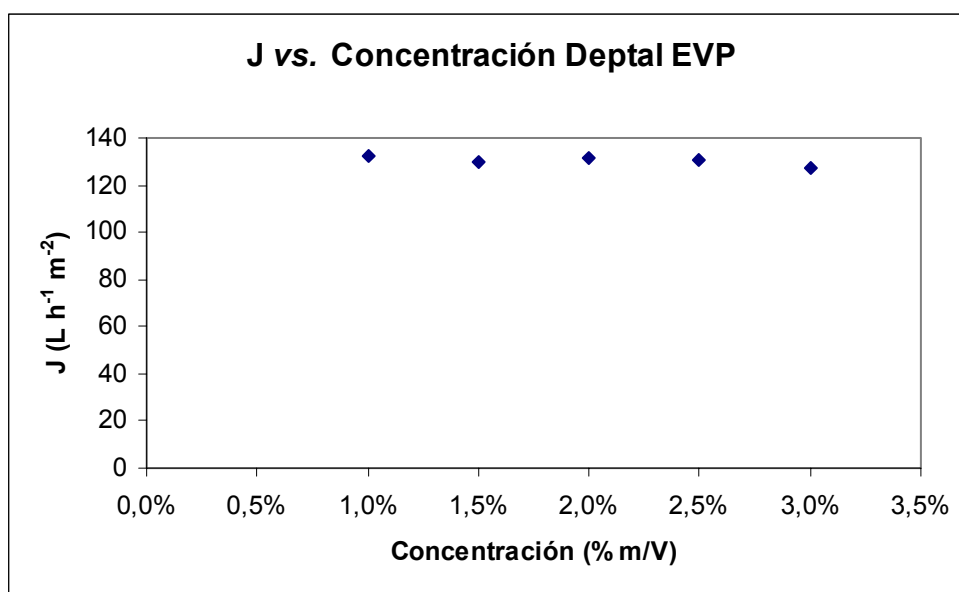
**Figura 46. Estabilidad de la densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

Durante el tiempo que duró el experimento, no fue necesaria ninguna limpieza de la membrana.



3.8.1. *Variación de la densidad de flujo de permeado en función de la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)*

En experimentos realizados no se observó una diferencia significativa de la densidad de flujo de permeado cuando la membrana era expuesta a concentraciones variables de Deptal EVP, tal y como se aprecia en la Figura 47:



**Figura 47. Variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración del detergente Deptal EVP. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

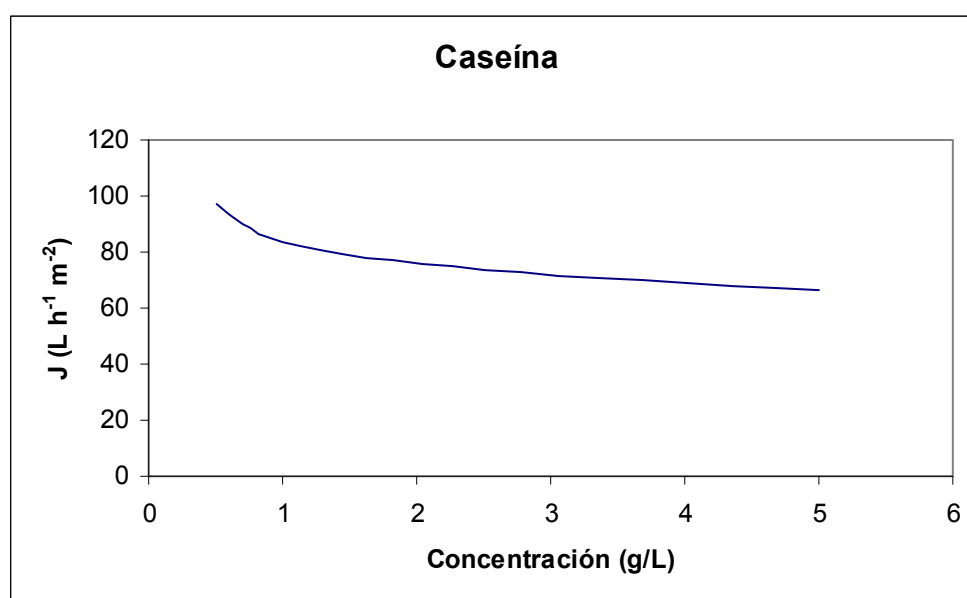
Las condiciones de experimentación fueron las establecidas anteriormente, es decir, una temperatura de 70 °C, una presión de 9.1 bar y un factor de recuperación del 80 %.

### 3.8.2. Comportamiento de la nanofiltración frente a cambios de composición de la alimentación. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)

Al igual que se hizo con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) y con objeto de escoger la mejor alternativa entre ambas membranas, se realizaron varios experimentos con disoluciones sintéticas de proteínas, lactosa, materia grasa y sales presentes en la leche. Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura de 70 °C, una presión media a través de la membrana de 9.1 bar, un factor de recuperación del 80% y una concentración del Deftal del 2%. Igualmente, en todos los casos se recirculó el permeado y el concentrado al tanque de alimentación. Los resultados se detallan para distintas disoluciones sintéticas:

- Disolución de Deftal enriquecida en caseína.

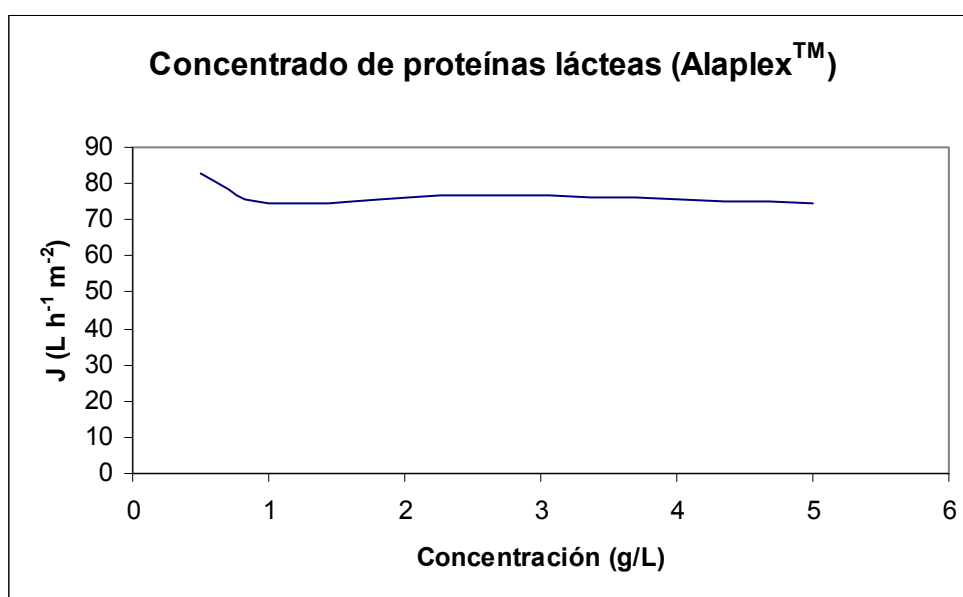
A partir de un concentrado de caseína en polvo con una concentración del 90 % en caseína, se prepararon varias disoluciones a concentraciones variables de caseína (hasta 5 g/L). Los experimentos de NF realizados mostraron una rápida caída de la densidad de flujo de permeado, como se muestra en la Figura 48:



**Figura 48. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de caseína. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

➤ Disolución de Deptal enriquecida en proteínas

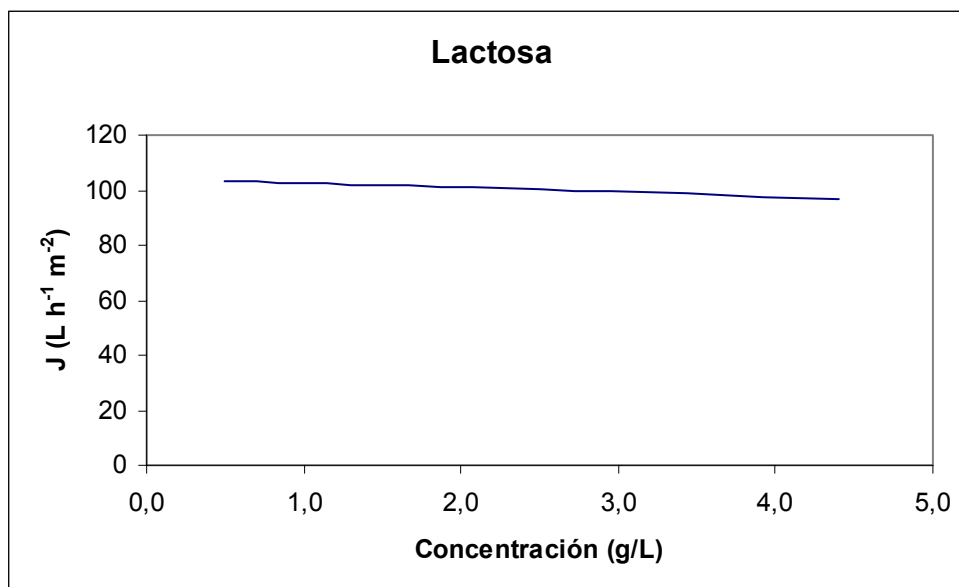
A continuación, se decidió utilizar el concentrado de proteínas Alaplex™ (Fonterra, Nueva Zelanda) obtenido por ultrafiltración de leche desnatada y posterior secado, de modo que la relación caseína/proteínas séricas se encontraba en la misma proporción que en la leche, es decir, 80/20. En este caso, la caída de la densidad de flujo de permeado descendió rápidamente en un principio, deteniéndose esa caída una vez formada la capa de polarización, como se indica en la Figura 49:



**Figura 49. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de proteínas. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

➤ Disolución de Deptal enriquecida en lactosa

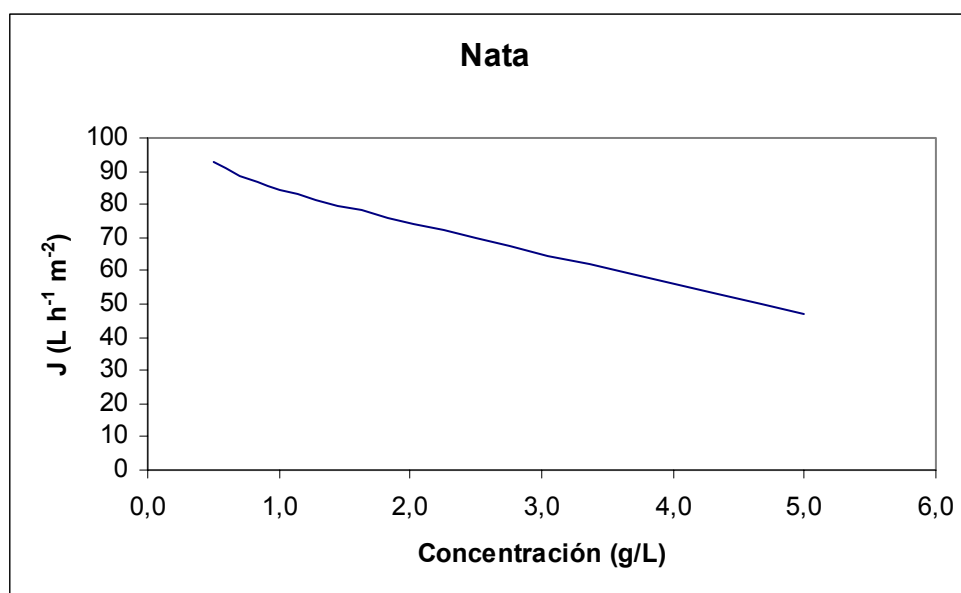
Se utilizó, a continuación, un concentrado de lactosa en polvo con una concentración mínima de lactosa del 99 % en base seca. Se prepararon varias disoluciones con concentración hasta 4.5 g/L. Los experimentos de NF muestran una ligera caída de la densidad de flujo de permeado. No se realizaron experimentos a concentraciones más elevadas de lactosa debido a los altos valores de DQO obtenidos en la alimentación.



**Figura 50. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de lactosa. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

➤ Disolución de Deftal enriquecida en materia grasa

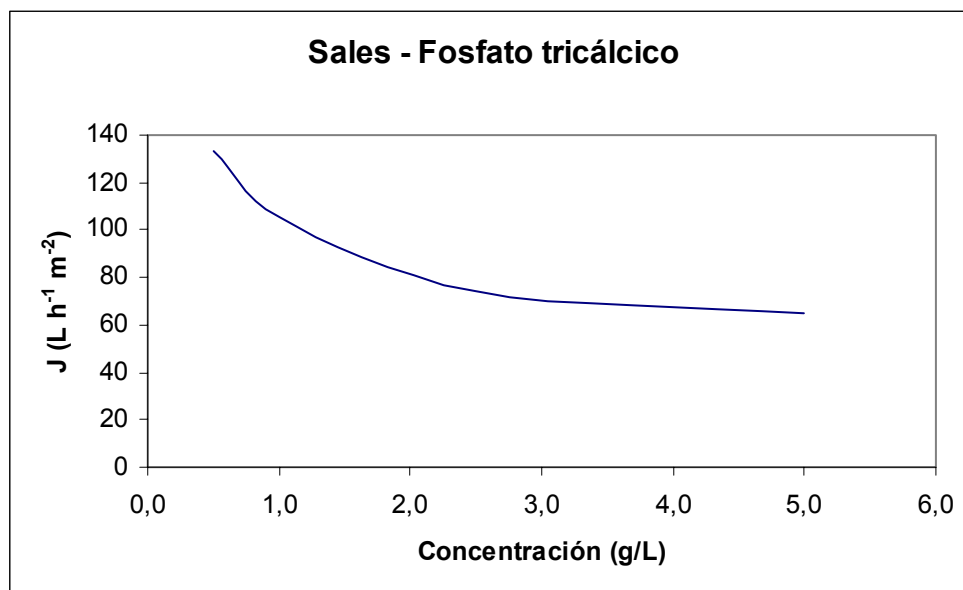
Igualmente, se utilizó como alimentación una disolución de Deftal EVP a la que se añadió nata al 40 % con objeto de comprobar la respuesta de la membrana ante un posible aumento de la concentración de materia grasa en la disolución de entrada a la planta de nanofiltración. En este caso, se observó un rápido ensuciamiento de la membrana, con lo que a 5 g/L se decidió detener el experimento con objeto de no provocar un ensuciamiento irreversible a la membrana. La Figura 51 es una representación de los valores de densidad de flujo de permeado de NF obtenidos en este experimento:



**Figura 51. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a la concentración de nata al 40 % de materia grasa. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

➤ Concentrado de sales presentes en la leche

A diferencia de lo ocurrido con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) la adición de sales (concretamente de fosfato tricálcico) a una disolución de Deptal EVP al 2 % m/V provoca una rápida caída de la densidad de flujo de permeado que tiende a estabilizarse con el tiempo. Es posible que este fenómeno sea debido al mayor rechazo que presenta la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) a las sales, lo cual provoca el descenso de la densidad de flujo de permeado de NF ya para muy bajas concentraciones y, por tanto, una estabilización de J o una formación de la capa de polarización mucho más temprana. Sin embargo, para la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) la estabilización de J parece producirse sólo para altas concentraciones de sales, seguramente cuando se alcanzan mayores rechazos de dureza como puede observarse en la Figura 65. Los resultados se resumen en la Figura 52:



**Figura 52. Variación de la densidad de flujo de permeado frente a cambios en la concentración de sales. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

De los experimentos realizados se puede concluir que la validez de la técnica de NF se ve afectada para elevadas concentraciones de caseína, sales y materia grasa, que son, en todo caso, muy superiores a las encontradas hasta ahora en los análisis realizados a las disoluciones reales tratadas. Esta conclusión concuerda con la obtenida para la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) a excepción de las sales donde la caída de la densidad de flujo fue superior para la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) seguramente debido a que el rechazo de sales se produce sólo a concentraciones elevadas en lugar de forma paulatina (Figura 65).

### ***3.9. Estudio de las características físico-químicas del permeado de NF en distintas condiciones de operación. Membrana MPS-34. (Koch, EE.UU.).***

Todos los resultados indicados en este apartado se refieren al permeado y al concentrado de una membrana polimérica de 300 Da de corte molecular, es decir, la MPS-34 (Koch, EE.UU.). Más adelante, en el apartado 3.10, se indicará de manera más somera los resultados obtenidos para la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU. 1000 Da).

De manera general y en experimentos llevados a cabo durante 2000 horas de operación con la citada membrana polimérica (MPS-34, Koch, EE.UU.), se ha obtenido una corriente de permeado con las siguientes características:

**Tabla XXII. Características físico-químicas del permeado de NF. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

<b>Características del permeado</b>	<b>Valor</b>
pH	> 12
EST (%)	0.9 – 1.0
Conductividad (mS/cm)	10-20
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1500 – 2500
Dureza (mg Ca/L)	< 4
Tensión Superficial (mN/m)	30 - 40
Tensioactivos aniónicos (mg/L)	1 - 2
Grasas y aceites (%)	< 0.05
Nitrógeno proteico (g/L)	< 0.1
Lactosa (g/L)	< 0.1
Sólidos en suspensión (g/L)	< 0.1

A partir de los resultados, indicados en la Tabla XXII, se puede concluir que la sosa y la potasa presentes en el Deptal EVP atraviesan sin dificultad la membrana, manteniendo el permeado las propiedades fuertemente alcalinas del detergente Deptal EVP (conductividad y pH elevados). Este hecho fue también comprobado mediante sendas valoraciones con ácido clorhídrico 0.1 N.

Asimismo, los elevados valores de DQO unido a las reducidas concentraciones de lactosa y de proteínas hacen pensar que están atravesando la membrana moléculas provenientes del detergente. Esto viene corroborado por la reducida tensión superficial del permeado, lo cual demuestra que en dicha corriente se encuentran presentes tensioactivos. Aunque éste punto se discutirá más adelante en el apartado 3.14.7 debido a que algunos péptidos pueden tener también propiedades tensioactivas.

Igualmente, el EST del permeado se mantuvo estable y prácticamente igual al del Deptal EVP a una concentración del 2 % m/V.

A continuación, se describe la influencia de estas variables:

### *3.9.1. pH y conductividad del permeado de NF*

Ambos valores siempre han sido iguales a los del detergente agotado alimentado a la planta piloto de nanofiltración y, por tanto, también a los del concentrado o del rechazo.

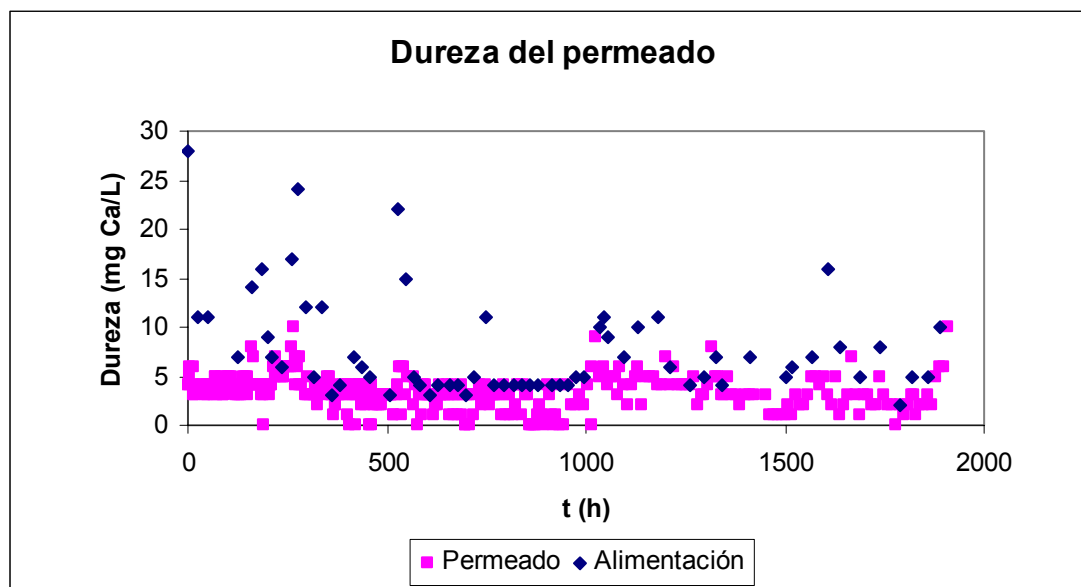
Los valores de conductividad corresponden a una concentración del detergente comprendida entre 1.0 y 2.0 % m/V como se puede extrapolar de la Tabla V.

### *3.9.2. Dureza del permeado de NF*

Se han nanofiltrado disoluciones con valores muy diversos de dureza (entre 5 y 28 mg Ca/L) a lo largo de 2000 horas de operación obteniéndose, en todos los casos, valores de la dureza total en el permeado inferiores a 4 mg Ca/L, independientemente de los valores de la dureza de la alimentación.

Estos resultados se muestran en la Figura 53:





**Figura 53. Dureza del permeado de NF y de la alimentación**

Como se observa, en la Figura 53, en todos los casos la dureza del permeado fue inferior a la de la alimentación, independientemente del valor tomado por ésta. Con objeto de destacar este comportamiento, se muestran algunos valores característicos de la dureza en el permeado de NF y en la corriente alimentada a la planta piloto de nanofiltración, así como de los correspondientes valores de rechazo de dureza por la membrana, en la Tabla XXIII:

**Tabla XXIII. Valores del rechazo de la dureza**

Dureza alimentación (mg Ca/L)	Dureza permeado (mg Ca/L)	Rechazo de dureza (%)
28	4	86
22	4	82
14	4	71
11	4	64
9	4	56
7	3	57
5	3	40
4	3	25
3	3	0

En la Tabla XXIII se puede observar que los valores del rechazo de dureza son muy dispares, dependiendo de la dureza de la alimentación, y que, aunque en la alimentación pueden variar considerablemente los valores de la dureza, en el permeado de NF se mantienen estables, alrededor de 4 mg Ca/L.

### 3.9.3. DQO del permeado de NF

La demanda química de oxígeno del permeado se mantuvo siempre entre 1500 y 2500 mg O<sub>2</sub>/L. Este dato es significativo, ya que se conocen los valores de la DQO del detergente Deptal EVP en función de la concentración, los cuales se muestran en la Tabla XXIV:

**Tabla XXIV. Valores de la DQO del detergente Deptal EVP a distintas concentraciones**

Concentración (% m/V)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
0.1	340
0.4	630
1.0	1436
1.3	1892
1.5	1988
2.0	2654
3.0	4390
4.0	5560
5.0	7700

Por tanto, si la DQO del permeado se sitúa entre 1500 y 2500 mg O<sub>2</sub>/L, la concentración del detergente en el permeado deberá estar entre 1.0 y 2.0 % m/V siempre y cuando no haya otras sustancias que contribuyan a la DQO. De todas formas, los análisis realizados mostraron la ausencia de proteínas, lactosa y materia grasa en el permeado al menos en cantidades apreciables; por lo que cabe pensar que esa DQO proviene de los componentes del detergente.

Igualmente, los valores de la conductividad del permeado de NF señalan que la concentración de detergente se encuentra también 1.0 y 2.0 % m/V. De hecho, se ha

observado que al descender la conductividad del permeado también descendía su DQO. En la Tabla XXV, se muestran algunos ejemplos:

**Tabla XXV. Comparación de la conductividad, DQO y concentración del permeado de NF**

Conductividad (mS/cm)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Concentración (% m/V)
3.0	402	0.2
9.4	1520	0.8
<b>11.5</b>	<b>1768</b>	<b>1.1</b>
<b>11.9</b>	<b>1325</b>	<b>1.1</b>
14.0	1690	1.4
15.1	1690	1.6
<b>20.7</b>	<b>1772</b>	<b>2.2</b>
<b>20.6</b>	<b>3230</b>	<b>2.1</b>
27.4	2900	2.7
32.3	4900	3.5
37.0	7690	4.2

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla XXV, la conductividad y la concentración del detergente Deptal EVP en el permeado muestran una correlación lineal. Esto es lógico, ya que la concentración del detergente se ha obtenido por valoración de 10 mL de muestra con ácido clorhídrico 0.1 N, multiplicando los mililitros gastados por un factor de corrección (igual a 0.21), para obtener el resultado en % m/V. Este factor de corrección viene dado por el fabricante y está directamente relacionado con la masa molar del detergente, la cual es igual a 210 g/mol. Esta masa molar media se obtiene sabiendo que son necesarios 7.15 mL de ácido clorhídrico 0.1 N para neutralizar 10 mL de una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V:

$$[\text{Deptal EVP}] = \frac{(0.1 \text{ N}) \cdot (7.15 \text{ mL})}{10 \text{ mL}} = 0.0715 \text{ mol/L} \quad [2]$$

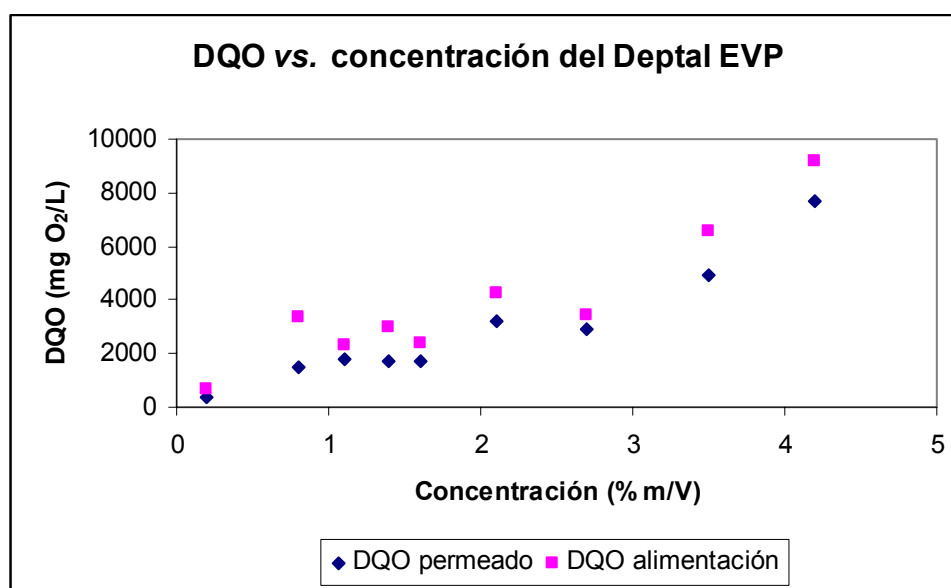
Se ha considerado que la reacción es un mol del detergente Deptal EVP por cada mol de HCl, debido a que en dicha reacción participan básicamente la sosa y la potasa que el detergente Deptal EVP contiene.

A partir de la concentración conocida del detergente Deptal EVP, es posible calcular la masa molecular media del mismo.

$$MM_{Deptal} = \frac{1.5 \text{ g}}{100 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{0.0715 \text{ mol}} = 210 \text{ g/mol} \quad [3]$$

No obstante, la DQO no sigue un comportamiento tan lineal, aunque tiende a aumentar con la conductividad y la concentración. Todos los experimentos fueron realizados a una presión a través de la membrana de 8.1 bar, a una temperatura de 70 °C y a un VCF del 75%. El hecho de que existan discrepancias en algunos casos puede ser debido a oscilaciones en las condiciones de operación, especialmente del VCF, ya que el elevado volumen muerto de la instalación (25 litros) pudo influir en el VCF y en el tiempo necesario para alcanzarlo. También el diferente contenido en sólidos lácteos de las distintas disoluciones tratadas pudo tener influencia en los valores tomados.

Estos resultados se confirmaron nanofiltrando disoluciones de diferente concentración, tal y como se observa en la Figura 54:

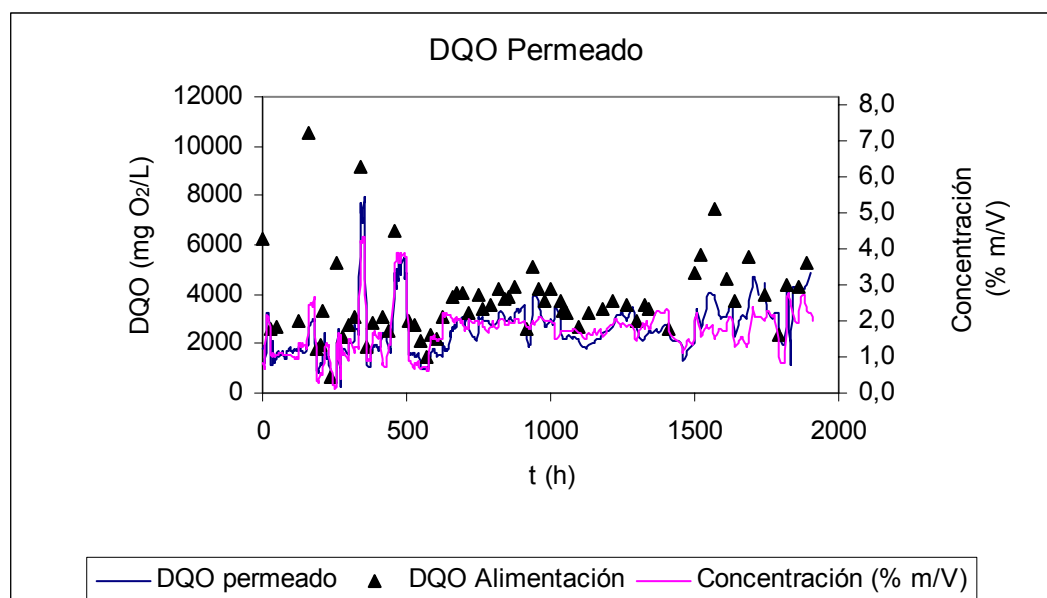


**Figura 54. Variación de la DQO del permeado de NF y la alimentación para distintas concentraciones de Deptal EVP. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

En la Figura 54 se observa que un aumento de la concentración del detergente Deptal EVP provoca un aumento de la DQO tanto en la alimentación a la membrana como en el permeado de NF, aunque es cierto que, a medida que aumenta la concentración del detergente Deptal EVP, el rechazo aumenta ligeramente, pudiendo ser debido a la retención parcial de algún componente del detergente, la cual se hace más importante a medida que aumenta la concentración de ese componente. Este

experimento fue realizado a una presión a través de la membrana de 8.1 bar, a una temperatura de 70 °C y con un factor de recuperación del detergente del 80 %.

Por tanto, una vez conocido este hecho, es posible correlacionar la concentración del detergente y su DQO en el permeado de NF:



**Figura 55.** Variación de la DQO del permeado con la concentración del detergente. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

En la Figura 55 se puede observar que, de manera general, un aumento de la concentración de detergente en el permeado provoca un aumento de la DQO del mismo. Los ejes de ordenadas de la DQO y de la concentración están dispuestos de acuerdo con los valores indicados en la Tabla XXIV, de forma que a una determinada concentración le corresponde el valor de DQO situado en el eje de ordenadas contrario. De esta forma, se observa que las líneas que muestran los valores de la DQO del permeado y su concentración tienden a superponerse.

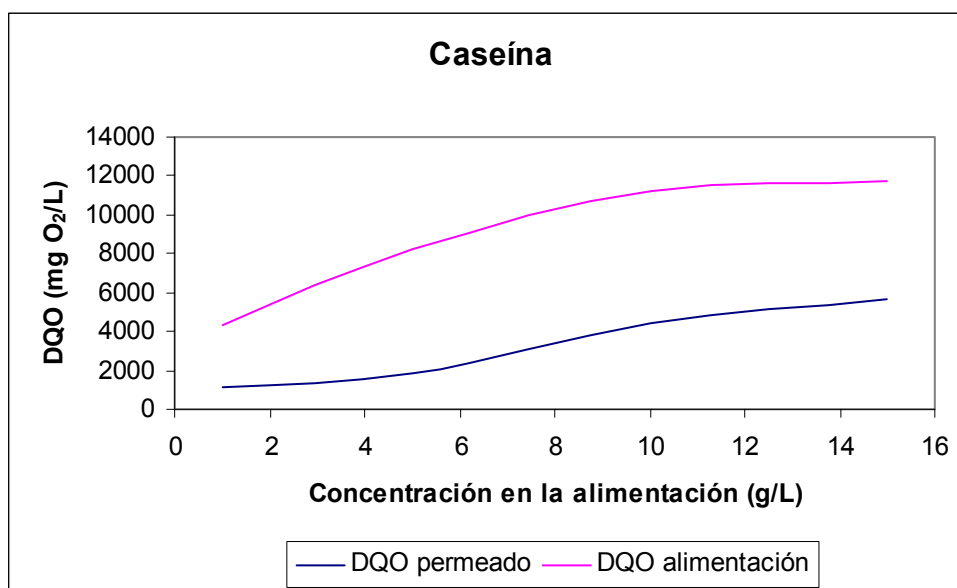
#### 3.9.4. Contenido proteico del permeado de NF

En los experimentos llevados a cabo con disoluciones reales provenientes de la planta de yogur de CAPSA (Siero, Asturias) no se detectaron cantidades apreciables de proteínas. No obstante, se repitieron los ensayos con disoluciones sintéticas del detergente Deptal EVP al 2 % al que se le añadieron cantidades variables de proteínas. En concreto, se realizaron dos experimentos, uno con caseína (Lactalis, Francia) y otro

con leche desnatada ultrafiltrada en polvo (Fonterra, Nueva Zelanda), en el cual la concentración caseína/proteínas séricas es igual al de la leche líquida (80/20). Ambos experimentos fueron realizados a una presión a través de la membrana de 8.1 bar, una temperatura de 70 °C y un factor de recuperación del 80 %.

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.7.5, la DQO del permeado sufrió un importante aumento en el caso de utilizar un concentrado de caseína como alimentación, debido al paso de péptidos de caseína a través de la membrana de nanofiltración. No obstante, este fenómeno no se observó para el caso del concentrado de proteínas de leche desnatada ultrafiltrada, seguramente debido a la capa de polarización formada sobre la membrana, la cual puede actuar como una resistencia o una barrera adicional limitando el paso de los péptidos de caseína.

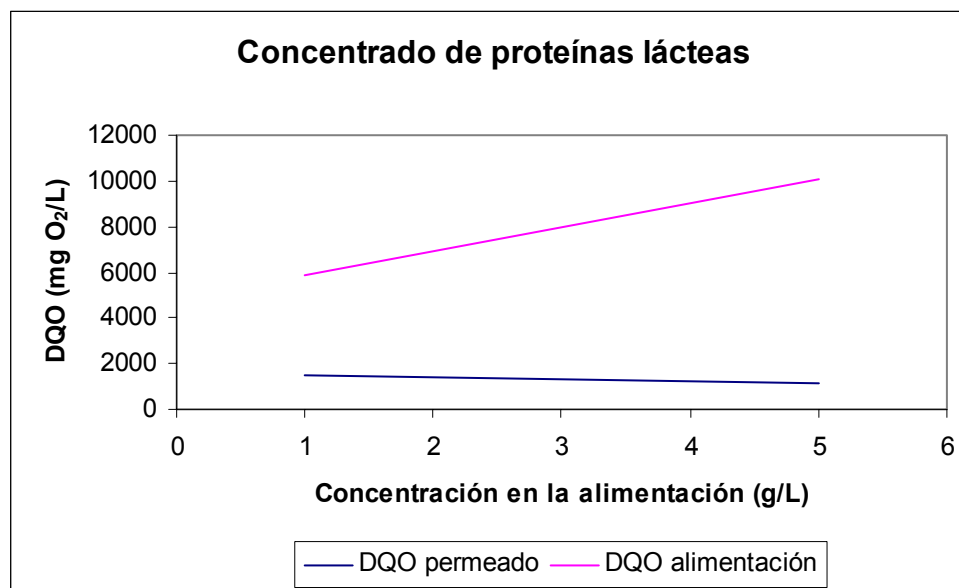
En la Figura 56 puede observarse que cuando se utiliza como alimentación una disolución enriquecida en caseína aumentan a un ritmo similar tanto la DQO del permeado como la de la alimentación, lo cual sugiere que el rechazo que se está obteniendo a la caseína no es total.



**Figura 56.** Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de caseína. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

En cambio, la Figura 57 muestra una situación más real, donde la caseína y las proteínas séricas se encuentran en la misma proporción que en la leche. En este caso, se

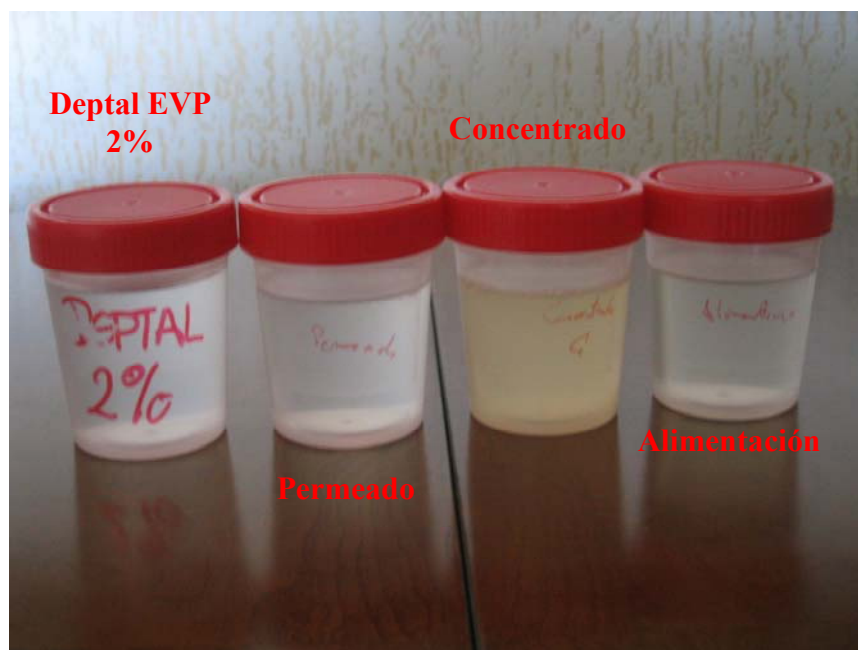
observa que mientras la DQO de la alimentación aumenta con la concentración de proteínas, en cambio la del permeado se mantiene estable. Incluso la del permeado ha descendido un poco, lo cual puede ser achacable a errores del método o, más probablemente al mayor rechazo de proteínas generado por la formación de una capa de polarización sobre la superficie de la membrana.



**Figura 57. Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de proteínas de la leche. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

En conclusión, la presencia de proteínas séricas en la disolución de entrada es necesaria para evitar la disminución de rechazos por parte de la membrana. No obstante, esta situación es la que se encuentra en las disoluciones reales, con lo que los resultados obtenidos se pueden considerar satisfactorios.

Este rechazo de proteínas se puede observar a simple vista por el color de las disoluciones, tal y como se observa en la Figura 58:



**Figura 58. Comparación visual del rechazo de proteínas por parte de la membrana de nanofiltración. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

En la Figura 58 se observa que mientras la disolución de Deptal EVP al 2% y el permeado son totalmente cristalinos, el concentrado tiene un fuerte color amarillo proveniente de su elevado contenido en proteínas. En el caso de la alimentación, ese tono amarillento era más débil por lo que es más difícil apreciarlo en la foto (debido a la luminosidad de la habitación en la que fue tomada). Las muestras de la Figura 58 corresponden a una alimentación de detergente Deptal EVP al 2% a la que se añadió un concentrado de caseína y proteínas séricas (en la misma proporción que en la leche líquida, 80/20 aproximadamente) hasta una concentración final de proteína de 1 g/L. Este comportamiento, en cuanto a diferencia de color de las distintas corrientes, fue observado también en las muestras reales provenientes de la CIP de yogur.

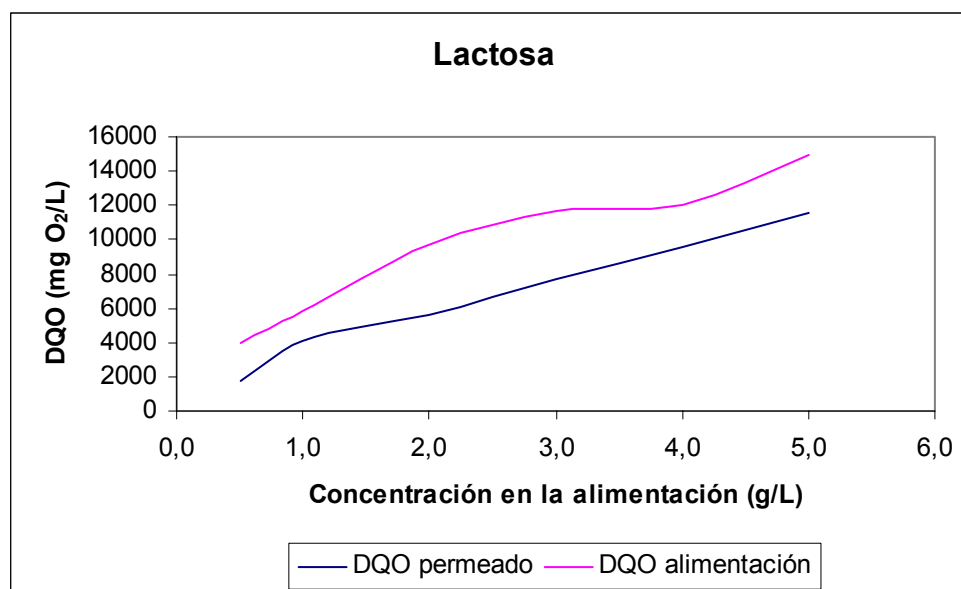
En el caso de disoluciones sintéticas preparadas sólo a base de un concentrado de caseína, se observó que el permeado también tomaba cierta coloración amarillenta para concentraciones de caseína en la alimentación elevadas ( $> 10$  g/L), aunque siempre de menor intensidad que en el concentrado.



### 3.9.5. Contenido en lactosa del permeado de NF

Aunque durante el tratamiento de disoluciones reales provenientes de la CIP de yogur con una concentración de lactosa siempre inferior 1 g/L, no se detectó lactosa en el permeado, se decidió comprobar si este fenómeno se mantendría para concentraciones de lactosa en la alimentación más elevadas. Los experimentos fueron llevados a cabo en las condiciones de operación prefijadas anteriormente, es decir, a una presión de 8 bar, una temperatura de 70 °C y un grado de recuperación del 80 %. Se utilizó, por tanto, una disolución de Deptal EVP 2 % enriquecida con lactosa suministrada por Galeastur (Granda, Siero, Asturias).

En dichos experimentos se observó que la DQO del permeado de NF aumentaba proporcionalmente a la DQO de la alimentación, obteniéndose por tanto rechazos a la lactosa muy reducidos.

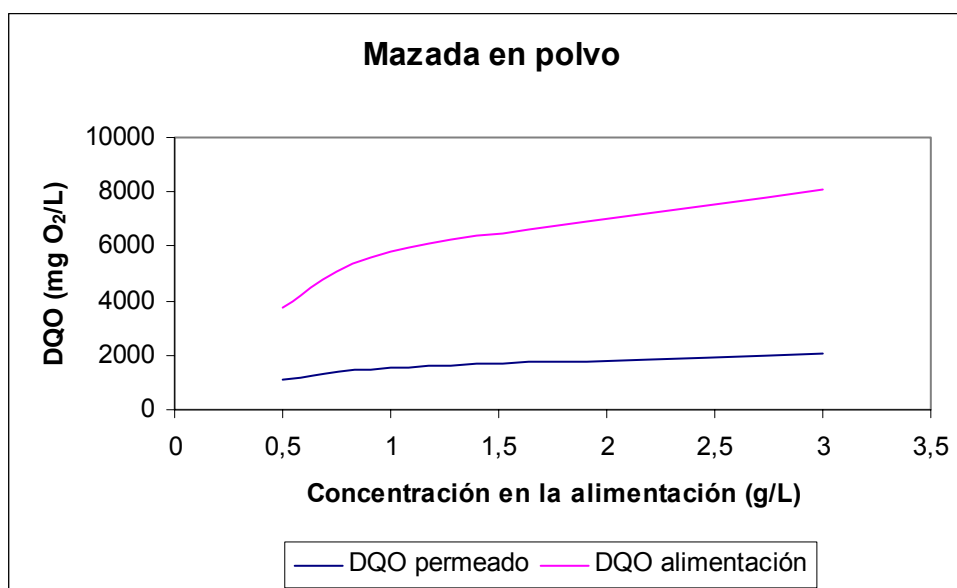


**Figura 59. Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosa en la disolución a tratar. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

### 3.9.6. Contenido en mazada del permeado de NF

No obstante y como resultado contrapuesto a lo comentado en el apartado anterior, se repitieron los experimentos con mazada de mantequilla en polvo (Galeastur, Granda, Siero, España). La composición de la misma constaba de un 51 % de lactosa, un 31 % de proteínas y un 7% de materia grasa.

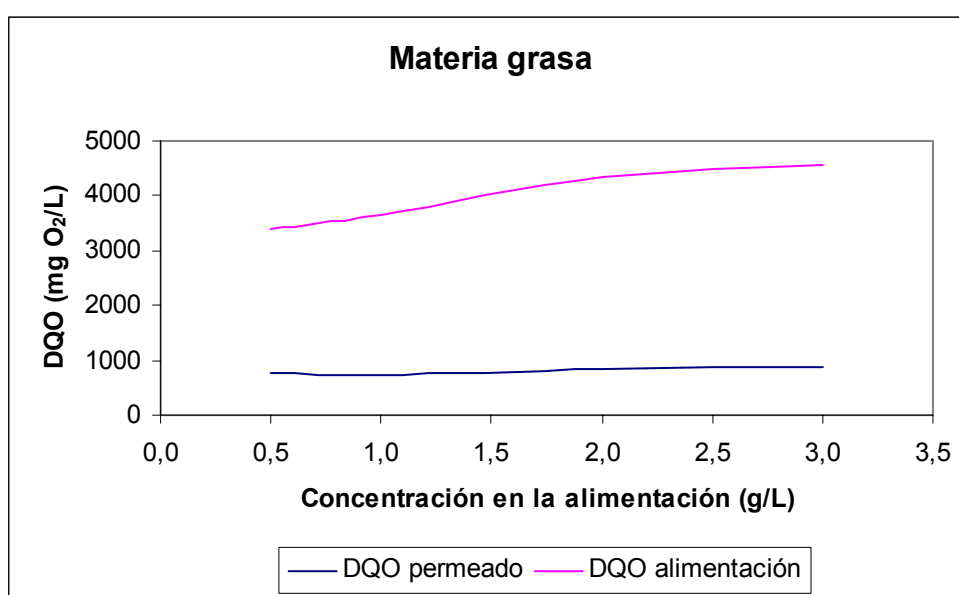
En este caso, la DQO del permeado de NF se mantuvo prácticamente constante con tan sólo un ligero aumento de la misma a pesar de que la DQO de la alimentación aumentó considerablemente (Figura 60). Los valores del rechazo fueron superiores al 70%, aumentando ligeramente a medida que aumentaba la concentración de lactosa. Esta diferencia de resultados puede ser debida a la presencia de proteínas o de materia grasa que facilitan el aumento del rechazo a la lactosa.



**Figura 60. Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en mazada en la disolución a tratar. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

### 3.9.7. Contenido en materia grasa del permeado de NF

Los análisis realizados al mismo (tanto por butirometría como por el método Soxhlet) no mostraron presencia de materia grasa en el permeado de NF. No obstante, al igual que con la lactosa, se decidió realizar una serie de experimentos con disoluciones sintéticas de Deptal al 2% y concentraciones variables de materia grasa. Todos los experimentos fueron realizados a un 80 % de recuperación, una presión de 8 bar y una temperatura de 70 °C. Las concentraciones señaladas en la Figura 61 se prepararon a partir de nata al 40 % de materia grasa.

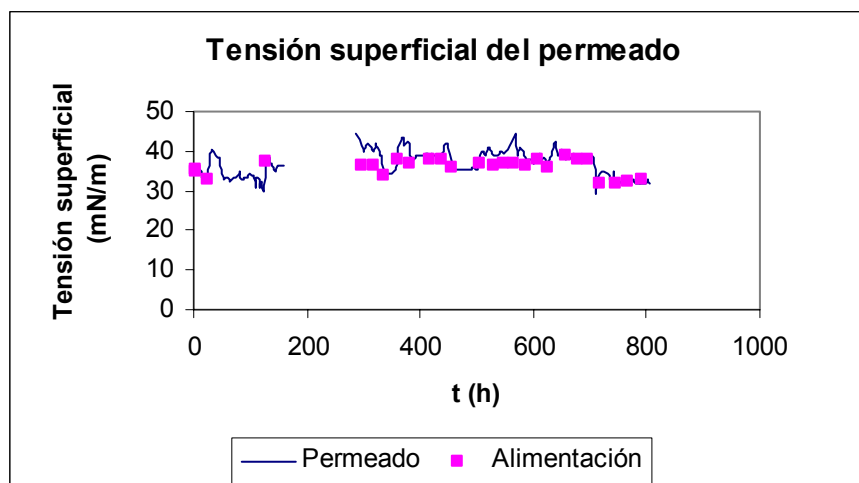


**Figura 61. Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de materia grasa en la alimentación. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

En la Figura 61 se observa que el la DQO del permeado se mantiene estable a pesar del ligero aumento de la DQO de la alimentación, lo que permite comprobar el rechazo de materia grasa por la membrana.

### 3.9.8. Tensión superficial del permeado de NF

Tal y como se ha descrito en la Tabla XXII, la tensión superficial del permeado tomó valores comprendidos entre 30 y 40 mN/m. La corriente alimentada a la membrana, también tomó valores de la tensión superficial comprendidos entre 30 y 40 mN/m (Tabla XI). No obstante, los valores de la tensión superficial del permeado fueron ligeramente superiores, como se aprecia en la Figura 62:

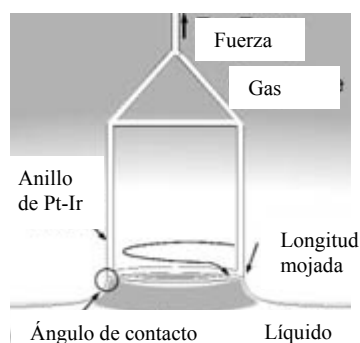


**Figura 62. Tensión superficial del permeado de NF. Membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)**

La tensión superficial fue determinada en este caso por medio del método del anillo Dunouy: Un anillo de platino conectado a la varilla de una balanza se sumerge en la disolución y después, lentamente, se retira. Se mide la fuerza necesaria,  $F$ , para retirar el anillo en contra de la tensión superficial. Teniendo en cuenta la geometría del anillo, la tensión superficial se expresa por:

$$\gamma_L = \frac{F}{4 \pi r} \quad [4]$$

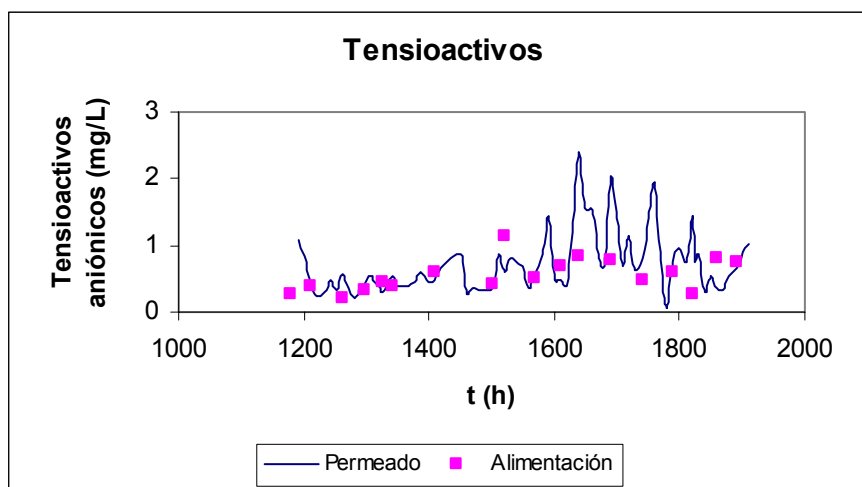
Donde  $r$  corresponde al valor medio de los diámetros interno y externo del anillo y  $\gamma_L$  es la tensión superficial (Adamson, 1976). En la Figura 63 se muestra un esquema del anillo utilizado, conocido como **anillo de Dunouy**:



**Figura 63. Geometría del anillo Dunouy**

En general, una menor tensión superficial origina una mayor eficacia de limpieza. Es decir, el permeado tiene una eficacia de limpieza superior al detergente puro al 2 %, 40.0 mN/m, (Figura 3), pero ligeramente inferior a la alimentación de entrada a la membrana como consecuencia de que ésta todavía no estaba agotada. No obstante, habrá que verificar esta afirmación ya que la tensión superficial no es el único parámetro que influye. Esta tensión superficial menor del permeado respecto al detergente puro se debe a que atraviesan la membrana pequeñas moléculas de péptidos con propiedades surfactantes, las cuales aún no estando en grandes cantidades en el permeado pueden influir sobre su tensión superficial, reduciéndola. De hecho es conocido que soluciones de detergente ligeramente sucias tienen mejores propiedades deterativas que el detergente original (Merin, 2002).

Estos resultados fueron contrastados mediante el análisis de tensioactivos aniónicos en dicha corriente, el permeado de NF:



**Figura 64. Contenido de tensioactivos en el permeado de NF**

Como se aprecia en la Figura 64, de manera general, la concentración de tensioactivos fue superior en el permeado que en la alimentación.

### ***3.10. Estudio de las características físico-químicas del permeado en distintas condiciones de operación. Membrana MPS-36. (Koch, EE.UU.)***

Se obtuvo un permeado de características físico-químicas muy similares al del la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). No obstante, la diferencia más apreciable se obtuvo en el rechazo de calcio, ya que para la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) dichos valores fueron sensiblemente más bajos (< 20 %) obteniéndose valores de dureza muy similares a los de la alimentación (5-10 mg Ca/L).

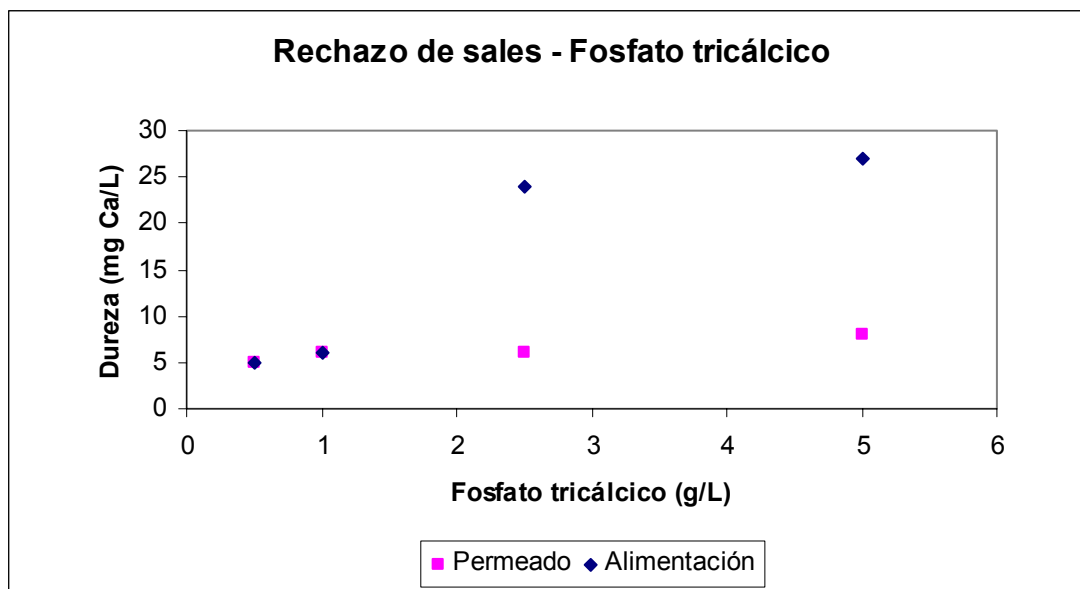
**Tabla XXVI. Características físico-químicas del permeado de NF de la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

Características del permeado	Valores
pH	> 12
EST (%)	0.9 – 1.0
Conductividad (mS/cm)	15 - 20
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1500 – 2500
Dureza (mg Ca/L)	5 - 10
Tensioactivos aniónicos	0.5 - 1.5
Grasas y aceites (%)	< 0.05
Sólidos en suspensión (g/L)	< 0.1

En la Tabla XXVI destaca, respecto a la membrana MPS-34 (Tabla XXII), la diferencia en los valores de dureza ya comentada anteriormente y los valores muy similares de DQO obtenidos a pesar del aumento de la densidad de flujo observado.

El rechazo de dureza resultó ser crítico para rechazar la utilización de esta membrana ya que hay que tener en cuenta que la CIP de yogur estudiada está funcionando sin etapa ácida de limpieza por lo que resulta de vital importancia rechazar la dureza para no provocar una concentración de la misma a medida que aumente el

número de ciclos de limpieza. Sin embargo, se ha comprobado que para valores de dureza más elevados el rechazo obtenido fue mayor, tal y como se aprecia en la Figura 65:



**Figura 65. Variación de la dureza de la alimentación y del permeado de NF con la concentración de calcio. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

Los resultados mostrados en la Figura 65 fueron obtenidos a partir de disoluciones preparadas con concentraciones variables de fosfato tricálcico, las cuales fueron posteriormente nanofiltradas. Se observa que para concentraciones elevadas de fosfato tricálcico el rechazo es prácticamente nulo tal y como se ha visto al nanofiltrar disoluciones reales provenientes de la CIP de yogur (con una dureza inferior a 10 mg Ca/L). No obstante, a medida que la concentración de fosfato tricálcico aumentó en la alimentación y, por consiguiente, la dureza de la misma, se observa que la dureza del permeado se mantiene estable por debajo de 10 mg Ca/L. Esto puede estar relacionado con la formación de una capa de polarización para concentraciones elevadas de sales cálcicas en la alimentación, tal y como se observa en la Figura 52.

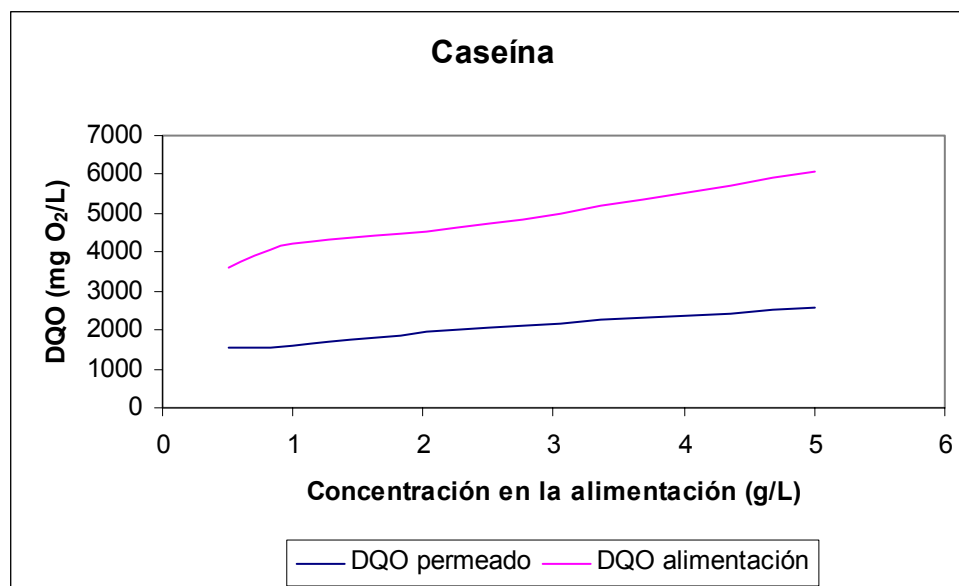
Por otro lado, los valores de DQO y sus rechazos se mostraron similares a los de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). No obstante, habrá que comprobar si este rechazo de DQO similar al de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) se mantiene cuando se nanofiltran disoluciones con un mayor contenido de sólidos lácteos, preparadas en el laboratorio:

### 3.10.1. Contenido proteico del permeado de NF

Al igual que se hizo con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) se realizaron ensayos con disoluciones sintéticas del detergente Deptal EVP al 2 % al que se le añadieron cantidades variables de proteínas. En concreto, se realizaron dos experimentos, uno con caseína (Lactalis, Francia) y otro con leche desnatada ultrafiltrada en polvo Alaplex™ (Fonterra, Nueva Zelanda), en el cual la concentración caseína/proteínas séricas es igual al de la leche de vaca líquida (80/20). Ambos experimentos fueron realizados a una presión a través de la membrana de 9.1 bar, una temperatura de 70 °C y un factor de recuperación del 80 %.

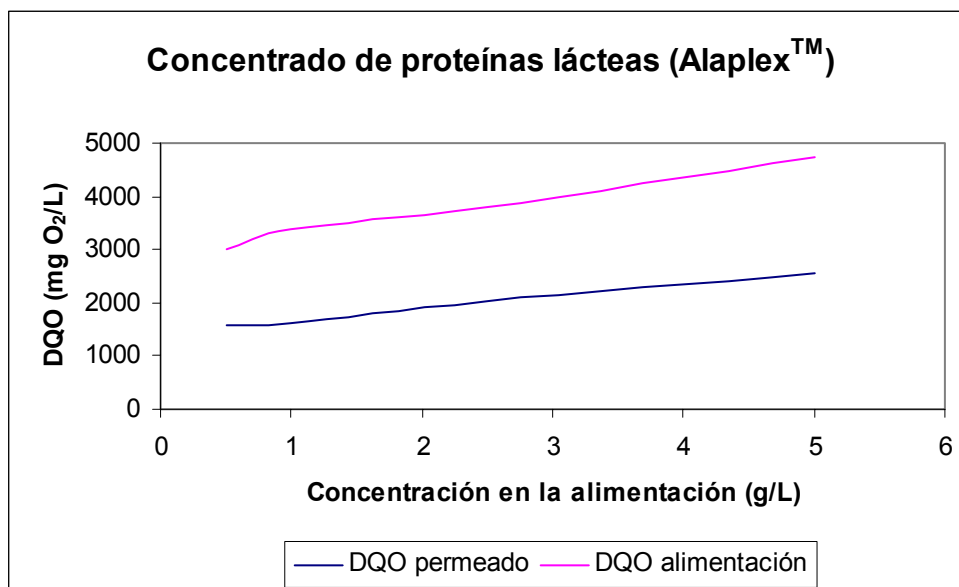
La DQO del permeado de NF sufrió un ligero aumento para ambos preparados de proteínas, debido al paso de péptidos de caseína a través de la membrana de nanofiltración. En el caso de la membrana de 300 Da de umbral de corte molecular (MPS-34, Koch, EE.UU.), este fenómeno solamente se había observado para el caso del concentrado de caseínas. Por tanto, cabe decir que la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) experimenta un mayor rechazo proteico que la MPS-36 (Koch, EE.UU.).

Las figuras 66 y 67 ilustran lo anterior:



**Figura 66.** Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de caseína en la alimentación. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)





**Figura 67. Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de proteínas de la leche. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

No obstante, existe un rechazo parcial de proteínas que habrá que evaluar si es suficiente. De hecho, a pesar del menor rechazo proteico que ofrece la membrana de 1000 Da de corte molecular frente a la MPS-34 (Koch, EE.UU.) de 300 Da, es posible observar un cambio de coloración entre el concentrado y el permeado de NF, como se aprecia en la Figura 68:



**Figura 68. Comparación visual del rechazo de proteínas por parte de la membrana de nanofiltración MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

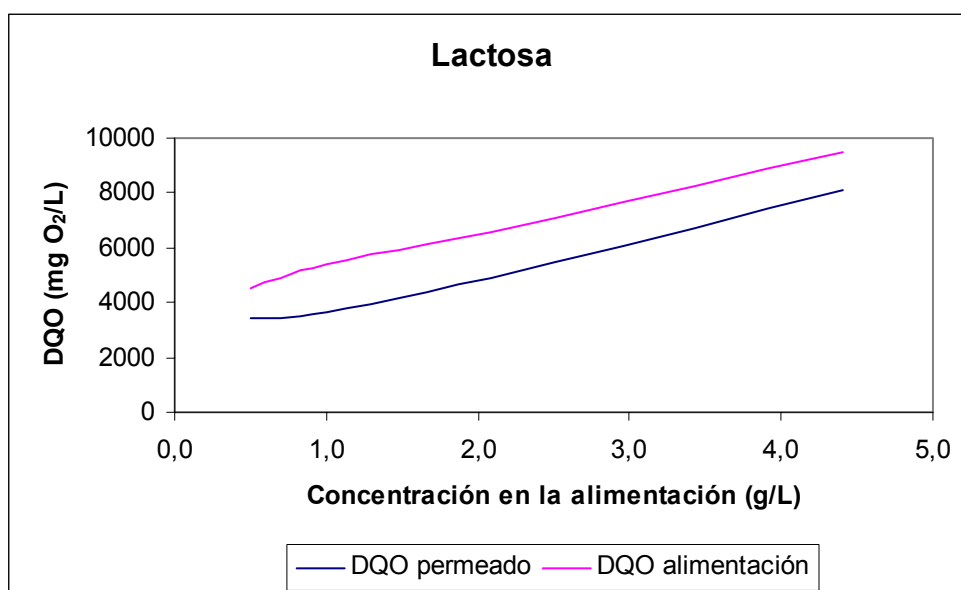
Sin embargo y a diferencia de lo que ocurría con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) el permeado de NF no es totalmente cristalino (Figura 58), el concentrado tiene un fuerte color amarillo proveniente de su elevado contenido en proteínas.

Las muestras de la Figura 68 corresponden a una alimentación de detergente Deptal EVP al 2% a la que se añadió un concentrado de caseína y proteínas séricas (en la misma proporción que en la leche de vaca líquida, 80/20 aproximadamente) hasta una concentración final de proteína de 1 g/L. Este comportamiento, en cuanto a diferencia de color de las distintas corrientes, fue observado también en las muestras reales provenientes de la CIP de yogur.

### *3.10.2. Contenido en lactosa del permeado de NF*

Los experimentos fueron llevados a cabo en las condiciones de operación prefijadas anteriormente, es decir, a una presión de 9.1 bar, una temperatura de 70 °C y un grado de recuperación del 80 %. Se utilizó, por tanto, una disolución de Deptal EVP al 2 % enriquecida con lactosa suministrada por Galeastur (Granda, Siero, Asturias).

En dichos experimentos se observó que la DQO del permeado de NF aumentaba proporcionalmente a la DQO de la alimentación, obteniéndose por tanto rechazos a la lactosa muy reducidos, similares a los obtenidos con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) de 300 Da de umbral de corte molecular (Figura 59). En la Figura 69 se muestran los resultados para la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.):

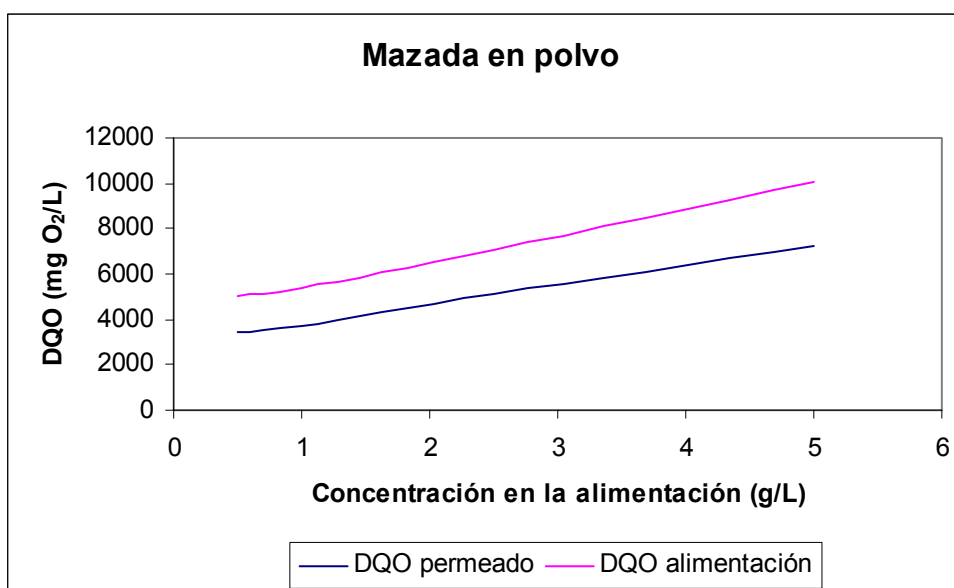


**Figura 69. Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en lactosa en la disolución a tratar. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

### 3.10.3. Contenido en mazada del permeado de NF

No obstante y como resultado contrapuesto a lo comentado en el apartado anterior, se repitieron los experimentos con mazada de mantequilla en polvo (Galeastur, Granda, Siero, España). La composición de la misma constaba de un 51 % de lactosa, un 31 % de proteínas y un 7% de materia grasa.

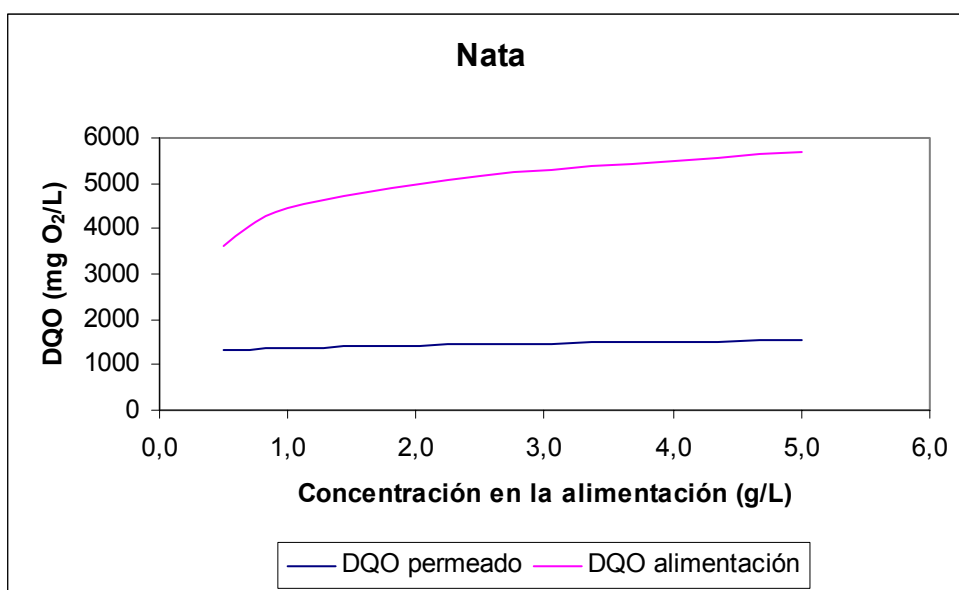
En este caso y a diferencia de lo ocurrido con la membrana polimérica de 300 Da de umbral de corte molecular (MPS-34, Koch, EE.UU.) la DQO del permeado de NF aumentó de forma paralela a la DQO de la alimentación, obteniéndose rechazos muy reducidos de la misma (inferiores al 30 %). Por tanto, se puede concluir que esta membrana presenta un menor rechazo de sólidos lácteos que la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)



**Figura 70. Variación de la DQO de la alimentación y del permeado de NF con la concentración en mazada en la disolución a tratar. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

#### *3.10.4. Contenido en materia grasa del permeado de NF*

Al igual que se hizo con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) se realizó una serie de experimentos con disoluciones sintéticas de Deptal al 2% y concentraciones variables de materia grasa. Todos los experimentos fueron realizados a un 80 % de recuperación, una presión de 9.1 bar y una temperatura de 70 °C. Las concentraciones señaladas en la Figura 71 se prepararon a partir de nata al 40 % de materia grasa.



**Figura 71. Variación de la DQO del permeado de NF y de la alimentación con la concentración de materia grasa en la alimentación. Membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.)**

En la Figura 71 se observa que el la DQO del permeado se mantiene estable a pesar del aumento de la DQO de la alimentación, lo que permite comprobar el rechazo de materia grasa por la membrana.

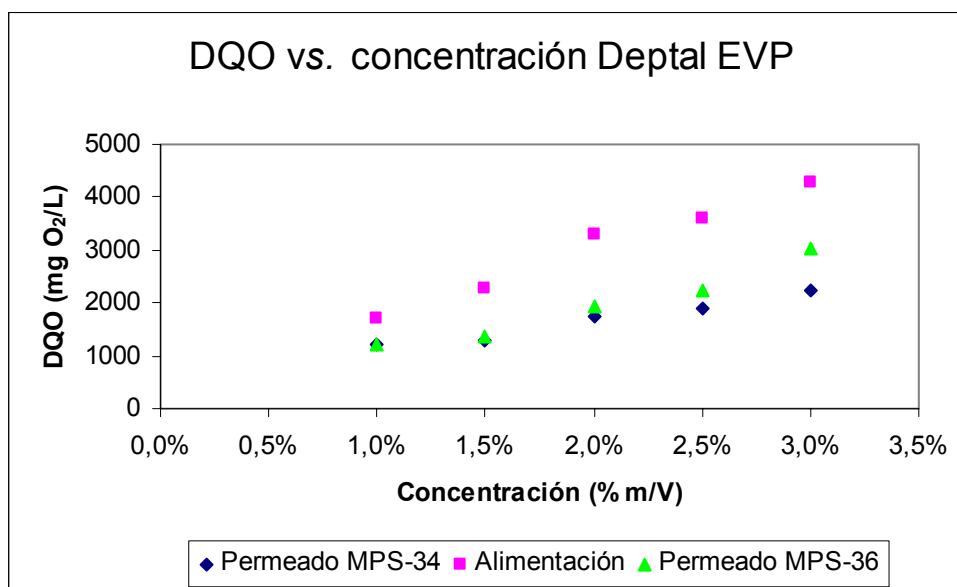
### ***3.11. Selección final de la membrana de nanofiltración a utilizar***

La membrana cerámica Kerasep<sup>TM</sup> K01W fue descartada tras realizar las caracterizaciones correspondientes debido a los bajas densidades de flujo de permeado obtenidas en comparación con las membranas poliméricas además de su menor relación superficie/volumen y a su mayor coste por unidad de área filtrante.

Y de los ensayos realizados con las membranas poliméricas se puede concluir que la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) muestra un menor rechazo a los sólidos lácteos que la MPS-34 (Koch, EE.UU.) especialmente en lo que se refiere al rechazo de péptidos y de sales presentes en la leche.

Por contra, la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) no parece mostrar una mayor tasa de recuperación de los componentes del detergente, como se puede observar al

nanofiltrar disoluciones de distintas concentraciones del detergente Deptal EVP puro, como se observa en la Figura 72:



**Figura 72. Comparación de la DQO del permeado de NF para dos membranas de 300 y 1000 Da de umbral de corte molecular.**

Los valores de la DQO de la alimentación mostrados en la Figura 72 son una media entre los tomados para ambas membranas (no obstante, la diferencia entre ambos fue siempre inferior al 10%). El permeado de NF de la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) muestra valores de la DQO ligeramente superiores a los de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.), pero en ningún caso la diferencia entra ambos es muy elevada.

Por todo ello, debido al mejor rechazo proteico de la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU) y a la escasa diferencia en el rechazo de los componentes del detergente entre ambas membranas se escogió la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) como óptima. Este es el motivo principal por el que los siguientes apartados de esta Tesis Doctoral se refieren a la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.)

De todas formas, sería comprensible que en una futura aplicación industrial se decidiese escoger la membrana MPS-36 a pesar del menor rechazo que presenta ésta a los sólidos lácteos debido a su mayor rendimiento en términos de densidad de flujo de permeado ( $130 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  frente a  $45 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en condiciones similares de presión, temperatura y VCF).

### ***3.12. Comparación utilizando Resonancia Magnética Nuclear del permeado, alimentación y detergente Deptal EVP al 2% m/V.***

Todos los resultados mostrados en este apartado, así como en los siguientes se refieren siempre a la membrana polimérica MPS-34 (Koch, EE.UU.) por haber sido la que ha dado mejores resultados tal y como se ha detallado en apartados anteriores.

Se realizaron espectros (RMN) a dos muestras representativas tomadas aleatoriamente, del permeado de NF y de la alimentación. Asimismo, se tomó como referencia el espectro de una disolución preparada con detergente Deptal EVP a una concentración de 2% m/V. Los análisis fueron realizados en el equipo del Servicio de Resonancia Magnético Nuclear de los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo.

La espectroscopía de resonancia magnético nuclear (RMN) proporciona un mapa del esqueleto carbono-hidrógeno de una molécula orgánica. No obstante, en este caso y debido al gran número de moléculas orgánicas presentes se ha utilizado como técnica comparativa del permeado y del detergente Deptal EVP.

La técnica se basa en la propiedad que tienen muchos núcleos de girar en un eje, formando pequeños imanes y, por tanto, pudiendo interactuar con un campo magnético aplicado exteriormente de intensidad conocida. No todos los núcleos giran de esa manera pero, afortunadamente, tanto el protón ( $^1\text{H}$ ) como el núcleo del  $^{13}\text{C}$  presentan ese giro o espín, lo cual permite la identificación de moléculas orgánicas.

En ausencia de un campo magnético externo intenso, los ejes de rotación de los núcleos magnéticos están orientados al azar. Sin embargo, cuando estos núcleos se colocan entre los polos de un imán potente adoptan orientaciones específicas, orientando su eje de giro de forma que su campo magnético se alinee a favor (paralelo) o en contra (antiparalelo) del campo magnético externo. La orientación paralela es más baja en energía y se encuentra favorecida sobre la orientación antiparalela. Sin embargo, si los núcleos orientados reciben radiación electromagnética de una frecuencia apropiada, ocurre una absorción energética y el estado rotacional de menor energía “salta” al de mayor energía. Cuando ocurre esto, se dice que el núcleo está en resonancia con la radiación aplicada.

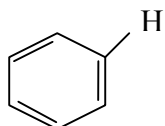
Los espectros de RMN se presentan en gráficas (o diagramas) en las cuales la intensidad del campo aplicado aumenta de izquierda a derecha. La posición exacta de la gráfica a la cual el núcleo absorbe se conoce como su desplazamiento químico. Por razones históricas, los diagramas de RMN se calibran usando una escala arbitraria llamada *escala delta*. Una unidad delta ( $\delta$ ) es igual a una parte por millón de la frecuencia de operación del espectrómetro. En la Tabla XXVII, se muestran las regiones del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ :

**Tabla XXVII. Regiones del espectro de RMN de  $^1\text{H}$**

Región ( $\delta$ )	Tipo de protón	Comentarios
0 – 1.5	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \quad   \end{array}$	En esta región absorben los protones de carbonos contiguos a centros saturados. Por eso, la mayoría de las moléculas orgánicas que contienen porciones de alcanos presentan una absorción compleja aquí.
1.5 – 2.5	$\begin{array}{c}   \quad   \\ =\text{C} - \text{C} - \text{H} \\   \end{array}$	En esta región presentan absorciones características los protones de carbonos contiguos a centros insaturados (arílico, bencílico, adyacente a un carbonilo), justo a la izquierda de la resonancia de otros alcanos.
2.5 – 4.5	$\begin{array}{c}   \\ \text{X} - \text{C} - \text{H} \\   \end{array}$	Los protones de carbonos contiguos a átomos electronegativos (halógeno, O, N) están desprotegidos debido a la capacidad electroatrayente de estos átomos. Por eso, los protones absorben en esta región de la mitad del campo.
4.5 – 6.5	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Los protones de los carbonos con doble enlace (protones vinílicos) están fuertemente desprotegidos por la vecindad del enlace $\pi$ , de modo que absorben en esta región.



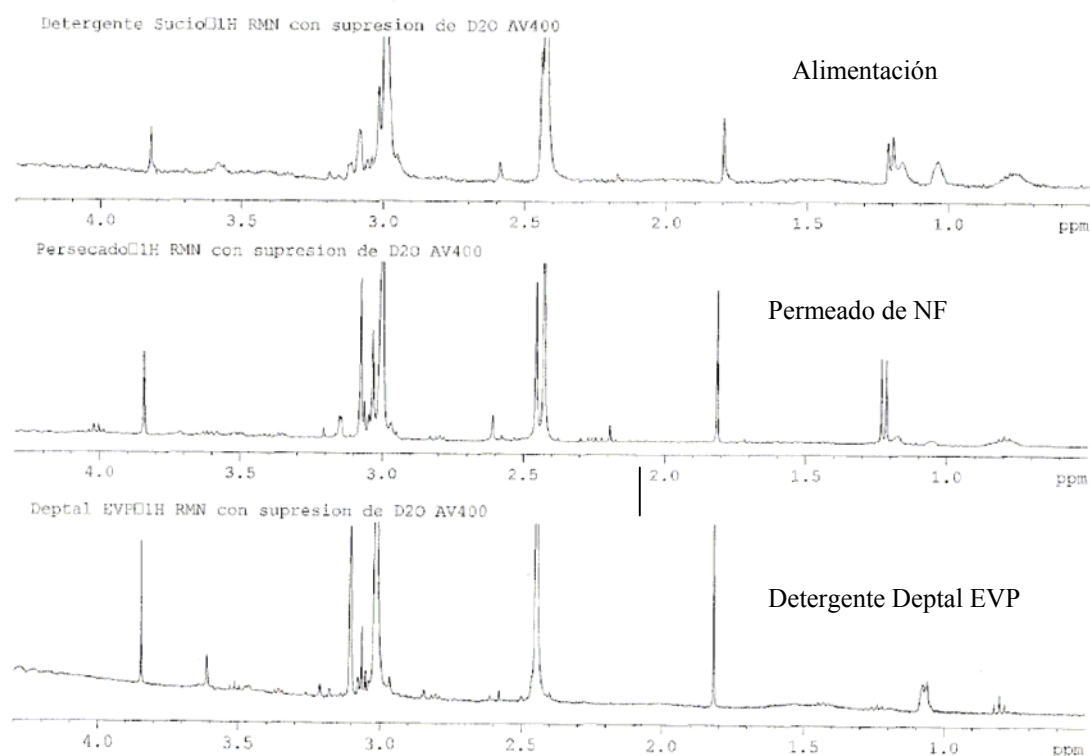
6.5 – 8.0



Los protones de anillos aromáticos (protones arílicos) están fuertemente desprotegidos por los orbitales  $\pi$  del anillo y absorben en este intervalo de campo.

Por último, hay que indicar que es posible el desdoblamiento de la señal de los picos de absorción, debido al acoplamiento del giro de un núcleo con el de los protones vecinos.

De la comparación de los tres espectros (Figura 73) se puede deducir que todas las especies del detergente Deptal EVP son recuperadas. Igualmente, parece que pequeñas porciones de alcanos saturados (seguramente péptidos) consiguen también atravesar la membrana, como demuestra el pico que se observa tanto en el espectro del permeado como en el de la alimentación para un desplazamiento químico de 1.2 aproximadamente, es decir, en el intervalo 0-1.5 señalado en la Tabla XXVII. (Figura 73)



**Figura 73. Espectros RMN de la alimentación, del permeado y del detergente Deptal EVP 2% m/V**

Estos resultados se pueden observar con mayor detalle en el anexo I.

Se ha de indicar también que la mayor parte de los picos se sitúan en la región 2.5 – 4.5 del espectro, posiblemente debido a los enlaces carbono – oxígeno o carbono – nitrógeno de las moléculas del detergente.

### ***3.13. Comparación del detergente Deptal EVP, de la alimentación y del permeado por espectroscopía de infrarrojo***

De nuevo, este apartado se refiere a los permeados y concentrados obtenidos utilizando una membrana polimérica de tipo MPS-34 (Koch, EE.UU.). La experimentación detallada en este apartado ha sido posible gracias a una estancia breve realizada en el grupo de investigación “*Chimie et Ingénierie des Procédés*” de la Universidad de Rennes I (Francia).

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) es una técnica analítica útil para la caracterización e identificación de moléculas orgánicas. En cambio, la mayor parte de las sales minerales son transparentes al infrarrojo, exceptuando aquellas que presentan enlaces M-O (M = P, Si, Zr, Al, ..., es decir, fosfato, sílice, zirconio, alúmina, ...)

Está basada en el fenómeno de absorción de radiación infrarroja (IR) por los enlaces moleculares según la Ley de Beer-Lambert:

$$\text{Absorción} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} l c \quad [5]$$

Donde:

$I_0$ : Intensidad de la radiación incidente

$I$ : Intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra

$l$ : Profundidad de penetración de la radiación IR

$c$ : Concentración del grupo absorbente

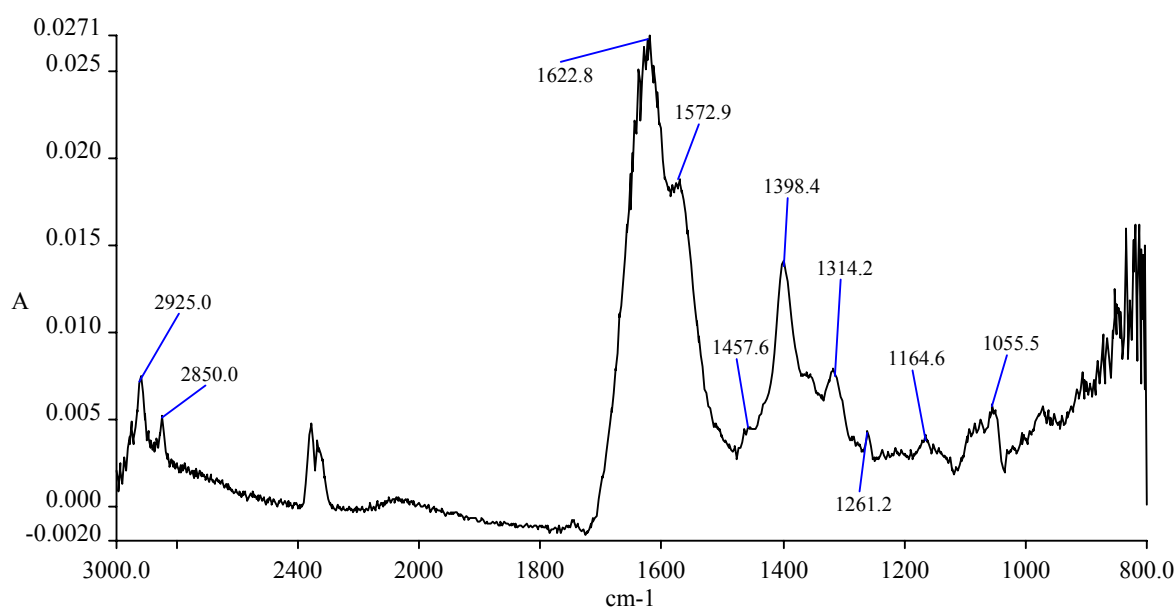
$\varepsilon_{\lambda}$ : Coeficiente de absorción molar, característico de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y del grupo funcional.

Un mismo enlace absorbe a distintas longitudes de onda, lo cual se traduce en diferentes bandas de absorción en el espectro infrarrojo. Las bandas de absorción se corresponden a vibraciones simétricas y asimétricas:

- ✓ Vibraciones debidas a las variaciones de longitud de los enlaces
- ✓ Vibraciones de deformación debidas a las variaciones de los ángulos de enlace, ya sea en el plano principal de la molécula o fuera de ese plano.

Para las medidas descritas a continuación, se utilizó la espectroscopía FTIR en modo reflexión total atenuada (ATR).

Una vez neutralizadas las disoluciones a pH 7, con objeto de evitar la degradación de la cubeta de seleniuro de zinc, se procedió al análisis por FTIR en modo ATR de distintas disoluciones. En todos los espectros mostrados, la contribución del agua al espectro fue suprimida por diferencia:

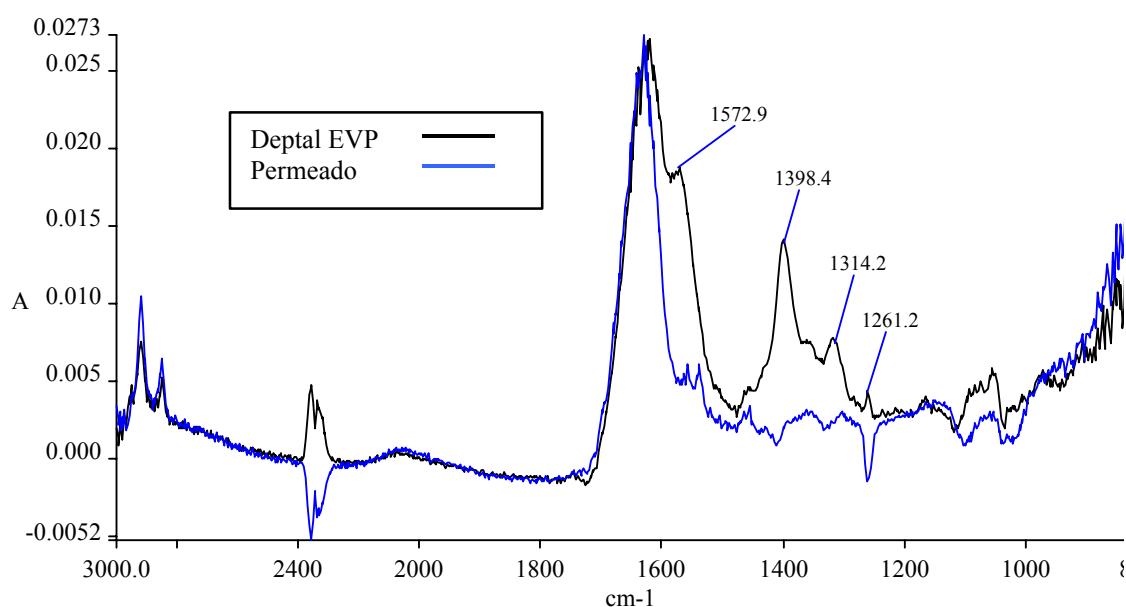


**Figura 74. Espectro del detergente Deptal EVP**

Tanto en este espectro como en los mostrados a continuación, no se señalan los dos picos situados a 2356 y 2337  $\text{cm}^{-1}$  debido a que corresponden al  $\text{CO}_2$  y dependen, lógicamente, de la cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelto, la cual puede variar entre las distintas muestras.

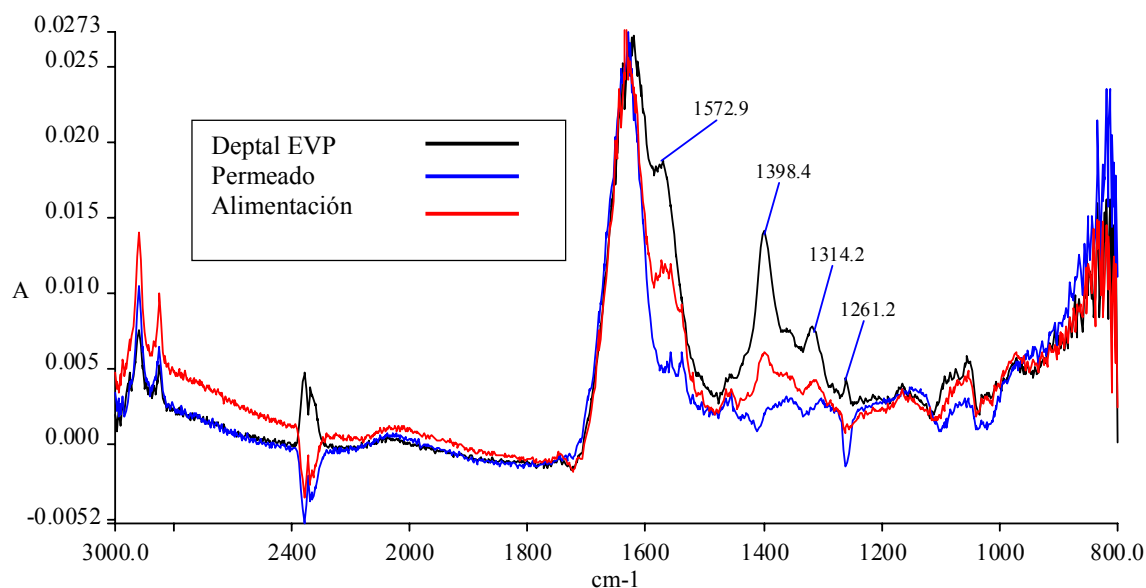
No ha sido posible encontrar una relación clara entre este espectro y otros de tensioactivos (SDS, Tween 20) o complejantes (EDTA, NTA). Esto puede significar la ausencia de estas sustancias o, simplemente, que la mezcla de varias sustancias ha dificultado el reconocimiento de los picos más significativos. Esto es especialmente notable en el caso de las sustancias complejantes donde su espectro varía en gran medida dependiendo del ión al que se encuentren complejados, así como de su estado de hidratación.

Si se compara este espectro del detergente Deptal EVP con el del permeado de NF se observa que, al menos un componente del detergente es parcialmente rechazado por la membrana (Figura 75):



**Figura 75. Espectros del detergente Deptal EVP y del permeado de NF**

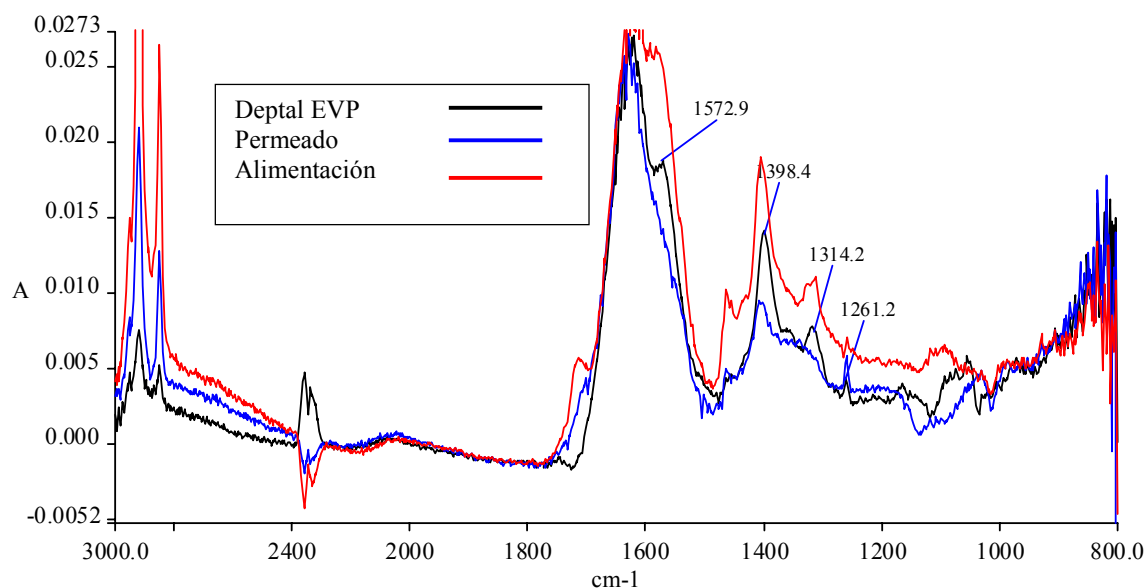
Sin embargo, este rechazo no es tan importante si se compara el espectro del permeado de NF con el de la disolución alimentada al equipo de nanofiltración; compárese para ello las líneas roja de la alimentación (Deptal EVP al 2%) y azul del permeado mostradas en la Figura 76:



**Figura 76. Espectros del detergente Deptal EVP, del permeado de NF y de la alimentación (Deptal 2% m/V)**

Igualmente, se ha observado un rechazo de proteínas por la membrana (2000 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). En teoría, esta disolución ha sido preparada sin adición de sólidos lácteos, pero el hecho de pasarla a través de una planta de nanofiltración que puede contener trazas de sólidos lácteos, ha originado finalmente esa contaminación apreciable en el espectro de infrarrojo.

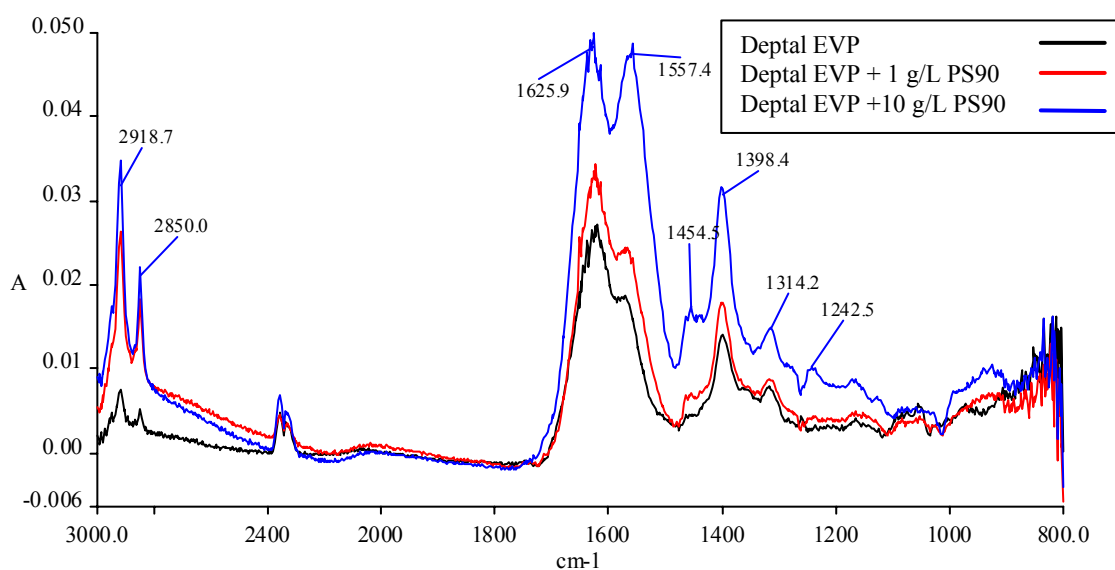
Sin embargo, este rechazo es más importante si se parte de una disolución contaminada con proteínas (Figura 77):



**Figura 77. Espectros del Deptal EVP, del permeado de NF y de la alimentación (Solución CIP)**

Como se observa en la Figura 77, el rechazo por la membrana de ciertos péptidos no es total ( $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Con objeto de comprobar que las proteínas o los péptidos absorben en esa región, se prepararon varias disoluciones de Deptal EVP al 2% fueron preparadas con distinta concentración de proteínas. En primer lugar, se utilizó un concentrado de proteínas de lactosuero (PS90, Armor Protéines, Francia):



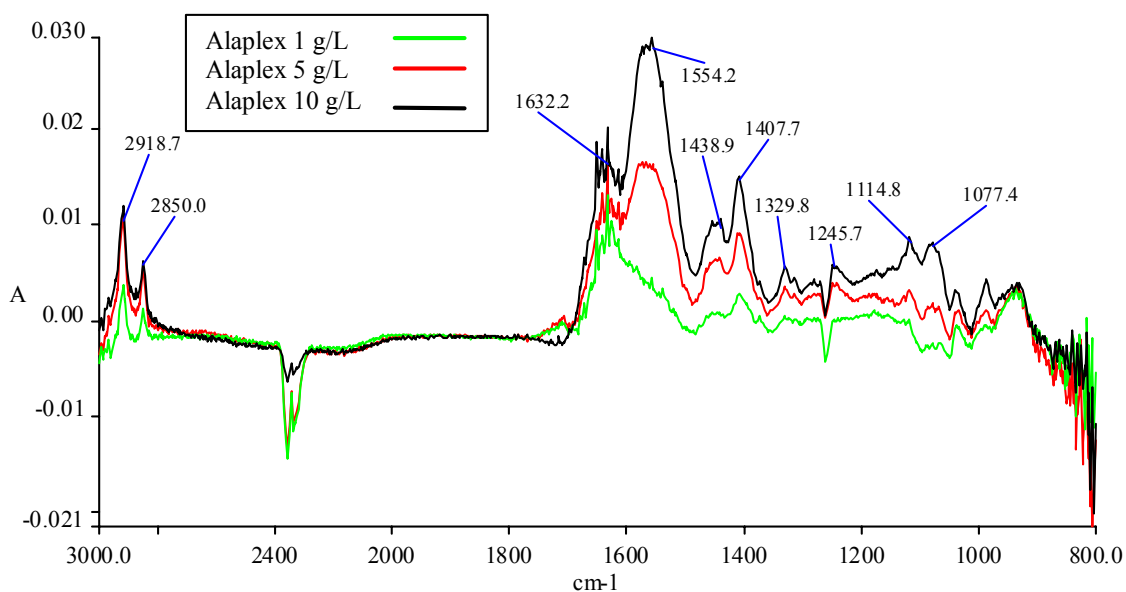
**Figura 78. Espectros del detergente Deptal EVP 2% m/V y de la proteína PS90**

La presencia de proteínas del lactosuero origina un aumento de absorbancia en todo el espectro; principalmente en el intervalo  $2400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (cadenas alifáticas) y  $1200-1800 \text{ cm}^{-1}$  (amidas). En la Tabla XXVIII se resumen los intervalos del espectro donde absorben los distintos tipos de enlaces:

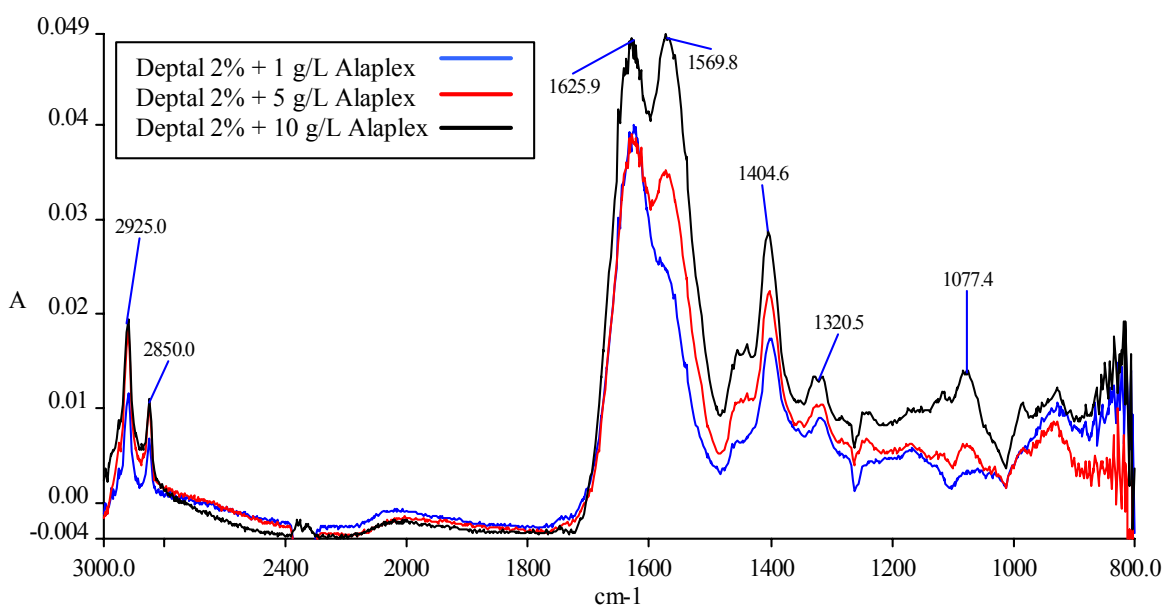
**Tabla XXVIII. Correspondencia entre el tipo de enlace y su banda de absorción en el espectro infrarrojo**

Intervalo del espectro ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace
3000 – 2800	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estiramientos simétricos y asimétricos de enlaces C-H de las cadenas de ácidos grasos y de grupos metilos</li> <li>• Estiramiento del enlace N-H de proteínas.</li> </ul>
1800 - 1500	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estiramiento del doble enlace C=O de ésteres y de grupos carboxílicos</li> <li>• Contribución de estructura secundaria de proteínas (amida I y II).</li> </ul>
1500 - 1200	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contribución de proteínas (amida III)</li> <li>• Estiramiento asimétrico del enlace P-O de grupos fosfato</li> <li>• Deformación del enlace C-H.</li> </ul>
1200 - 900	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deformación de la estructura de carbohidratos</li> <li>• Estiramiento del enlace C-C</li> <li>• Estiramiento de los grupos fosfato.</li> </ul>

Se obtuvieron resultados similares para el concentrado de proteínas de leche ultrafiltrada (Alaplex™, Fonterra, Nueva Zelanda):



**Figura 79. Espectros de la proteína Alaplex™**



**Figura 80. Espectros del detergente Deptal EVP 2% y de la proteína Alaplex™**



Las figuras 79 y 80 confirman los resultados obtenidos para la proteína PS90. La Figura 79 muestra el espectro diferencia de las disoluciones de Alaplex™ (menos el Deptal 2%) y la Figura 80 incorpora las aportaciones del Deptal EVP.

En el anexo II se muestran otros espectros de infrarrojo para el concentrado de NF y para otros detergentes comerciales.

Lógicamente, para el caso del concentrado de NF, la absorción ha sido mucho mayor debido al mayor contenido de sólidos lácteos.

### ***3.14. Balance apolar/polar de un detergente***

Toda la experimentación mostrada en este apartado ha sido realizada en colaboración con el grupo de investigación “*Chimie et Ingénierie des Procédés*” de la Universidad de Rennes I (Francia) a través de una estancia breve realizada en sus laboratorios.

Como regla de carácter general, la apolaridad se relaciona a menudo con la hidrofobia, mientras que la polaridad se relaciona con la hidrofilia. Las nociones de hidrofobia e hidrofilia son difíciles de definir. Sin embargo, en primera aproximación, se puede considerar que una superficie donde la mojabilidad del agua es grande será hidrofílica, mientras que será hidrofóbica si la mojabilidad al agua es débil, si no inexistente. De esta definición de *hidrofobia* e *hidrofilia*, se desprende que la mojabilidad puede ser utilizada como característica para evaluar la eficacia de limpieza de un detergente.

Por este motivo y como paso previo a una evaluación real en planta de la eficacia de limpieza del detergente recuperado o del permeado de NF, se realizó un estudio más detallado de la tensión superficial y de la mojabilidad del permeado de NF.

Para ello se determinó, en primer lugar, su tensión superficial por el método de la lámina de Wilhelmy con la ayuda de un tensiómetro (Adamson, 1976). La lámina desciende hasta que el líquido la impregna y, posteriormente, se mide la fuerza necesaria para retirar la lámina de la disolución. La tensión superficial se determina entonces, a través de la siguiente ecuación:

$$\gamma_L = \frac{F}{L \cos \theta} \quad [6]$$

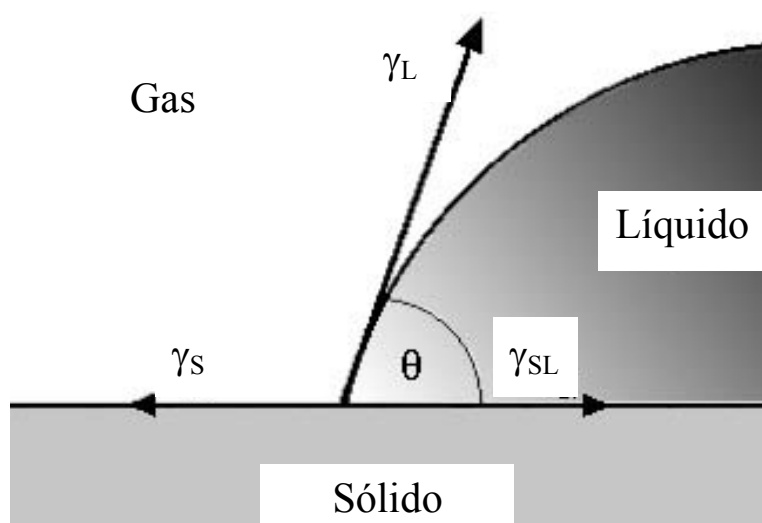
Donde  $F$  es la fuerza necesaria para retirar la lámina de la disolución,  $L$  es la longitud de lámina mojada y  $\theta$  el ángulo entre la tangente de la línea de mojado y la superficie de la lámina. El mojado completo corresponde a un ángulo de  $0^\circ$  (Adamson, 1976).

A continuación se descompuso la tensión superficial en sus componentes polar (o hidrofílica) y apolar (o hidrofóbica). A su vez, la componente polar se dividió nuevamente en sus integrantes ácidas y básicas. Todo esto, permite un análisis más profundo de la capacidad de limpieza de un determinado detergente.

Esta división de la tensión superficial en sus diferentes componentes se realizó a través de la cuantificación de la mojabilidad del detergente por medida de sus ángulos de contacto sobre distintas superficies. El método se corresponde con el procedimiento van Oss (van Oss, 1988) que se describe a continuación:

La ecuación de Young relaciona el ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre una superficie y un líquido y las tensiones superficiales sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), sólido-gas ( $\gamma_S$ ) y líquido-gas ( $\gamma_L$ ) en el equilibrio:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad [7]$$



**Figura 81. Medida del ángulo de contacto**

Por otro lado, van Oss propuso descomponer la tensión superficial global en dos términos,  $\gamma^{LW}$  y  $\gamma^{AB}$ , que representan, respectivamente, las fuerzas de tipo Lifshitz van der Waals (apolares) y las interacciones tipo ácido-base de Lewis (polares):

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad [8]$$

Donde:

$$\gamma^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma^A \cdot \gamma^B} \quad [9]$$

$\gamma^A$  representa la contribución ácida de Lewis (aceptador de electrones) y  $\gamma^B$ , la contribución básica de Lewis (donador de electrones).

Estos términos se relacionan por medio de la ecuación de Young-Dupré-van Oss (van Oss, 1988):

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^A \gamma_L^B} + \sqrt{\gamma_S^B \gamma_L^A} \right) \quad [10]$$

Donde los subíndices (S) y (L) hacen referencia a la componente de la tensión superficial: (S) se refiere a la interfase sólido-gas y (L) a la interfase líquido-gas, respectivamente.

Las condiciones ideales para determinar ángulos de contacto consisten en efectuar las medidas sobre superficies densas y perfectamente secas. Como superficies de referencia fueron escogidas 2 superficies diferentes (polietileno y poliestireno). El polietileno fue utilizado para calcular la componente apolar (y, por diferencia, la polar), mientras que el poliestireno fue empleado para calcular las componentes ácidas y básicas de las disoluciones medidas.

La Tabla XXIX muestra los valores de las componentes apolar ( $\gamma^{LW}$ ), básica ( $\gamma^B$ ) y ácida ( $\gamma^A$ ) para estas tres superficies:

**Tabla XXIX. Descomposición de la tensión superficial de las superficies de referencia para la caracterización de líquidos**

Superficie	$\gamma^{LW}$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Apolar)	$\gamma^A$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Polar ácida)	$\gamma^B$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Polar básica)
Poliestireno	47.4	0.3	12.8
Polietileno	22.4	0	0

Estas superficies deben estar perfectamente secas y sin rugosidades con objeto de evitar errores en la determinación. De todas formas, los valores obtenidos dependen de multitud de factores y no pueden ser considerados absolutos, sino relativos. No obstante, son valores muy útiles cuando se trata de comparar y dan cuenta de la modificación del balance polar/apolar de un detergente al transcurrir diferentes ciclos de limpieza o cuando es nanofiltrado, como es el caso que nos ocupa.

Asimismo, con objeto de conocer los errores que se están cometiendo en la determinación, es habitual realizar una caracterización de estas superficies con tres disolventes de referencia (de valores conocidos), los cuales fueron el agua, el diyodometano y la formamida. Los valores teóricos de sus componentes se muestran en la Tabla XXX:

**Tabla XXX. Descomposición de las tensiones superficiales de tres disolventes de referencia**

<b>Disolvente</b>	$\gamma_L$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Líquido-gas)	$\gamma^{LW}$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Apolar)	$\gamma^{AB}$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Polar)	$\gamma^A$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Polar ácida)	$\gamma^B$ (mN m <sup>-1</sup> ) (Polar básica)
Agua	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Formamida	58.0	39.0	19.0	2.3	39.6
Diyodometano	50.8	50.8	0	0	0

Como se aprecia en la Tabla XXX, el diyodometano es totalmente apolar, mientras que, en el caso, del agua sus componentes ácida y básica son iguales. Estas propiedades permitirán simplificar los cálculos y las ecuaciones.

El procedimiento seguido ha consistido en el depósito de gotas de un tamaño determinado (10  $\mu$ L, idealmente), sobre láminas de poliestireno y de polietileno. El ángulo de contacto que se formaba en el punto triple líquido-aire-sólido, pudo ser determinado gracias a un goniómetro automatizado (*Digidrop, GBX instruments, Francia*).

Se ha medido el ángulo de contacto en los dos lados (derecha e izquierda) de la gota. Los resultados mostrados son la media de entre 20 y 30 resultados por muestra. Las láminas de poliestireno se secaron en estufa a 60 °C durante una noche (mínimo 15 horas) antes de efectuar las medidas.

La Tabla XXXI muestra la media de los valores obtenidos en la caracterización llevada a cabo con estos tres disolventes sobre las superficies empleadas en el cálculo de las componentes de la tensión superficial:

**Tabla XXXI. Valores del ángulo de contacto de los disolventes de referencia sobre polietileno y poliestireno**

Disolvente	$\theta_{\text{polietileno}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{poliestireno}} (^{\circ})$
Agua	106.6	71.6
Diyodometano	67.2	38.9
Formamida	92.0	38.5

A partir de estos valores, se pueden calcular las componentes de la tensión superficial del polietileno y del poliestireno. Comparando los valores obtenidos de esta manera con los valores teóricos, es posible determinar la precisión del método. El cálculo se detalla a continuación:

Según los valores mostrados en la Tabla XXXI, para el caso del diyodometano:

$$\gamma^A = \gamma^B = 0 \quad [11]$$

$$\gamma_L = \gamma^{LW} \quad [12]$$

Reduciéndose la ecuación [10] a:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L} \right) \quad [13]$$

A partir de la ecuación 13, se puede despejar  $\gamma_s^{LW}$  tanto para el polietileno como para el poliestireno, resultando:

**Tabla XXXII. Valores de la componente apolar de la tensión superficial del polietileno y del poliestireno**

Disolvente	$\gamma_s^{LW} \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$ (Apolar)
Polietileno	24.5
Poliestireno	40.2

Resolviendo de nuevo el sistema de ecuaciones que resulta de sustituir en la ecuación [10], los valores correspondientes al agua y a la formamida mostrados en las tablas XXX y XXXI se obtiene un nuevo sistema de ecuaciones que, en el caso del polietileno, es el siguiente:

$$\left. \begin{aligned} (1 + \cos 92^\circ) (58) &= 2 \left( \sqrt{(24.5)(39)} + \sqrt{\gamma_s^A (39.6)} + \sqrt{\gamma_s^B (2.3)} \right) \\ (1 + \cos 106.6^\circ) (72.8) &= 2 \left( \sqrt{(24.5)(21.8)} + \sqrt{\gamma_s^A (25.5)} + \sqrt{\gamma_s^B (25.5)} \right) \end{aligned} \right\} \quad [14]$$

Este sistema de ecuaciones no tiene solución, ya que  $\gamma_s^A$  y  $\gamma_s^B$ , necesitan tomar valores ligeramente negativos. Por ello, se considerará que tanto  $\gamma_s^A$  como  $\gamma_s^B$ , son iguales a cero.

En cambio, si se resuelve para el caso del poliestireno de manera análoga, sí que es posible encontrar una solución:

$$\left. \begin{aligned} (1 + \cos 38.5^\circ) (58) &= 2 \left( \sqrt{(40.2)(39)} + \sqrt{\gamma_s^A (39.6)} + \sqrt{\gamma_s^B (2.3)} \right) \\ (1 + \cos 71.6^\circ) (72.8) &= 2 \left( \sqrt{(40.2)(21.8)} + \sqrt{\gamma_s^A (25.5)} + \sqrt{\gamma_s^B (25.5)} \right) \end{aligned} \right\} \quad [15]$$

En la Tabla XXXIII, se resumen los resultados obtenidos:

**Tabla XXXIII. Comparación entre los valores teóricos y experimentales de las componentes de la tensión superficial del polietileno y del poliestireno**

Disolventes	$\gamma$ Experimental ( $\text{mN m}^{-1}$ )				$\gamma$ Teórica ( $\text{mN m}^{-1}$ )			
	$\gamma_s^{\text{LW}}$	$\gamma_s^{\text{AB}}$	$\gamma_s^{\text{A}}$	$\gamma_s^{\text{B}}$	$\gamma_s^{\text{LW}}$	$\gamma_s^{\text{AB}}$	$\gamma_s^{\text{A}}$	$\gamma_s^{\text{B}}$
Polietileno	24.5	0	0	0	22.4	0	0	0
Poliestireno	40.2	6.2	1.9	5.0	42.0	0	0	1.1

Estas diferencias implican un error inferior al 9 % en la determinación de la componente apolar. No obstante, el hecho de que la componente polar presente valores tan reducidos, va a provocar que se cometan errores muy importantes en la determinación de sus componentes ácida y básica, tal y como se verá más adelante y de la componente apolar. De hecho, las desviaciones que se observan en la Tabla XXXIII corresponden a errores en la medida de ángulos de contacto inferiores a 4° para el caso de la determinación de la componente apolar (incluso en el caso del polietileno, el error

cometido fue inferior a 1°). En cambio, en la determinación de las componentes apolares la acumulación de errores en la medida (es necesario medir tres ángulos de contacto para hallar el valor final), provoca que pequeñas inexactitudes en la medida de los ángulos de contacto puedan originar desviaciones considerables en el valor final por acumulación de errores, tal y como se indicará en el apartado 3.14.1.

Una vez hecha esta puesta a punto o caracterización del método, se calculan las distintas componentes polar y apolar para una disolución de sosa, así como para el detergente Deptal EVP a una concentración del 2% m/V, para la corriente alimentada a la membrana y para el concentrado y el permeado de NF.

### *3.14.1. Balance apolar/polar del detergente Deptal EVP 2 % m/V*

Una vez preparada la disolución del detergente Deptal EVP al 2%, se procedió a la determinación de su tensión superficial, así como del ángulo de contacto formado sobre una superficie de polietileno.

De esta manera se obtuvo una media para la tensión superficial de **40.3 mN/m** sobre más de 40 resultados (y una **desviación estándar igual a 0.9**). Se midió el ángulo de contacto que forma el detergente Deptal EVP sobre una lámina de polietileno, cuyo valor fue igual a **84.0°** (media de un total de 30 medidas y una **desviación estándar de 1.5**). Todos estos ensayos se realizaron a una temperatura de 20 °C. La tensión superficial depende de forma intensa de la temperatura, de hecho, la misma disolución del detergente Deptal EVP a 50 °C, tenía una tensión superficial de 33.8 mN/m. De todas formas y debido a la imposibilidad de medir ángulos de contacto a temperaturas diferentes de la ambiente, para los cálculos se tomó el valor de la tensión superficial a 20 °C.

Con estos datos de tensión superficial y de ángulo de contacto, es posible calcular a partir de la ecuación [10], el valor de  $\gamma_L^{LW}$ , teniendo en cuenta que para el polietileno de acuerdo con la Tabla XXXIII:

$$\gamma_S^A = \gamma_S^B = 0 \quad [16]$$

Reduciéndose entonces la ecuación [10] a:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \right) \quad [17]$$

Se obtiene, por tanto, que  $\gamma_L^{LW} = 22.1 \text{ mN/m}$ .

Por diferencia, y de acuerdo a la ecuación [8], es posible calcular la componente polar del Deptal EVP;  $\gamma_L^{AB} = 18.2 \text{ mN/m}$ .

A partir de estos datos y utilizando una lámina de poliestireno, se pueden determinar las componentes ácida y básica del Deptal EVP. Para ello, en primer lugar, se midió el ángulo de contacto que formaba la citada disolución de Deptal EVP sobre una lámina de poliestireno, obteniéndose un ángulo medio igual a **50.9 ° (la desviación estándar fue igual a 2.6** para un total de 20 medidas).

A partir de este dato y aplicando las ecuaciones [9] y [10] para el poliestireno, se obtienen los siguientes valores:

$$\gamma_S^A = 5.2 \quad [18]$$

$$\gamma_S^B = 16.0 \quad [19]$$

Las componentes ácida y básica de un detergente afectan a su capacidad de limpieza en la medida en que una mayor componente ácida (aceptadora de electrones) implicará una mayor tendencia del detergente a interactuar con superficies donadoras de electrones, mientras que un aumento de la componente básica (donadora de electrones) implicará una mayor interacción con superficies aceptadoras de electrones.

De todas formas, estos valores de las componentes ácida y básica no son muy fiables, ya que si se tienen en cuenta tanto la desviación estándar obtenida en la medida de los ángulos de contacto como la precisión de 4° en el cálculo de los ángulos de contacto (calculada en la introducción de este apartado 3.14), los valores que se obtienen de estas dos componentes son muy diferentes. Si se considera esta variación de 4 grados en la medida del ángulo de contacto, los resultados obtenidos en el cálculo de las componentes ácida y básica de la tensión superficial difieren notablemente:



Tabla XXXIV. Análisis de sensibilidad de los resultados

$\theta_{\text{polietileno}}$	$\gamma_L^{\text{LW}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{AB}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{LW}}/\gamma_L^{\text{AB}}$	$\theta_{\text{poliestireno}}$	$\gamma_L^{\text{A}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{B}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{A}}/\gamma_L^{\text{B}}$
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	46,9	2,1	27,4	0,1
81,0	24,2	16,1	1,5	46,9	3,7	17,6	0,2
82,0	23,5	16,8	1,4	46,9	5,6	12,5	0,4
83,0	22,8	17,5	1,3	46,9	8,0	9,6	0,8
84,0	22,1	18,2	1,2	46,9	10,8	7,7	1,4
85,0	21,4	18,9	1,1	46,9	14,0	6,4	2,2
86,0	20,7	19,6	1,1	46,9	17,6	5,4	3,2
87,0	20,1	20,2	1,0	46,9	21,7	4,7	4,6
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	46,9	<b>26,2</b>	<b>4,2</b>	6,3
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	47,9	1,5	39,7	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	47,9	2,8	23,1	0,1
82,0	23,5	16,8	1,4	47,9	4,5	15,6	0,3
83,0	22,8	17,5	1,3	47,9	6,7	11,5	0,6
84,0	22,1	18,2	1,2	47,9	9,2	9,0	1,0
85,0	21,4	18,9	1,1	47,9	12,2	7,3	1,7
86,0	20,7	19,6	1,1	47,9	15,6	6,1	2,5
87,0	20,1	20,2	1,0	47,9	19,4	5,3	3,7
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	47,9	23,7	4,6	5,1
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	48,9	0,9	63,0	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	48,9	2,0	32,0	0,1
82,0	23,5	16,8	1,4	48,9	3,5	20,1	0,2
83,0	22,8	17,5	1,3	48,9	5,4	14,1	0,4
84,0	22,1	18,2	1,2	48,9	7,8	10,7	0,7
85,0	21,4	18,9	1,1	48,9	10,5	8,5	1,2
86,0	20,7	19,6	1,1	48,9	13,7	7,0	2,0
87,0	20,1	20,2	1,0	48,9	17,3	5,9	2,9
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	48,9	21,3	5,1	4,2
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	49,9	0,5	116,1	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	49,9	1,4	47,5	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	49,9	2,6	26,9	0,1
83,0	22,8	17,5	1,3	49,9	4,3	17,8	0,2
84,0	22,1	18,2	1,2	49,9	6,4	12,9	0,5
85,0	21,4	18,9	1,1	49,9	8,9	10,0	0,9
86,0	20,7	19,6	1,1	49,9	11,9	8,1	1,5
87,0	20,1	20,2	1,0	49,9	15,2	6,7	2,3
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	49,9	19,0	5,7	3,3
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	50,9	0,2	286,1	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	50,9	0,8	78,5	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	50,9	1,9	38,0	0,0
83,0	22,8	17,5	1,3	50,9	3,3	23,2	0,1
84,0	22,1	18,2	1,2	50,9	5,2	16,0	0,3
85,0	21,4	18,9	1,1	50,9	7,4	12,0	0,6
86,0	20,7	19,6	1,1	50,9	10,2	9,4	1,1
87,0	20,1	20,2	1,0	50,9	13,3	7,7	1,7
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	50,9	16,8	6,5	2,6
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	51,9	0,0	1607,6	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	51,9	0,4	155,4	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	51,9	1,2	58,4	0,0

83,0	22,8	17,5	1,3	51,9	2,4	31,7	0,1
84,0	22,1	18,2	1,2	51,9	4,0	20,5	0,2
85,0	21,4	18,9	1,1	51,9	6,1	14,6	0,4
86,0	20,7	19,6	1,1	51,9	8,6	11,2	0,8
87,0	20,1	20,2	1,0	51,9	11,4	8,9	1,3
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	51,9	14,8	7,4	2,0
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	52,9	<b>0,0</b>	<b>10598,4</b>	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	52,9	0,1	450,3	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	52,9	0,7	101,5	0,0
83,0	22,8	17,5	1,3	52,9	1,7	46,1	0,0
84,0	22,1	18,2	1,2	52,9	3,0	27,2	0,1
85,0	21,4	18,9	1,1	52,9	4,8	18,4	0,3
86,0	20,7	19,6	1,1	52,9	7,1	13,5	0,5
87,0	20,1	20,2	1,0	52,9	9,7	10,5	0,9
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	52,9	12,8	8,5	1,5
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	53,9	0,1	497,6	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	53,9	<b>0,0</b>	5408,1	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	53,9	0,3	221,8	0,0
83,0	22,8	17,5	1,3	53,9	1,0	73,7	0,0
84,0	22,1	18,2	1,2	53,9	2,2	38,0	0,1
85,0	21,4	18,9	1,1	53,9	3,7	23,9	0,2
86,0	20,7	19,6	1,1	53,9	5,7	16,7	0,3
87,0	20,1	20,2	1,0	53,9	8,1	12,6	0,6
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	53,9	10,9	10,0	1,1
80,0	<b>25,0</b>	<b>15,3</b>	1,6	54,9	0,4	154,7	0,0
81,0	24,2	16,1	1,5	54,9	<b>0,0</b>	2413,2	0,0
82,0	23,5	16,8	1,4	54,9	0,1	833,0	0,0
83,0	22,8	17,5	1,3	54,9	0,6	137,4	0,0
84,0	22,1	18,2	1,2	54,9	1,4	57,2	0,0
85,0	21,4	18,9	1,1	54,9	2,8	32,4	0,1
86,0	20,7	19,6	1,1	54,9	4,5	21,3	0,2
87,0	20,1	20,2	1,0	54,9	6,6	15,4	0,4
88,0	<b>19,4</b>	<b>20,9</b>	0,9	54,9	9,2	11,8	0,8

De acuerdo con la Tabla XXXIV, los intervalos en los que pueden tomar valores las distintas componentes de la tensión superficial son los siguientes:

**Tabla XXXV. Resumen de los resultados del análisis de sensibilidad**

<b>Variable</b>	<b>Intervalo</b>
$\gamma_L^{LW}$ (mN/m) (Apolar)	19.4 – 25.0
$\gamma_L^{AB}$ (mN/m) (Polar)	15.3 – 20.9
$\gamma_L^A$ (mN/m) (Polar ácida)	0 – 26.2
$\gamma_L^B$ (mN/m) (Polar básica)	4.2 – 10598

A partir de la Tabla XXXV se deduce que mientras los valores de las componentes polar y apolar se pueden calcular con un error aceptable, no ocurre lo mismo si se quiere dividir la componente polar en  $\gamma_L^A$  y  $\gamma_L^B$ , llegando a tomar valores incluso imposibles para el caso del límite superior de la componente polar básica. No obstante, incluso si el error en la determinación de los ángulos de contacto se consigue rebajar hasta tan sólo  $\pm 2^\circ$ , seguiría habiendo importantes desviaciones en el cálculo de los valores de las componentes ácida y básica. Por tanto, el hecho de que sean necesarios dos ángulos de contacto para determinarlas y la precisión del método en la medida de ángulos de contacto, hacen imposible obtener valores fiables, de forma que pequeñas desviaciones en la medida de ángulos de contacto provocan errores importantes en la determinación de las componentes ácida y básica. Debido a estos motivos en los apartados siguientes se ha omitido el cálculo de las componentes ácida y básica.

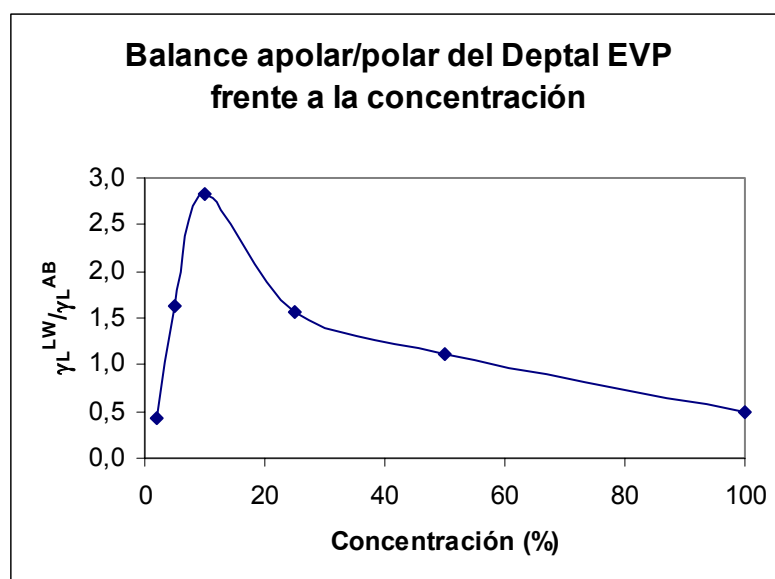
En la Tabla XXXVI se resumen los resultados obtenidos:

**Tabla XXXVI. Balance apolar/polar del detergente Deptal EVP 2% m/V**

Variable	Valor medio
$\gamma_L$ (mN/m)	40.3
$\theta_{\text{polietileno}}$ ( $^\circ$ )	84.0
$\gamma_L^{LW}$ (mN/m) (Apolar)	22.1
$\gamma_L^{AB}$ (mN/m) (Polar)	18.2
$\gamma_L^{LW} / \gamma_L^{AB}$	1.2

Se observa que el detergente Deptal EVP al 2% m/V es ligeramente apolar.

En realidad, el balance apolar/polar del Deptal EVP cambia con la concentración aumentando la polaridad del mismo hasta una concentración crítica donde se empiezan a formar micelas, lo cual provoca la orientación de los grupos apolares o hidrofóbicos hacia el interior de las mismas, produciéndose la consiguiente pérdida de polaridad, tal y como se observa en la Figura 82:



**Figura 82. Balance apolar/polar del Deptal EVP**

### 3.14.2. Balance apolar/polar de la alimentación

Se operó de manera similar a la descrita en el apartado 3.14.1 pero, en este caso, se escogió al azar una disolución representativa de las que se alimentaban a la membrana.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXXVII:

**Tabla XXXVII. Balance apolar/polar de la alimentación**

Variable	Valor medio
$\gamma_L$ (mN/m)	34.2
$\theta_{\text{polietileno}}$ (°)	72.4
$\gamma_L^{LW}$ (mN/m) (Apolar)	22.1
$\gamma_L^{AB}$ (mN/m) (Polar)	12.1
$\gamma_L^{LW} / \gamma_L^{AB}$	1.8

Estos valores se refieren a una temperatura de 20 °C en unas condiciones estándar de laboratorio. No obstante, la tensión superficial ( $\gamma_L$ ) de la alimentación descendió considerablemente al aumentar la temperatura a 50 °C hasta un valor de **30.5 mN/m**.

Asimismo, las medidas de la tensión superficial corresponden a una media de 30 valores y la del ángulo de contacto a la media de 24 valores determinados.

No se incluyen los valores de las componentes ácida y básica de la alimentación por razones similares a las expresadas en el apartado 3.14.1.

### 3.14.3. Balance apolar/polar del permeado y del concentrado de NF

Con objeto de contrastar los resultados, se filtró la disolución descrita en el apartado 3.14.2 con una membrana polimérica del tipo MPS-34 (Koch, EE.UU.), operándose de igual modo que el indicado en el apartado 3.14.1. Se utilizó un equipo de NF de laboratorio (con un área de membrana de 45 cm<sup>2</sup> aproximadamente) operando en modo *dead-end*, es decir, filtración f a través de la membrana sin purga del concentrado. Igualmente, se realizó una caracterización de la membrana antes y después de la operación con resultados similares a los mostrados en el apartado 3.5.1.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXXVII:

**Tabla XXXVIII. Balance apolar/polar del permeado y del concentrado de NF**

Variable	Permeado de NF	Concentrado de NF
$\gamma_L$ (mN/m)	33.7	33.2
$\theta_{\text{polietileno}}$ (°)	81.0	68.0
$\gamma_L^{\text{LW}}$ (mN/m) (Apolar)	17.0	23.2
$\gamma_L^{\text{AB}}$ (mN/m) (Polar)	16.8	10.0
$\gamma_L^{\text{LW}} / \gamma_L^{\text{AB}}$	1.0	2.3

Estos valores se refieren a una temperatura de 20 °C en unas condiciones estándar de laboratorio. No obstante, a una temperatura de 50 °C, la tensión superficial del permeado descendió considerablemente hasta **30.5 mN/m** (valor que coincide con el de la alimentación a esa misma temperatura). Asimismo, las medidas de la tensión superficial corresponden a una media de 30 valores y las del ángulo de contacto a la

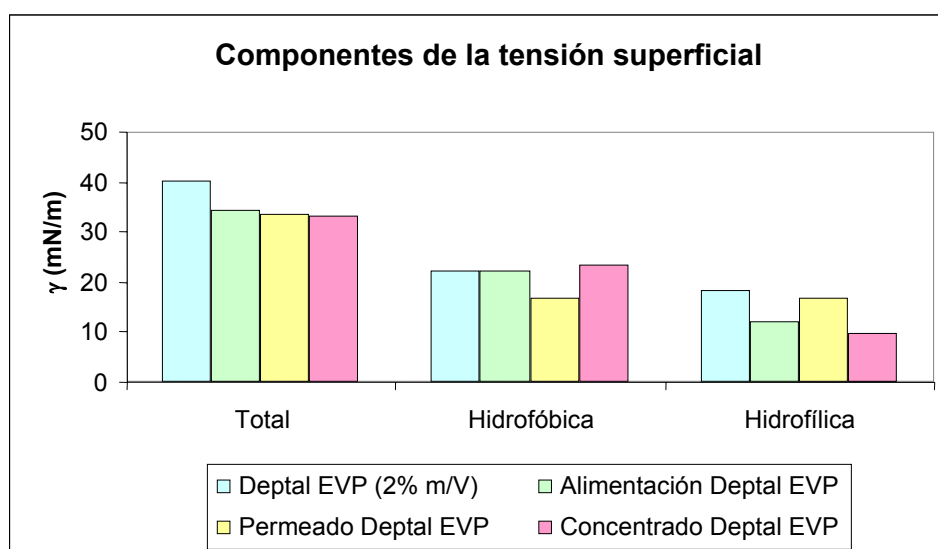
media de 24 valores determinados, tanto para el permeado como para el concentrado de NF.

En la Tabla XXXVIII se observa que la mojabilidad del permeado de NF sobre el polietileno es menor que la del concentrado, consecuencia directa de tener una menor componente apolar. Asimismo, la corriente de permeado es más hidrofílica que la alimentación y, también, ligeramente más hidrofílica que la disolución del detergente Deptal EVP al 2% m/V como se verá en el apartado 3.14.4. De hecho, el balance apolar/polar del permeado arroja un valor igual a 1.

No se incluyen los valores de las componentes ácida y básica de la alimentación por los mismos motivos que los señalados en el apartado 3.14.1.

#### *3.14.4. Análisis de los resultados del balance apolar/polar del detergente Deptal EVP y de sus corrientes*

En primer lugar, hay que señalar que, en el caso del detergente Deptal EVP, se observó una fuerte relación de la tensión superficial con la temperatura ya que se reduce su tensión superficial con la misma. Esto implica que su capacidad detergente es mucho más importante según aumenta la temperatura. Este efecto no fue observado en otros detergentes, tal y como se verá en el apartado 3.14.5.



**Figura 83. Componentes de la tensión superficial de distintas soluciones del detergente Deptal EVP**

Como se observa en la Figura 83, el detergente Deptal EVP tiene una tensión superficial total ligeramente superior mientras que las otras tres corrientes tienen una tensión superficial similar. La diferencia se aprecia fundamentalmente en la componente hidrofílica, donde se observa que hay un aumento de la misma en el permeado hasta valores próximos a los del detergente original. Al mismo tiempo, esa componente hidrofílica muestra un descenso en el concentrado. Lógicamente, esto implica que con la componente hidrofóbica ocurre lo contrario.

De alguna manera, al nanofiltrar la disolución de limpieza se está produciendo una recuperación de la componente hidrofílica del detergente, la cual desciende a medida que el detergente se va ensuciando en sólidos lácteos tal y como se desprenden de las componentes hidrofílicas de la alimentación y del concentrado, representadas en la Figura 83.

En términos de eficacia de limpieza, esto conlleva que la capacidad de limpieza del permeado en lo que se refiere a moléculas hidrofílicas es mucho más elevada. Sin embargo, esta ganancia se hace a costa de perder eficacia de limpieza en otras moléculas que pueden resultar más hidrofóbicas como pueden ser grandes moléculas de materia grasa sin grupos cargados eléctricamente.

Lógicamente, los permeados de disoluciones acuosas tienden a ser más hidrofílicos como consecuencia del paso del disolvente (agua) y rechazo de otras especies. No obstante, en el caso del detergente Deptal EVP, este efecto es mucho más importante.

#### *3.14.5. Balance apolar/polar de dos detergentes comerciales*

Con el objeto de contrastar los resultados obtenidos con el detergente Deptal EVP, se decidió realizar el mismo estudio con otros dos detergentes comerciales: Ultrasil 10 (Henkel, Alemania) y Ultraclean II (Koch, EE.UU.). Al igual que el Deptal EVP, ambos detergentes son fuertemente básicos pero, como la gran mayoría de los detergentes comerciales de formulación desconocida, por lo que resulta difícil y costoso aportar sobre ellos mucha más información de la recogida en este apartado; lo cual además no es propósito de esta Tesis Doctoral.

## ✓ Ultrasil 10 (Henkel, Alemania)

En primer lugar, se caracterizó la membrana utilizada para nanofiltrar esta disolución. Se utilizó un equipo de laboratorio (de 45 cm<sup>2</sup> de área) operando en modo *dead-end*, es decir, filtración transversal a través de la membrana, sin purga del concentrado.

A continuación, se utilizó una disolución de Ultrasil 10, 0.1 % (Henkel, Alemania) para la limpieza de un equipo piloto utilizado en el tratamiento de efluentes de la industria láctea, siendo la disolución resultante nanofiltrada con una membrana plana del tipo MPF-34 (Koch, EE.UU.), análoga a la espiral MPS-34 (Koch, EE.UU.). La nanofiltración se realizó a una presión media de 3 bar y a temperatura ambiente, finalizándose cuando se alcanzó un factor de concentración de volumen igual a dos.

Se realizaron los mismos cálculos que para el Deptal EVP y sus corrientes, mostrándose los resultados en la Tabla XXXIX:

**Tabla XXXIX. Balance apolar/polar del Ultrasil 10 y de sus corrientes**

	Ultrasil 10 0.1%	Alimentación	Permeado de NF	Concentrado de NF
$\gamma_L$ (mN/m)	32.4	34.3	47.6	30.5
$\theta_{\text{polietileno}}$ (°)	85.8	89.9	103.6	82.7
$\gamma_L^{\text{LW}}$ (mN/m) (Apolar)	13.5	13.2	14.8	13.2
$\gamma_L^{\text{AB}}$ (mN/m) (Polar)	18.9	21.1	32.8	17.3
$\gamma_L^{\text{LW}} / \gamma_L^{\text{AB}}$	0.7	0.6	0.5	0.8

A partir de los resultados indicados en la Tabla XXXIX se desprende que, en este caso, el permeado sufrió un aumento apreciable de la tensión superficial como consecuencia del rechazo de tensioactivos por parte de la membrana. Esto se aprecia también en el aumento del ángulo de contacto sobre el polietileno.



Este detergente, a diferencia del Deptal EVP, tiene una componente polar mucho más importante. De hecho, la relación apolar/polar es, incluso, más pequeña que el permeado de NF del detergente Deptal EVP ( $\gamma_L^{LW} / \gamma_L^{AB} = 1.0$ ).

Del mismo modo, el permeado de NF del Ultrasil 10, 0.1% vuelve a ser ligeramente más hidrofílico que la alimentación y que la disolución de Ultrasil 10, 0.1 %.

Otro factor a tener en cuenta es la baja influencia que tiene la temperatura en este detergente; de hecho, la tensión superficial, apenas varía al aumentar la temperatura, tomando valores prácticamente iguales, independientemente del valor de esta variable:

- $\gamma_L = 32.4$  mN/m a 20 °C
- $\gamma_L = 32.8$  mN/m a 50 °C

✓ Ultraclean II (Koch, EE.UU.)

Nuevamente se empezó caracterizando la membrana, utilizándose el mismo equipo que la nanofiltración llevada a cabo con el Ultrasil 10, ya descrita en este mismo aparatado.

A continuación, se preparó una disolución de Ultraclean 0.3 % (Koch, EE.UU.) y se utilizó para la limpieza del equipo piloto utilizado en el tratamiento de corrientes de la industria láctea, siendo la disolución resultante nanofiltrada con una membrana plana del tipo MPF-34 (Koch, EE.UU.), análoga a la espiral MPS-34 ya citada. La nanofiltración se realizó a una presión de 3 bar y a temperatura ambiente, finalizándose cuando se alcanzó un factor de concentración de volumen igual a dos.

En la parte final de la operación de nanofiltración se observó un fuerte descenso de la densidad de flujo de permeado, procediéndose entonces a la limpieza de la membrana con ácido clorhídrico. Tras dos limpiezas con ácido clorhídrico no se observó ninguna recuperación de la densidad de flujo de permeado respecto a la

obtenida en la caracterización previa, así que se utilizó una disolución de Ultrasil 10 para limpiar la membrana. El hecho de que el ácido clorhídrico no lograra limpiar la membrana implica que el ensuciamiento se debe a compuestos orgánicos (y no a sales inorgánicas), los cuales pueden provenir del mismo detergente (Ultraclean II, 0.3 %).

Se operó de manera similar que para las disoluciones de Deptal EVP y de Ultrasil 10, mostrándose los resultados en la Tabla XL:

**Tabla XL. Balance apolar/polar del Ultraclean II y de sus corrientes**

Variable	Ultraclean II 0.3 %	Alimentación	Permeado	Concentrado
$\gamma_L$ (mN/m)	27.3	27.3	49.4	27.5
$\theta_{\text{polietileno}}$ (°)	54.2	48.5	93.7	47.0
$\gamma_L^{\text{LW}}$ (mN/m) (Apolar)	20.9	23.1	23.8	23.8
$\gamma_L^{\text{AB}}$ (mN/m) (Polar)	6.4	4.3	25.6	3.7
$\gamma_L^{\text{LW}} / \gamma_L^{\text{AB}}$	3.3	5.4	0.9	6.5

A partir de los resultados de la Tabla XL se desprende que, al igual que el Ultrasil 10, el permeado sufrió un aumento apreciable de la tensión superficial ( $\gamma_L$ ) como consecuencia del rechazo de tensioactivos por parte de la membrana. Esto se aprecia también en el aumento del ángulo de contacto sobre el polietileno.

Este detergente, a diferencia del Deptal EVP y del Ultrasil 10, es fuertemente apolar, siendo la relación apolar/polar superior a tres. No obstante, el permeado es ligeramente más hidrofílico. Es decir, la filtración de este detergente cambia de manera importante sus propiedades.

De nuevo, la temperatura apenas tiene influencia sobre la tensión superficial y, por tanto, sobre la capacidad de limpieza del detergente:

- $\gamma_L = 27.3$  mN/m a 20 °C
- $\gamma_L = 27.2$  mN/m a 50 °C

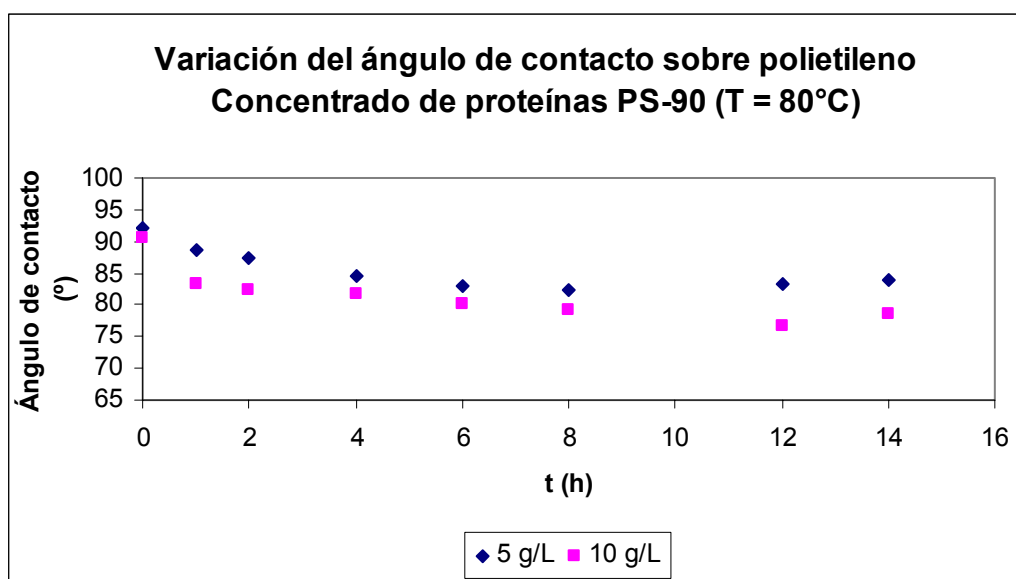
### *3.14.6. Efecto de la degradación de las proteínas en medio alcalino. Variación del ángulo de contacto*

No obstante, los resultados de mojabilidad y ángulo de contacto de un detergente pueden verse modificados por la simple adición de proteínas. Es decir, a medida que se avance en el número de ciclos de limpieza el balance apolar/polar de un detergente puede cambiar. De hecho, se conoce que pequeñas concentraciones de proteínas reducen la tensión superficial, teniendo un efecto beneficioso sobre la eficacia de limpieza de los detergentes.

Con objeto de verificar este hecho, se prepararon diversas soluciones de Deptal EVP al 1.5 % (pH > 12) con concentraciones variables de proteínas. Posteriormente, se determinó la variación del ángulo de contacto sobre una superficie apolar de polietileno.

#### **Proteína PS90**

En primer lugar, se utilizó un concentrado de proteínas de lactosuero (PS90, Armor Protéines, Francia). Este concentrado fue disuelto en una disolución de Deptal EVP al 1.5 % m/V en concentraciones variables. La adición de este concentrado ha provocado una ligera disminución del ángulo de contacto de la disolución de Deptal EVP al 1.5 %, a partir de la cual fueron preparadas las disoluciones con proteínas, ( $100.2 \pm 2.6^\circ$ ) como se aprecia en la Figura 84. A continuación, esta disolución fue introducida en un baño María a 80 °C con el objeto de estudiar la cinética de degradación de las proteínas y su efecto sobre la tensión superficial. Los resultados son resumidos en la Figura 84:



**Figura 84. Cinética de degradación de la proteína PS90 en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V**

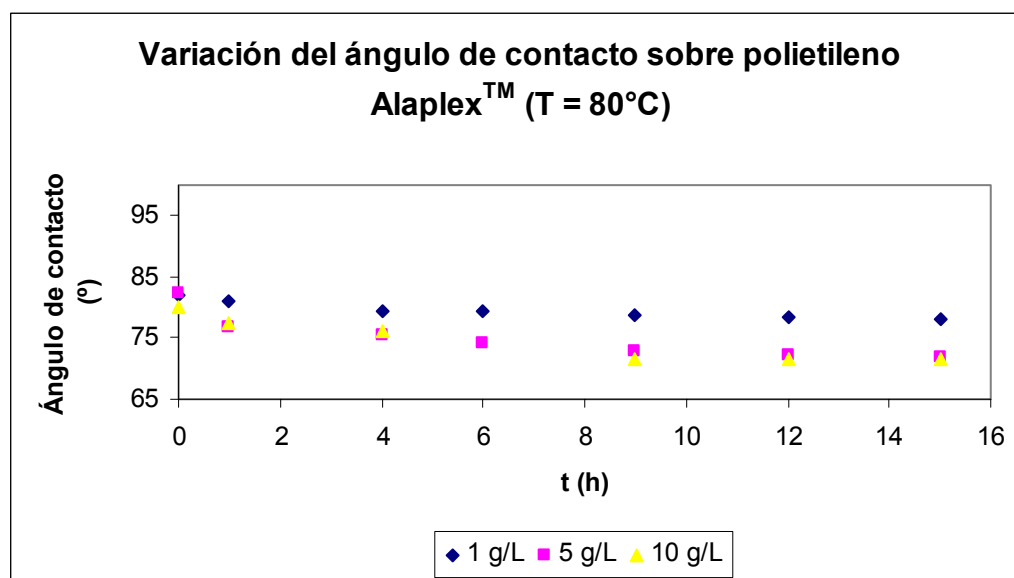
Después de 6 horas, la desnaturalización de las proteínas había sido completa. Se ha observado un cambio de color hacia una coloración más amarillenta, como consecuencia de la reacción Maillard entre las proteínas y los azúcares o, más probablemente, debido a otra reacción de coloración no enzimática (Condat-Ouillon, 1995): la lactosa en medio fuertemente alcalino y a temperatura elevada (80 °C) conduce a la formación de compuestos polimerizados fuertemente hidrófobos (diacetil etanol) y de coloración amarillenta y de compuestos carbonilos (pyruvaldehído), donde las masas molares de los cuales, determinadas por GPC (cromatografía de exclusión por tamaño) son del orden de 5000 g/mol. Esto, sin duda, ha tenido un efecto beneficioso en el aumento de los rechazos de proteínas y de péptidos por parte de la membrana utilizada.

Se preparó, también, una disolución con una concentración de 1 g/L, pero sólo se observó un ligero descenso del ángulo de contacto respecto al de la disolución de referencia, hasta 90° (Deptal EVP 1.5 % = 100.2 ± 2.6°).

También se preparó una disolución patrón con agua desmineralizada y 10 g/L de proteínas pero, en este caso, no se observó ningún cambio del ángulo de contacto inicial durante el tiempo que duró el experimento (6 horas). No obstante, sí que se observó un descenso inicial del ángulo de contacto, desde 108° del agua desmineralizada hasta 103° de la disolución con 10 g/L de proteínas.

**Proteína Alaplex™**

Los ensayos fueron repetidos para un concentrado de proteínas obtenido a partir de leche ultrafiltrada y, posteriormente, secada (Alaplex™, Fonterra, Nueva Zelanda). Este concentrado tiene la misma relación caseína/proteínas séricas que la leche líquida. El experimento llevado a cabo tuvo la misma metodología que con la proteína PS90. Los resultados se resumen en la Figura 85:



**Figura 85. Cinética de degradación de la proteína Alaplex™ en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V**

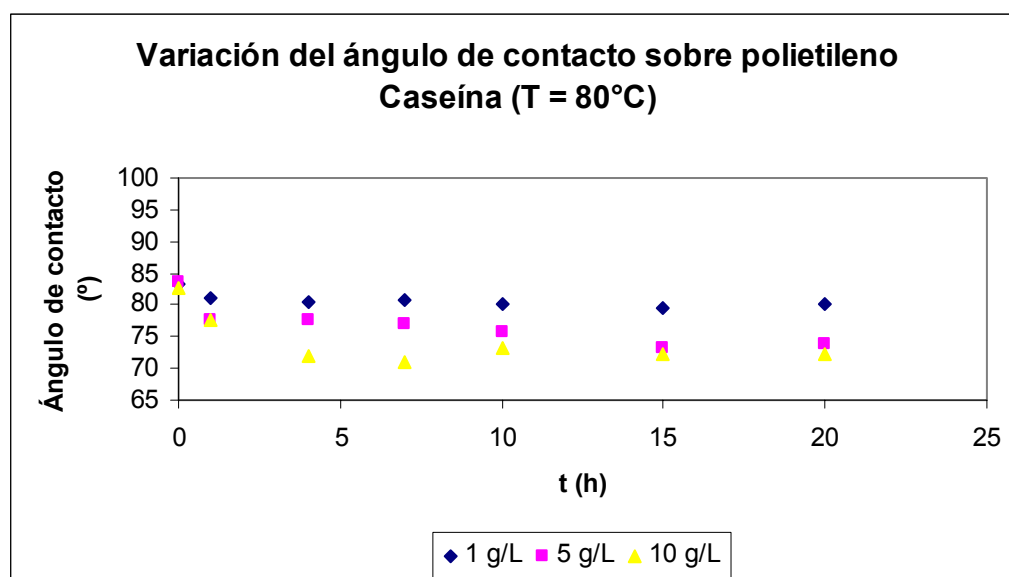
Los resultados son muy similares a los obtenidos con el concentrado de proteínas PS90, aunque en este caso se observa un mayor descenso tanto inicial como final del ángulo de contacto con respecto a la disolución de referencia (Deptal EVP 1.5 %), incluso para una disolución con una concentración reducida (1 g/L). También se observó un cambio más fuerte de coloración que en el caso del concentrado de proteínas PS90. Igualmente, no hubo una gran diferencia entre los ángulos de contacto de la disolución con una concentración de 5 g/L y la de 10 g/L. Es decir, hay un límite de concentración para el que no se obtienen mejores resultados de eficacia de limpieza (en términos de mojabilidad o de ángulos de contacto).

De los resultados obtenidos para el concentrado de proteínas PS90 y el Alaplex™, se puede deducir que un detergente ligeramente contaminado con proteínas moja mejor

las superficies apolares o hidrofóbicas (la lámina de polietileno sobre la que se están midiendo los ángulos de contacto es apolar).

### Caseína

Las disoluciones del detergente Deptal EVP contaminadas con Alaplex<sup>TM</sup> muestran mayor mojabilidad sobre superficies apolares que las del concentrado de proteínas PS90. La razón de este comportamiento puede ser debida a la presencia de caseína en el concentrado de Alaplex<sup>TM</sup>. Esta última sería la responsable de la degradación de lactosa observada de forma más intensa que en el caso del concentrado de proteínas PS90. Para comprobar este hecho, se decidió utilizar un concentrado de caseínas con objeto de llegar a la comprensión de este fenómeno:



**Figura 86. Cinética de degradación de la caseína en una disolución del detergente Deptal EVP al 1.5 % m/V**

En esta ocasión, el cambio de coloración no ha sido tan fuerte como con Alaplex<sup>TM</sup>, como consecuencia del débil contenido de lactosa del concentrado de caseína, lo cual ha limitado la extensión de la reacción de degradación de lactosa. Sin embargo, los resultados obtenidos son muy similares a los del Alaplex<sup>TM</sup> para la misma concentración de proteínas. Como el Alaplex<sup>TM</sup> tiene un menor contenido en caseína que el concentrado de caseína, se puede deducir que tanto la degradación de la lactosa como la de la caseína originan la formación de sustancias hidrófobas.

Como conclusión, a partir de los resultados obtenidos para el concentrado de proteínas PS-90, el Alaplex™ y la caseína se deduce que un detergente ligeramente contaminado con proteínas moja mejor las superficies apolares o hidrófobas, especialmente si hay presencia de caseínas.

### 3.14.7. Efecto de las proteínas sobre la tensión superficial y sobre la polaridad de un detergente

Como ya se indicó en el apartado 3.14.6, la adición de proteínas puede modificar la mojabilidad y la tensión superficial de un detergente, especialmente después de producirse la degradación de las mismas. Por este motivo, se estudió el efecto que la adición de proteínas podría tener sobre la tensión superficial y sobre el balance apolar/polar de un detergente, concretamente del Deptal EVP, que es el que nos corresponde a este estudio.

La Tabla XLI muestra la media de las tensiones superficiales obtenidas por el método de la lámina de Wilhelmy (Adamson, 1976) y de los ángulos de contacto medidos sobre una superficie de polietileno. Las componentes apolares y polares han sido calculadas también mediante el procedimiento Van Oss (Van Oss, 1996). Todas las muestras contaminadas con concentrados de proteínas y señaladas en la Tabla XLI, se refieren a disoluciones ya degradadas por el detergente Deptal EVP de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.14.6.

**Tabla XLI. Tensión superficial y balance apolar/polar de las muestras**

		$\gamma_L$ (mN/m)	$\theta_{\text{polietileno}}$	$\gamma_L^{\text{LW}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{AB}}$ (mN/m)	$\gamma_L^{\text{LW}}/\gamma_L^{\text{AB}}$
Disolución CIP	Permeado	38.0	92.2	14.9	23.1	0.65
	Alimentación	33.5	60.7	27.9	5.7	4.90
	Concentrado	33.0	56.4	29.3	3.7	7.96
Deptal 2 %	Permeado	51.9	100.3	20.3	31.6	0.64
	Alimentación	41.4	90.0	19.1	22.3	0.86
	Concentrado	40.5	82.4	23.5	17.0	1.38

Deptal 1.5 % + Alaplex™	1 g/L Alaplex™	34.3	78.1	19.1	15.2	1.25
	5 g/L Alaplex™	34.2	72.0	22.4	11.8	1.89
	10 g/L Alaplex™	34.1	71.5	22.5	11.6	1.95
Deptal 1.5 % + Lactosuero	1 g/L Lactosuero	35.4	89.9	14.1	21.4	0.66
	10 g/L Lactosuero	34.7	78.6	19.2	15.4	1.25
Deptal 2 % + Caseína	1 g/L Caseína	36.0	79.5	20.2	15.8	1.28
	5 g/L Caseína	34.5	73.2	22.1	12.4	1.78
	10 g/L Caseína	34.4	72.1	22.6	11.8	1.91
Referencia	Agua	72.8	113.1	21.8	51.0	0.43
	Agua + 1 g/L Lactosuero	51.7	102.9	18.0	33.7	0.53
	Deptal 1.5 % m/V	40.1	100.2	12.2	27.9	0.43

En la Tabla XLI se muestran en primer lugar, los resultados para la alimentación, el permeado y el concentrado de NF de una disolución representativa proveniente de la CIP de yogur de CAPSA (Granda, Siero, Asturias) y también para una disolución del detergente Deptal EVP al 2 % m/V, las cuales fueron impulsadas a través del equipo de nanofiltración.

Se observa que los permeados de NF de las disoluciones de Deptal al 2 % y de la disolución que proviene de la CIP de yogur tienen una tensión superficial mayor que la de sus respectivas alimentaciones. Este hecho, unido a la variación del ángulo de contacto, implica finalmente un permeado mucho más polar que la alimentación. Sin embargo, hay que indicar que los resultados de las disoluciones provenientes de la CIP de yogur pueden diferir notablemente debido a la heterogeneidad de dichas soluciones; así se observan diferencias entre los resultados mostrados en la Tabla XLI y los de las tablas XXXVII y XXXVIII.

Se ha de resaltar que, tal y como se aprecia en la Tabla XLI, la filtración de una disolución de Deptal al 2% supone un cambio total de la tensión superficial del permeado de NF, así como de sus componentes polar y apolar. Sin embargo, la filtración de la disolución que proviene de la CIP de yogur (que se diferencia de la anterior en su contenido en materia orgánica) produce un permeado con unas componentes polar y apolar mucho más similares a las del Deptal al 2%. Aunque está claro que su composición ha variado (tal y como se ha visto en el análisis de los



espectros de IR), habrá que comprobar las implicaciones que tiene este hecho en términos de limpieza.

En la Tabla XLI también se muestran los resultados de la tensión superficial y de los ángulos de contacto para varias disoluciones preparadas en el laboratorio con Deptal EVP y diversos concentrados de proteínas:

- Concentrado de proteínas de lactosuero (PS90, Armor Protéines, Francia)
- Leche ultrafiltrada en polvo (Alaplex™, Fonterra, Nueva Zelanda)
- Caseína (Caseína PCN, INRA, Francia)

En todos los casos, la adición de proteínas supuso un descenso de la tensión superficial respecto a los valores de referencia (Deptal 1.5 % m/V), seguramente como consecuencia de las propiedades tensioactivas de los péptidos y del cambio de la fuerza iónica del medio.

De todas formas, la disminución de la tensión superficial fue menos dependiente de la concentración de proteínas que en el caso de los valores de los ángulos de contacto. Esto ha supuesto un aumento de la componente apolar de la tensión superficial. Es decir, la adición de proteínas disminuye la polaridad de un detergente. Esto tiene, lógicamente, implicaciones en la limpieza de superficies polares. Asimismo, puede compensar la mayor polaridad que parecen mostrar los permeados de NF respecto a la solución de referencia (Deptal EVP).

#### *3.14.8. Resumen y conclusiones de los balances apolar/polar*

Las conclusiones que se pueden extraer en el apartado 3.14 son las siguientes:

- ✓ No se han conseguido determinar con suficiente precisión las componentes ácida y básica de la tensión superficial de las distintas disoluciones debido a la incertidumbre del método.
- ✓ La corriente de permeado de NF es más hidrofílica que la alimentación.

- ✓ El detergente Deptal EVP presenta una fuerte disminución de la tensión superficial con la temperatura a diferencia del Ultraclean II (Koch, EE.UU.) o el Ultrasil 10 (Henkel, Alemania). Esto puede influir en la medida de las distintas componentes de la tensión superficial, ya que la medida de los ángulos de contacto fue realizada a temperatura ambiente.
- ✓ El Deptal EVP es el detergente que menos se diferencia de su permeado de NF en términos de balance apolar/polar, a pesar del aumento de su hidrofilia.
- ✓ La adición de proteínas provoca un aumento de la apolaridad del detergente.

### ***3.15. Estudio de la eficacia de limpieza con permeado de NF o detergente recuperado***

De nuevo, este apartado se refiere solamente al permeado obtenido por nanofiltración con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.).

En primer lugar se comprobó la capacidad de limpieza del detergente proveniente de la CIP de yogur ya citada. Para ello, se empleó la planta piloto UHT descrita en el apartado 2.2.4. Las etapas de limpieza fueron las siguientes:

1. Aclarado inicial (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min)
2. Limpieza con detergente procedente de la CIP de yogur (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min)
3. Aclarado final (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min) seguido de un enfriamiento de la instalación hasta una temperatura inferior a 30 °C.

De las pruebas realizadas se puede concluir que tras dos limpiezas de la instalación, el detergente se encontraba agotado y sin capacidad de limpieza, tal y como se aprecia en la Tabla XLII:

**Tabla XLII. Resultados de dos limpiezas distintas con un detergente usado proveniente de la CIP de yogur**

Variable	Antes de la primera limpieza	Después de la primera limpieza		Después de la segunda limpieza
Conductividad (mS/cm)	24.1	20.5		14.3
pH	12.2	12.2		12.0
Concentración (% m/V)	2.2	1.9		1.8
Dureza (mg Ca/L)	3	25		75
Tensioactivos aniónicos (mg/L)	1.2	1.0		0.6
Sólidos en suspensión (g/L)	0.073	0.094		<b>4.86</b>
EST (%)	1.08	1.05		-
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	4565	4655		5220
Bioluminiscencia (RLU)	1795	Post -1 <sup>a</sup> Limpieza	Pre - 2 <sup>a</sup> Limpieza	274
		284	198	
Microbiología (UFC/mL)	67 000	Post -1 <sup>a</sup> Limpieza	Pre - 2 <sup>a</sup> Limpieza	<b>200</b>
		0	1000	

Se observa un importante descenso de la capacidad de limpieza del detergente aunque conserva su pH y, parcialmente, su conductividad. No obstante, el detergente recogido tras la primera limpieza ya mostraba un fuerte color parduzco. De hecho, a pesar de que en la primera prueba se pasó de 67 000 a cero UFC/mL, en la segunda prueba no se consiguió reducir el número de colonias hasta el valor crítico de 10 UFC/mL, tomado normalmente como referencia debido al estado agotado en que se encontraba el detergente. Ambas pruebas fueron realizadas tras someter la planta piloto de UHT a un proceso de pasteurización típico de la fabricación de yogur. Asimismo, tras el paso del detergente en esta segunda prueba y antes del aclarado final se observaron restos de sólidos lácteos en las paredes de los tanques, claro indicador de que la limpieza no había sido satisfactoria.

Una vez realizados todos estos ensayos se decidió hacer pruebas reales de limpieza con el permeado de NF (detergente recuperado) obtenido por nanofiltración con una membrana polimérica MPS-34, es decir, se buscaba demostrar la capacidad detergente del permeado obtenido. Con este propósito se utilizó el permeado de NF en varias ocasiones para limpiar una planta piloto UHT utilizada para el desarrollo de distintos productos, la cual había sido ensuciada previamente con distintos derivados alimenticios: zumos, salsas y, principalmente, productos lácteos (leches enriquecidas y funcionales, batidos, postres y yogures).

El volumen usado en las pruebas osciló entre 50 y 100 litros. Se llevaron a cabo tres procesos diferentes en la planta piloto UHT: un proceso UHT directo (leches y batidos), un proceso UHT indirecto (leches, salsas, zumos y bechamel) y un proceso de larga pasteurización (postres y yogures).

El proceso *UHT directo* comprendió las etapas de pre-calentamiento de la disolución a 80 °C, la homogenización (180-200 bar), la inyección de vapor a 148-150 °C durante 3-5 segundos y el enfriamiento en una cámara de expansión o “*flash-cooler*” a 80 °C de nuevo, para finalizar con un posterior enfriamiento a temperatura ambiente en un intercambiador de placas.

El proceso *UHT indirecto* consistió en un precalentamiento de la disolución a 80 °C, una homogenización a 180-200 bar, un calentamiento a 148-150 °C durante 5-7 segundos en un intercambiador de calor de placas y un posterior enfriamiento a temperatura ambiente en un intercambiador de calor de placas.

Finalmente, la pasteurización también comenzó con el pre-calentamiento de la mezcla láctea a 80°C y una homogenización. A continuación, se calentó la mezcla en un intercambiador de calor placas a 90-95 °C durante 5 minutos. Posteriormente, fue enfriada hasta temperatura ambiente o hasta la temperatura de fermentación en el caso de yogures o leches fermentadas.

Resumiendo, las condiciones de operación oscilaron, de acuerdo con el producto tratado o a obtener pero consistieron, normalmente, en una pasterización de larga duración a 90-95 °C durante 5 minutos en el caso de los postres y los yogures y un tratamiento UHT a 148-150 °C durante 3-5 segundos en el caso de los zumos, las salsas, las leches y los batidos. En ambos casos existió una etapa previa de precalentamiento a

80 °C seguida de una homogenización. Consecuentemente, el proceso terminó con el enfriamiento y la recolección del producto. En el caso de yogures batidos y leches fermentadas el proceso tuvo, además, una etapa adicional de siembra de bacterias lácticas y de fermentación en tanque.

Una vez finalizado el tratamiento del producto, y el correspondiente ensuciamiento de la instalación, se llevó a cabo la limpieza de la planta piloto UHT, lo cual implicó las siguientes etapas:

1. Aclarado inicial (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min)
2. Limpieza con el permeado de NF o el detergente recuperado en la planta piloto de nanofiltración (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min)
3. Aclarado final (2 bar, 90 °C, 300 L/h, 20 min) seguido de un enfriamiento de la instalación hasta una temperatura inferior a 30 °C.

En la Tabla XLIII, se indican los datos correspondientes a estos ensayos, en donde se incluye el tipo de equipo, el tipo de alimentación tratada y la operación de limpieza con el detergente recuperado como permeado de NF.

**Tabla XLIII. Eficacia de limpieza del permeado de NF en una planta piloto UHT**

Tipo de equipo	Tipo de alimentación	Etapas Limpieza	Eficacia limpieza	
			Bioluminiscencia (RLU)	Recuento de colonias (UFC/(mL))
UHT. Sistema directo	Leche	Aclarado	4 660	
		Detergente		
		Aclarado	57	< 10
UHT. Sistema indirecto	Leche	Aclarado	6 788	
		Detergente		
		Aclarado	84	< 10
UHT. Sistema indirecto	Zumos	Aclarado	> 500 000	
		Detergente		
		Aclarado	295	< 10
UHT.	Crema de	Aclarado	272	

Sistema indirecto	tomate	Detergente		
		Aclarado	119	< 10
UHT. Sistema directo	Batido de chocolate	Detergente	2 008	
		Aclarado	87	< 10
UHT. Pasterización	Natillas de vainilla	Detergente	951	
		Aclarado	161	< 10
UHT. Pasterización	Yogur con soja	Detergente	275	
		Aclarado	131	< 10
UHT. Pasterización	Cuajada	Detergente	40	
		Aclarado	31	< 10
UHT. Sistema indirecto	Bechamel	Detergente	120	
		Aclarado	33	< 10

Donde UFC son “*Unidades Formadoras de Colonias*” y RLU “*Unidades de luminiscencia relativas*”.

Se observa que en todos los casos, los resultados microbiológicos arrojaron valores inferiores a 10 UFC/mL. Asimismo, también se observó un descenso notable de las unidades de bioluminiscencia relativas. La bioluminiscencia es un método rápido de medida de la limpieza de los equipos. De manera general, se admite que los equipos se encuentran limpios cuando los valores son inferiores a 150 RLU y que la limpieza ha sido eficaz cuando es superior a 300 RLU. Entre 150 y 300 RLU, es necesario aumentar el tiempo del aclarado final. (Biotrace, 2001). Como se aprecia en la Tabla XLIII, el valor de la medida de bioluminiscencia siempre estuvo por debajo de 300 RLU e incluso, en muchos casos, los valores fueron inferiores a 100 RLU. Es interesante, también, el caso de la prueba realizada con un zumo especialmente viscoso, lográndose una limpieza eficaz a pesar de que, después de haber estado aclarando durante un largo período de tiempo, el valor de la bioluminiscencia relativa era todavía muy elevado.

Una vez realizadas estas pruebas en la planta piloto de UHT citada anteriormente, se procedió a repetir los ensayos a escala industrial en una de las envasadoras de yogur

que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias). En un principio se utilizaron los permeados procedentes de nanofiltrar los retornos de la CIP principal de la misma planta de yogur. Estos permeados se almacenaban para llevar a cabo la última limpieza de la semana de las envasadoras. Se repitieron estos ensayos durante un mes, obteniéndose en todos los casos resultados muy positivos, no apreciándose, en ningún momento, crecimiento de colonias.

No obstante, se comprobó que el detergente conservaba su eficacia de limpieza después de haber sido nanofiltrado tan sólo una vez, pero existía la duda de si soportaría varios ciclos de nanofiltración/limpieza. Es decir, era posible que se estuviese produciendo un rechazo parcial de ciertos componentes del detergente los cuales tenderían a valores nulos a medida que volviesen a ser nanofiltrados.

Por este motivo, se repitieron las pruebas en la mencionada envasadora de yogur de forma que el detergente utilizado se recogía después de cada limpieza y se volvía a nanofiltrar. En todas las limpiezas realizadas se obtuvieron resultados muy positivos, tal y como se observa en la Tabla XLIV:

**Tabla XLIV. Eficacia de limpieza en una envasadora de yogur: Ciclos de limpieza**

<b>Limpieza con permeado de NF en la planta de Yogur</b>		
<b>Ensayos</b>	<b>Bioluminiscencia (RLU)</b>	<b>Conteo colonias (UFC/mL)</b>
1° Primer aclarado		0
(04/11/05) Último aclarado		0
2° Primer aclarado		0
(11/11/05) Último aclarado		0
3° Primer aclarado		0
(09/12/05) Último aclarado		0
4° Primer aclarado		0
(23/12/05) Último aclarado	111	0
5° Primer aclarado		0
(30/12/05) Último aclarado	111	0
6° Primer aclarado	176	0
(20/01/06) Último aclarado	65	0

7°	Primer aclarado	65	0
(27/01/06)	Último aclarado	18	0
8°	Primer aclarado	30	0
(02/02/06)	Último aclarado	24	0
9°	Primer aclarado	53	0
(03/03/06)	Último aclarado	50	0
10°	Primer aclarado	137	0
(10/03/06)	Último aclarado	39	0
11°	Primer aclarado	173	0
(17/03/06)	Último aclarado	36	0
12°	Primer aclarado	195	0
(24/03/06)	Último aclarado	35	0

El protocolo de limpieza de estas envasadoras de yogur (ERCAs) consistió en las siguientes etapas:

1. Aclarado inicial (50 litros de agua, 20 min, 90 °C)
2. Limpieza con detergente recuperado (50 litros de detergente a una concentración del 2 %, 20 min, 90 °C)

Debido a que en la planta de nanofiltración se estaba trabajando a una recuperación del 80 % fue necesario compensar el 20 % restante que se perdía con agua y con detergente hasta una concentración del 2 % m/V. En la Tabla XLVI se muestran los consumos de detergente y de agua que fueron necesarios realizar así como el ahorro producido en el volumen de agua y de detergente.

3. Aclarado final con agua caliente (50 litros, 90 °C, 20 min)
4. Enfriamiento con agua (2-3 min)

Resumiendo, para limpiar una de estas envasadoras son necesarios 50 litros de disolución de limpieza, debiéndose compensar las pérdidas de agua y detergente que se producen en la nanofiltración con solución fresca.



La re-nanofiltración de estas disoluciones no proporcionó ningún problema, obteniéndose densidades de flujo de permeado estables y las características del permeado fueron, en todos los casos, similares. En la Tabla XLV se muestran las características físico-químicas del detergente tratado enviado para la limpieza de la envasadora de yogur:

**Tabla XLV. Características de la limpieza de la envasadora de yogur con detergente recuperado**

<b>Características</b>	<b>3ª prueba</b>	<b>5ª prueba</b>	<b>6ª prueba</b>	<b>7ª prueba</b>	<b>8ª prueba</b>	<b>9ª prueba</b>
Volumen de agua/ensayo (L)	7	5	11.5	5	9	15
Ahorro de agua/ensayo (L)	43	45	38.5	45	41	35
Volumen de Deptal/ensayo (L)	0.6	0.9	0.31	0.25	0.5	0.7
Ahorro de Deptal/ensayo (L)	1.4	1.1	1.7	1.75	1.5	1.3
Conductividad (mS/cm)	24.3	22.1	20	20.1	21.0	23.5
pH	12.7	12.7	12.1	12.1	12.2	12.0
Concentración (% m/V)	2.8	2.7	2.4	2.3	1.9	2.5
Dureza (mg Ca/L)	6.9	13	-	7	8.5	8
Espumas (%)	0	0	0	2	2	2
Tensioactivos (mg/L)	1.7	1.9	1.7	0.9	1.1	0.6
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	-	-	1065	1093	1165	-

Tal y como se aprecia en la Tabla XLV, se ha producido un importante ahorro en agua y también en Deptal EVP, ya que aunque los volúmenes de éste último son más pequeños su elevado coste hace que no sea nada despreciable (Tabla XLVI) Se ha de tener en cuenta que cada limpieza en las envasadoras de yogur consume actualmente 50 litros de agua y 2 litros de Deptal EVP/ensayo.

Asimismo, los valores de concentración, pH, conductividad, tensioactivos aniónicos, etc. del detergente utilizado en yogur se encontraron siempre dentro de los valores esperados.

Se realizó una evaluación económica preliminar del ahorro producido en la envasadora de yogur durante el tiempo que se realizaron estos ensayos de limpieza, detallándose los resultados en la Tabla XLVI:

**Tabla XLVI. Evaluación económica de las limpiezas realizadas en la envasadora de yogur**

Nº de ensayo	Ahorro de agua (L)	Ahorro de agua (€)	Ahorro de Deptal (L)	Ahorro de Deptal (€)	Ahorro total (€)
3º (09/12/05)	43	0.0095	1.4	1.3	1.3
5º (30/12/05)	45	0.0099	1.1	1.0	1.0
6º (20/01/06)	38.5	0.0085	1.7	1.6	1.6
7º (27/01/06)	45	0.0099	1.8	1.6	1.6
8º (02/02/06)	41	0.0090	1.5	1.4	1.4
9º (03/03/06)	35	0.0077	1.3	1.2	1.2
		0.054		8.0	8.0

El coste total de no haber realizado estas limpiezas con detergente recuperado ascendería a 11 €, con lo cual se ha conseguido ahorrar un 73% del coste total de las limpiezas.

Igualmente, se puede observar que el elevado coste del Deptal (912 €/m<sup>3</sup>) tiene una incidencia muy importante en el coste final, de ahí el interés en su recuperación.

### ***3.16. Autopsia de una membrana de nanofiltración***

El procedimiento descrito a continuación puede ser referido a cualquier tipo de membrana polimérica, así como a cualquier configuración. En concreto, esta autopsia fue realizada a la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.). Se describen a continuación las etapas seguidas para la realización de la misma.

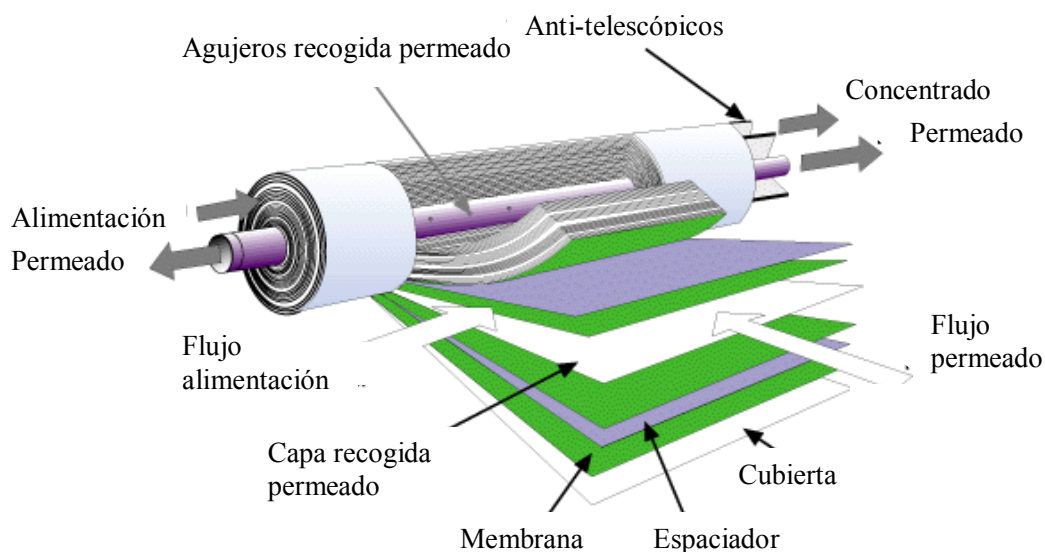
#### ***3.16.1. Operaciones previas a la autopsia de la membrana***

La autopsia de la membrana debe ser realizada lo antes posible, una vez que la membrana ha sido extraída del módulo, con objeto de mantener las condiciones en las que la membrana fue utilizada. De todas formas, en caso de que no sea posible llevar a cabo la autopsia inmediatamente, debe ser almacenada en condiciones que representen las mismas en las que fue utilizada. En este trabajo se realizó la autopsia en las primeras 72 horas desde que la membrana fue extraída del módulo, almacenándose durante ese tiempo sumergida en un baño de igual composición que la alimentación a la membrana. No se añadió biocida ni ningún otro conservante durante ese tiempo.

Asimismo, antes de empezar la autopsia, se tuvo especial cuidado en señalar qué parte de la membrana correspondía a la entrada de la alimentación y qué parte a la salida del concentrado. Aunque, finalmente, no se observaron diferencias entre ambos extremos de la membrana, este aspecto es importante ya que no es extraño que se observen diferencias entre ambos extremos de la membrana.

#### ***3.16.2. Desglose de la membrana de nanofiltración***

En primer lugar se dejó el módulo en posición vertical con objeto de facilitar el drenaje de líquidos durante, aproximadamente, una hora. Se hizo una inspección visual del estado de la membrana y, a continuación, se quitaron los cierres o sellos del módulo, así como el dispositivo situado en los extremos para evitar efectos telescópicos o corrientes preferenciales como se observa en la Figura 87:



**Figura 87. Esquema de la membrana espiral de nanofiltración**

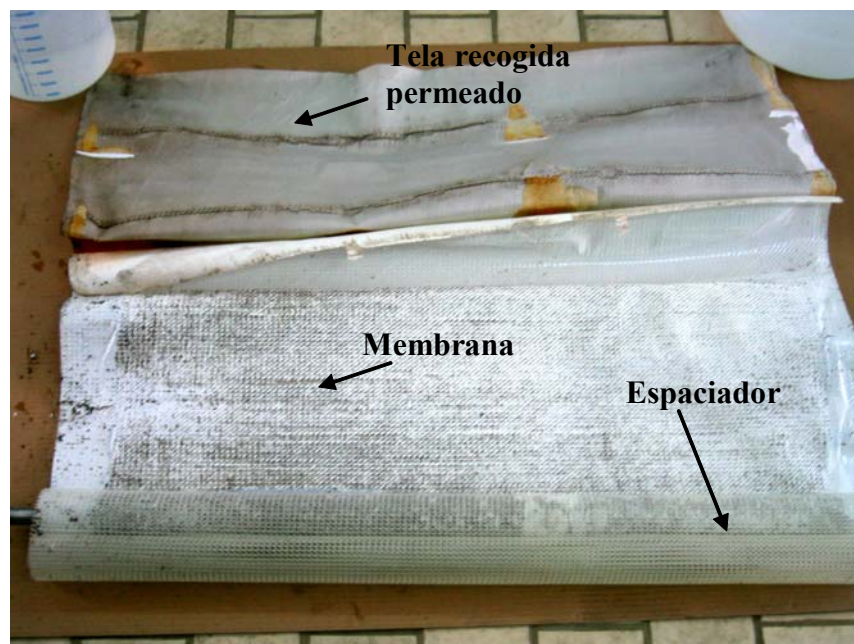
En la Figura 87 se observan todos los detalles de una membrana espiral polimérica y sirve de referencia en la descripción de las etapas seguidas para llevar a cabo el desmembramiento de la membrana. Una vez desmontados los dispositivos que evitan el efecto “telescópico”, se procedió a desarmar la cubierta de la membrana, tal y como se aprecia en la Figura 88:



**Figura 88. Retirada de la carcasa de la membrana**

En la segunda fotografía de la Figura 88 también pueden verse los dispositivos anti-telescópicos de la membrana.

A continuación, la membrana fue desenrollada y se separaron tanto el espaciador como la tela que recogía el permeado para realizar el análisis de la membrana propiamente dicha.



**Figura 89. Elementos de la membrana de nanofiltración**

El análisis visual llevado a cabo, tal como se aprecia en la Figura 89, permitió observar una fuerte presencia de depósitos sobre la superficie de la membrana. Estos depósitos se observan más nítidamente en la Figura 90:



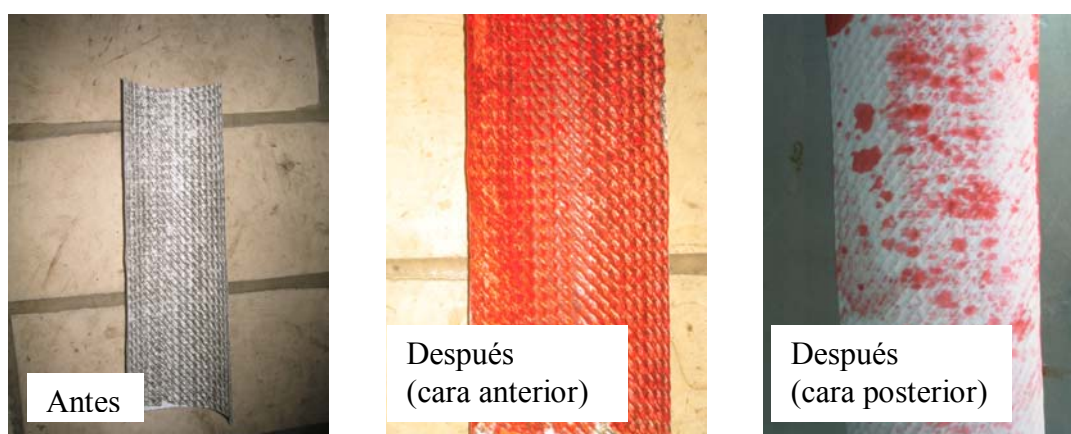
**Figura 90. Depósitos de sólidos sobre la membrana de nanofiltración**

Se observa que la distribución no es continua debido a la presencia de la malla del separador, causante de los puntos blancos sobre la superficie de la membrana. En este punto, se aprovechó para comprobar que el área de la membrana era efectivamente, igual a  $1.4 \text{ m}^2$ , tal y como figuraba en las especificaciones del fabricante.

### 3.16.3. Teñido de la membrana

Teñir la membrana es una técnica útil de cara a observar daños en la superficie de la membrana originados por algún material. Los colorantes más utilizados son el Congo Rojo y la Rodamina B. También se utiliza el violeta de metilo cuando se puede aplicar presión. El violeta de metilo, a diferencia de otros colorantes, no tiende a teñir toda la membrana salvo que se aplique presión, de ahí que pueda resultar útil para identificar de manera más nítida los daños de la membrana.

En este trabajo, se utilizó una disolución de Congo Rojo a una concentración del 1 %. Debido a que la utilización de colorante impide un análisis posterior de la membrana, la disolución de tinte sólo fue aplicada a trozos de la membrana previamente seleccionados.



**Figura 91. Fotografías de una membrana antes y después de ser teñida para su análisis**

Tal y como se aprecia en la Figura 91, un trozo de membrana fue teñido con una disolución de Congo Rojo 1%, mostrándose en las tres fotografías el mismo trozo de membrana. La primera fotografía muestra el trozo de membrana antes de ser empapado con el tinte; la segunda fotografía muestra la cara filtrante de la membrana ya teñida y la tercera, muestra la membrana por el lado del permeado. En esta tercera fotografía, se pueden observar pequeños puntos rojos debido a la filtración del tinte. No obstante, esto no implica que la membrana esté en mal estado, ya que estos puntos tienen poca intensidad y, además, son uniformes. No obstante, si la membrana se encontrara dañada mostraría el aspecto indicado en la Figura 92:



**Figura 92. Desperfectos en la membrana**

Tal y como se aprecia en la parte izquierda de la Figura 92, existen zonas más fuertemente coloreadas como consecuencia de daños existentes en la membrana. No obstante, hay que señalar que estos daños se deben, casi con total seguridad, al desmembramiento del módulo que contenía la membrana, el cual se observó que se encontraba en bastante mal estado cuando se procedió a la extracción de la membrana del mismo.

#### *3.16.4. Análisis de la superficie por SEM-EDS*

A continuación, la membrana fue troceada y observada con un microscopio electrónico en las instalaciones del *Servicio de Microscopía Electrónica y Microanálisis* de la Universidad de Oviedo.

La técnica de SEM-EDS (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy*) permite crear y examinar una imagen que muestre las características morfológicas de un material. Mediante SEM se logra crear una imagen tridimensional del material mediante el bombardeo del mismo con un haz de electrones. Se usa para caracterizar el tamaño de las partículas, su forma, textura o topografía. En cambio, la EDS determina la composición elemental midiendo la energía de los rayos X característicos emitidos cuando el material es bombardeado por el haz de electrones.

Combinando ambas técnicas se puede obtener una evaluación y un análisis de datos rápido, preciso y fácilmente comprensible.

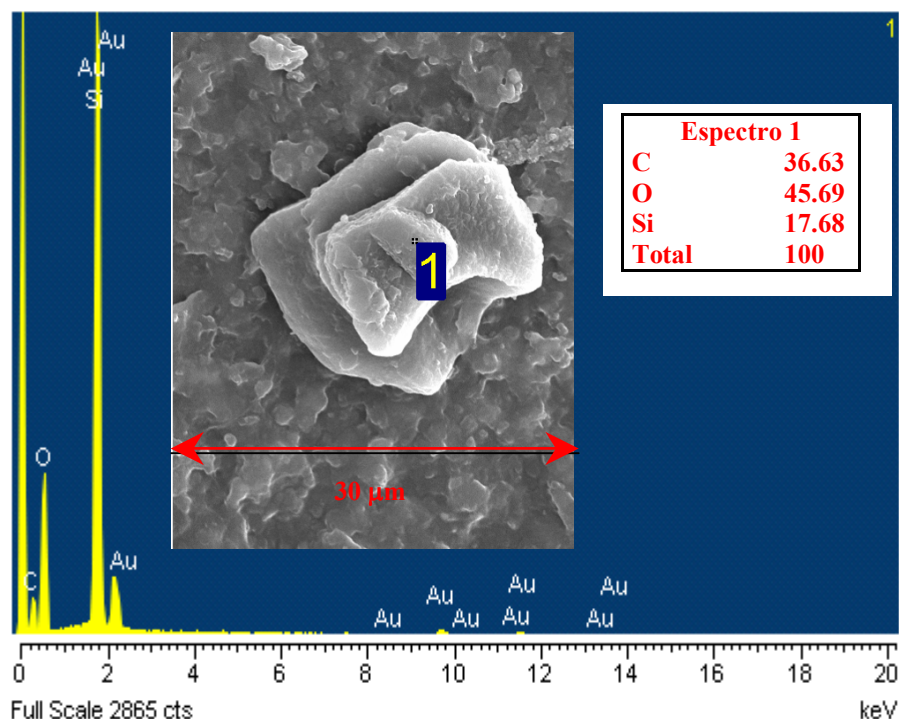
En concreto, las aplicaciones de la SEM-EDS incluyen:

- Identificación de contaminantes en la superficie
- Caracterización de microestructuras y morfología de superficie
- Investigación de biopelículas y ensuciamiento de membranas
- Determinación de la composición elemental, así como de la distribución.
- Análisis cualitativo y cuantitativo
- Determinación de la morfología de las partículas

Cuando las membranas se examinan por técnicas de SEM-EDS, las cuales operan bajo alto vacío, se requiere una preparación especial de las mismas, tal como secado de la membrana, así como la utilización de un voltaje reducido para evitar que la membrana se dañe por el haz de electrones. No obstante, el análisis típico que se realiza a vacío moderado es aceptable, aunque es cierto que pueden obtenerse mejores resultados usando una capacidad de vacío reducida, cercana a la presión atmosférica.

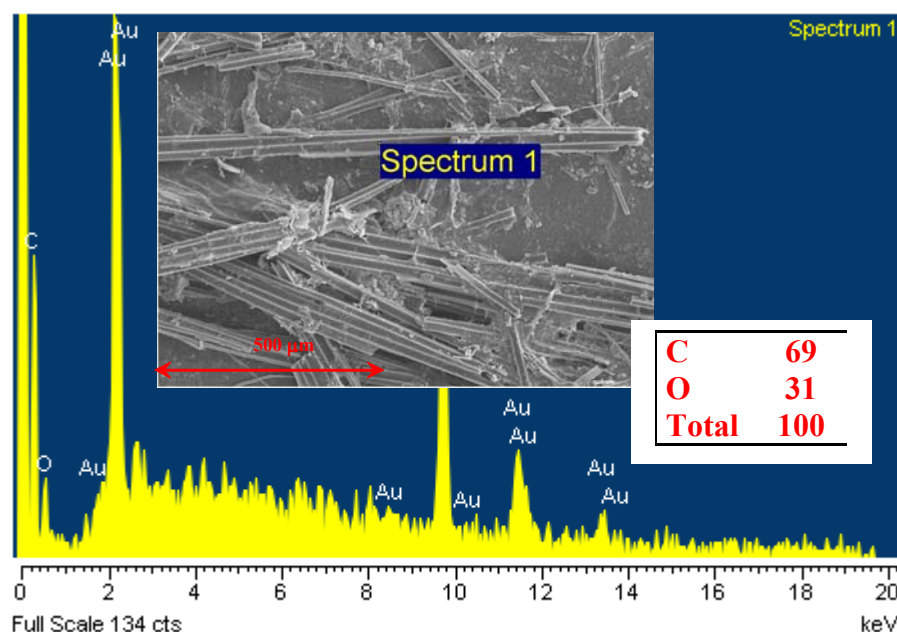
Para realizar este análisis, se cortó la membrana en trozos de 1 mm<sup>2</sup> de superficie aproximadamente, sumergiéndose a continuación en un baño de oro y haciéndose vacío durante unos minutos. De esta forma, se hace visible la membrana al microscopio. También es posible utilizar un baño de carbono. No obstante, debido a que en el espectro de rayos X van a aparecer los picos debidos al baño de oro o al baño de carbono, se ha preferido utilizar un baño de oro (el cual no produciría interferencias sobre las medidas de especies orgánicas que pudiera haber presentes sobre la superficie de la membrana, aunque señal de las especies policarbonadas procedentes del baño de carbono suelen presentar una señal mucho más fuerte que las que proceden de la membrana). Lógicamente, los picos del baño de oro (o de carbono) deben ser ignorados en el análisis del espectro. A continuación se muestran los resultados más representativos de este análisis:





**Figura 93. Fotografía N° 1 (x 1800). Restos de sílice y de compuestos orgánicos sobre la superficie de la membrana**

La Figura 93 muestra un depósito de 20 micras de tamaño aproximadamente, el cual tiene una base de carbono y de óxido de silicio, tal y como se aprecia en los resultados obtenidos por EDS. Los valores mostrados en la Figura 93, así como en las figuras siguientes, se refieren siempre a contenido de átomos (%). La fotografía ha sido aumentada 1800 veces. Si se tiene en cuenta que hay un filtro de 5 micras situado justo antes de la entrada del módulo de nanofiltración y que la partícula tiene un tamaño bastante superior a ese micraje, quiere decir que el depósito que se observa en la Figura 93 se formó por concentración de sales en el lado del concentrado posteriormente a la nanofiltración.

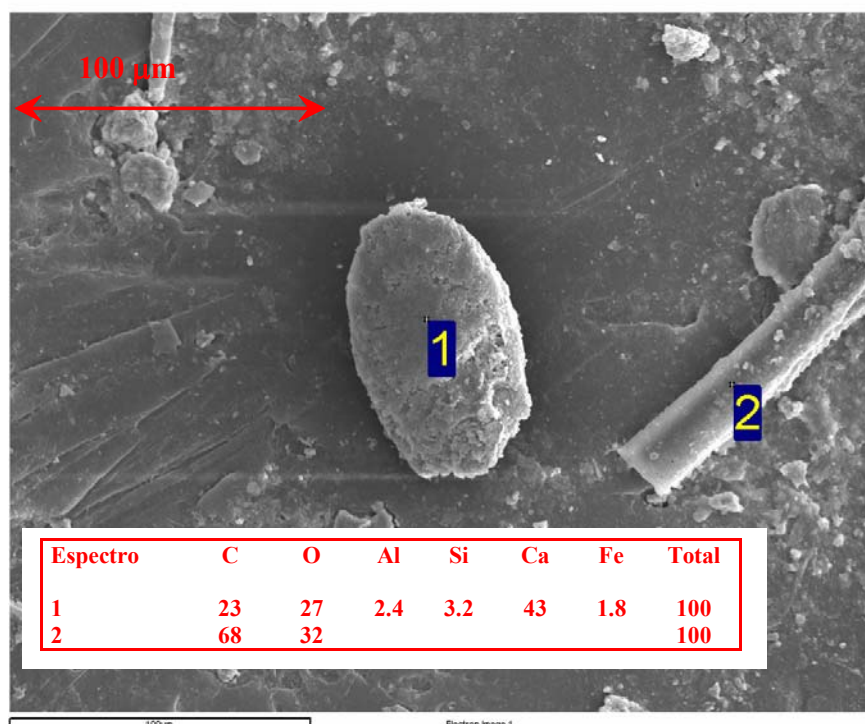


**Figura 94. Fotografía N° 2 (x 90). Depósitos de fibras sobre la superficie de la membrana**

En la Figura 94 se pueden observar fibras de gran longitud (superiores a 1 mm), compuestas de carbono, oxígeno (e hidrógeno probablemente), tal y como se desprende de los resultados del análisis atómico. En todos los espectros mostrados en este apartado hay que tener en cuenta que la técnica está limitada en la detección de todos aquellos elementos por debajo del carbono en la tabla atómica. Asimismo, sólo es posible obtener un análisis semi-cuantitativo para los elementos por debajo del sodio.

La fotografía ha sido tomada con una resolución de 90 aumentos. Estas fibras provienen, seguramente, del mismo módulo que contenía la membrana, el cual se encontraba sensiblemente dañado cuando se extrajo la membrana para hacer la autopsia, tal como ya se ha indicado.

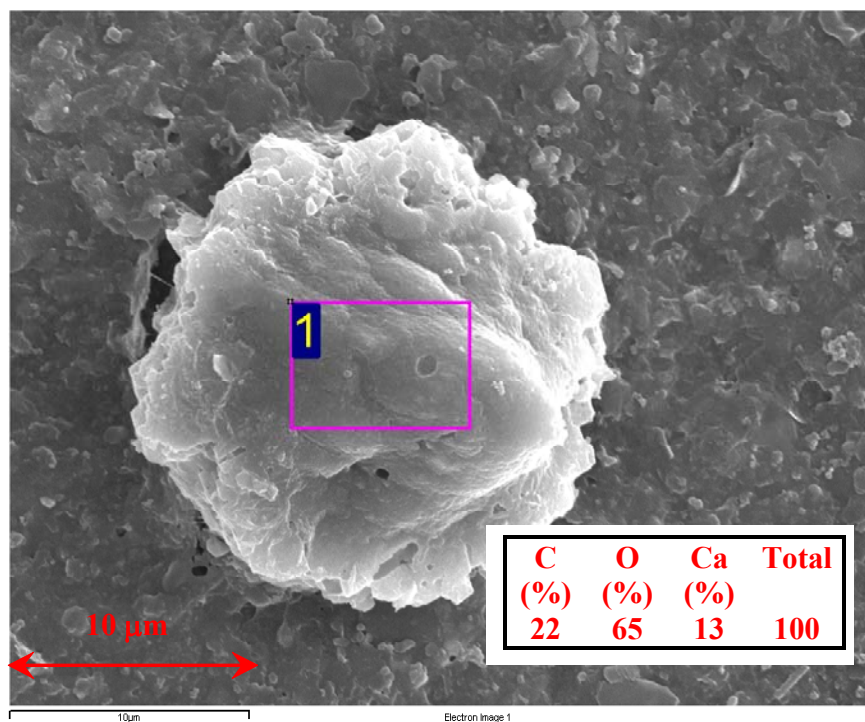
Espectros similares fueron obtenidos en las siguientes fotografías. No obstante, por simplicidad y por facilitar la interpretación se muestran tan sólo las fotografías tomadas junto con la tabla resumen de las composiciones atómicas de cada espectro analizado.



**Figura 95. Fotografía N° 3 (x 370). Agregado mineral depositado sobre la superficie de la membrana**

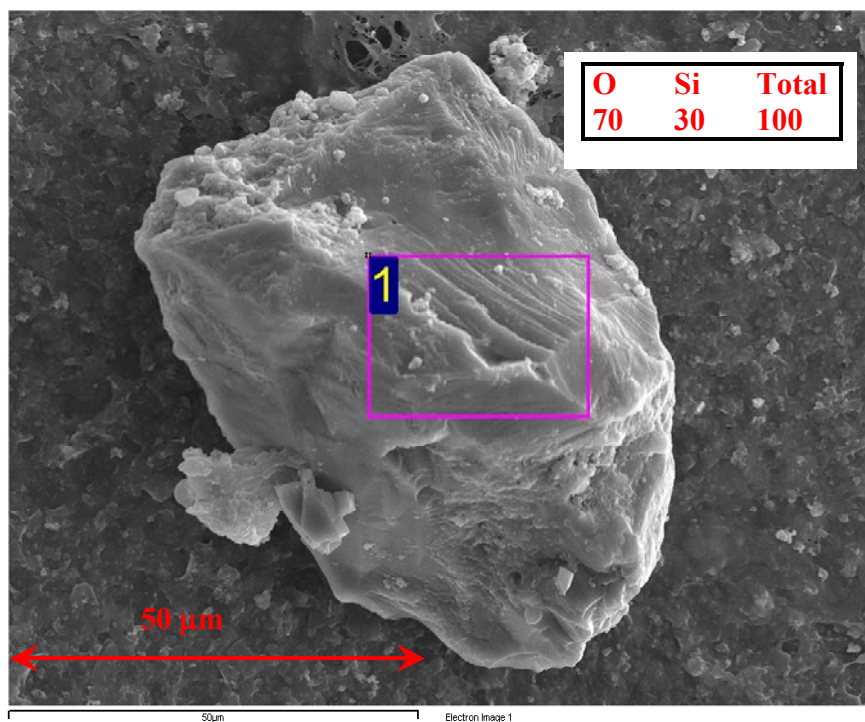
En la Figura 95 se observa un depósito compuesto por multitud de minerales (Al, Si, Ca, Fe), aunque predomina una base orgánica. Este agregado tiene un tamaño aproximado de 100 x 50 micras, lo cual indica que se ha formado a posteriori de la prefiltración, seguramente como consecuencia de la concentración de sales en la corriente rechazada por la membrana.

Asimismo, se observa una fibra con una composición similar a las mostradas en la Figura 94.



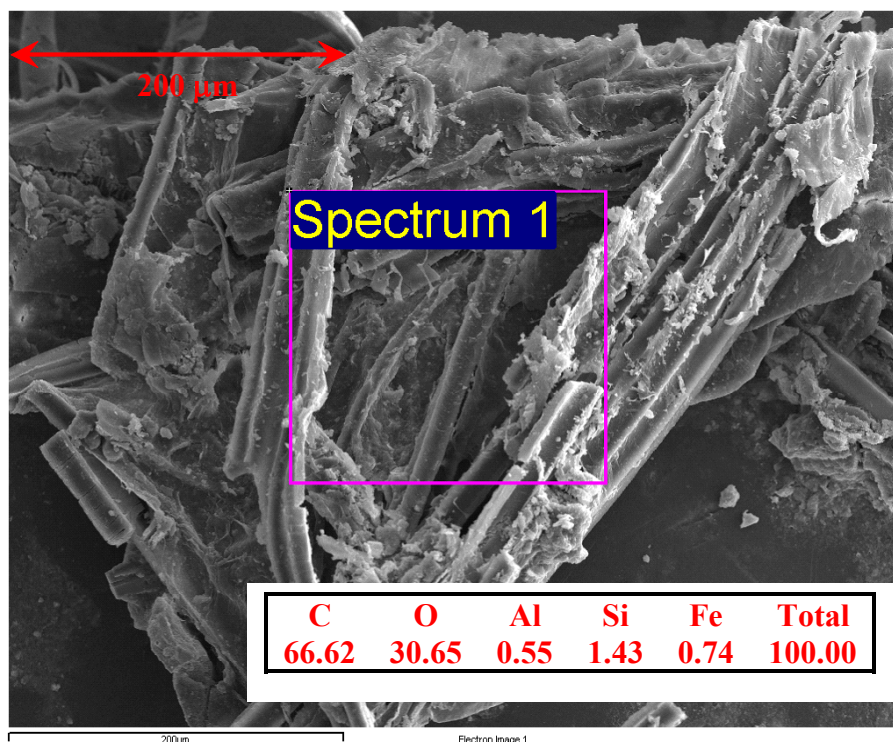
**Figura 96. Fotografía N° 4 (x 3000). Depósito calcáreo sobre la superficie de la membrana.**

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 96, el depósito que se observa parece ser básicamente carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ). De nuevo, este precipitado parece haberse formado después de la etapa de prefiltración por acumulación o concentración de sales.



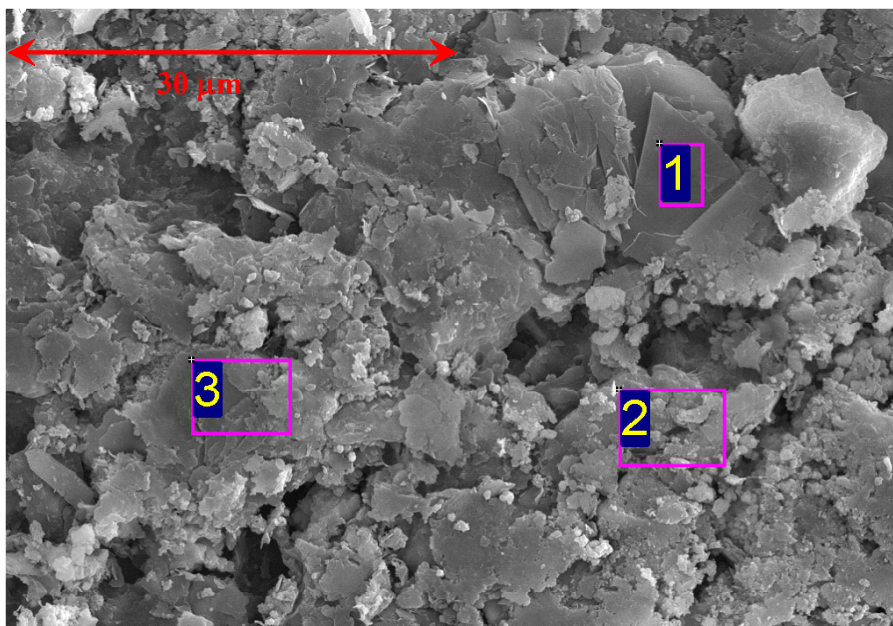
**Figura 97. Fotografía N° 5 (x 1000). Depósito de sílice sobre la superficie de la membrana**

En este caso, se trata de un aglomerado de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), tal y como se desprende de su composición atómica.



**Figura 98. Fotografía N° 6 (x 200). Acumulación de fibras sobre la superficie de la membrana**

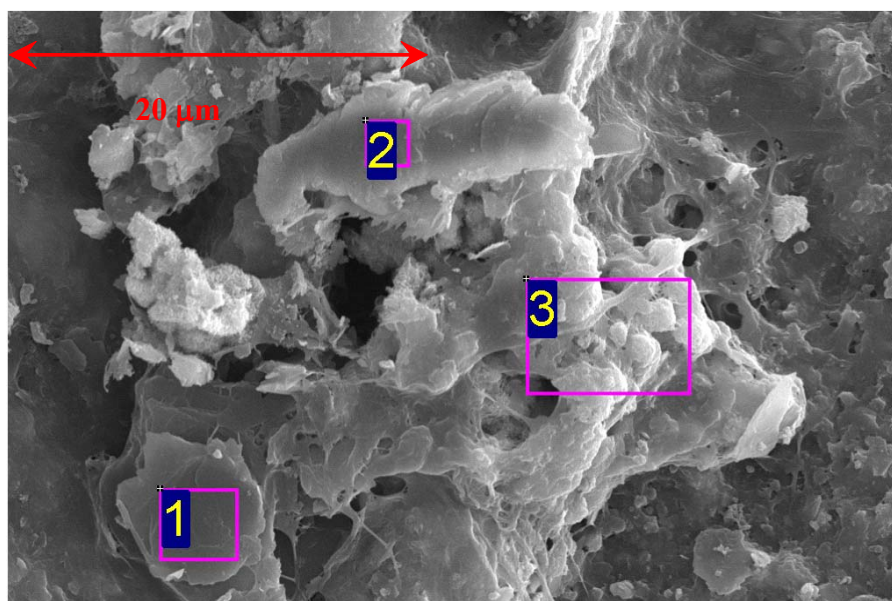
En la Figura 98 se observan de nuevo las mismas partículas que en la Figura 94. Sin embargo, en este caso se ha escogido un área más grande para el análisis de la composición química, lo cual ha provocado que hayan aparecido trazas de otros elementos como aluminio, silicio o hierro.



Espectro	C	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Cr	Fe	Ag	Total
1		59.95	12.86	3.16	20.24	0.63	0.68		2.47		100.00
2	32.72	50.34	0.75	3.58	5.24	0.78	1.18	0.35	5.05		100.00
3	18.90	47.90		3.56	4.74				22.30	2.60	100.00

**Figura 99. Fotografía N° 7 (x 1800). Placas de agregados minerales depositados sobre la superficie de la membrana**

En este caso, se observa un mayor número de elementos, lo cual es evidencia de la complejidad, en cuanto a composición, de la alimentación tratada por nanofiltración.



Espectro	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Total
1	97.80			0.82				1.38		100.00
2							17.96	74.91	7.13	100.00
3	35.01	49.73	1.26	2.05	0.31	0.40	0.69	10.55		100.00

**Figura 100. Fotografía N° 87 (x 2500). Restos de acero inoxidable y otros precipitados inorgánicos sobre la superficie de la membrana.**

Nuevamente, en la Figura 100 se puede observar un número elevado de elementos. Entre todos ellos, destaca el análisis realizado al área señalada en el *espectro* 2, ya que el análisis elemental muestra que se trata de restos de acero inoxidable, seguramente provenientes de la misma planta piloto de nanofiltración, los cuales podrían haberse desprendido por abrasión.

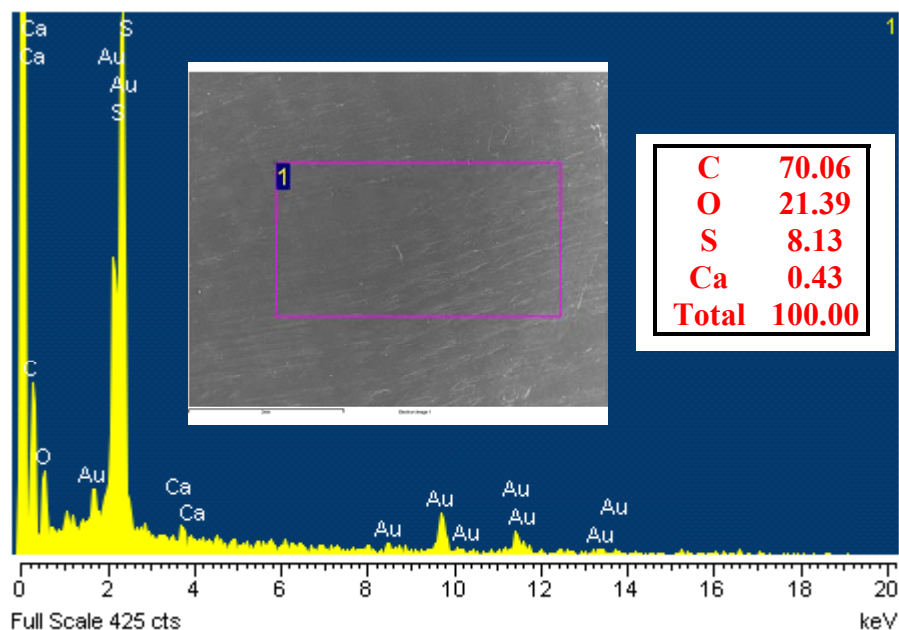
De todas estas fotografías y de sus correspondientes espectros se pueden extraer, por tanto, las siguientes conclusiones:

- Se han encontrado precipitados orgánicos e inorgánicos de tamaño superior a 5 micras (diámetro de corte del último filtro colocado antes de la membrana de nanofiltración). El hecho de que el tamaño de estos precipitados sea superior al de corte del último filtro del pretratamiento se debe a la concentración de especies rechazadas por la membrana, lo cual provoca la aparición de precipitados inorgánicos.



- También se han encontrado fibras de procedencia orgánica de gran longitud (superior a 1 mm). Su gran tamaño hace pensar que, probablemente, tengan su origen en la degradación del módulo o de la carcasa de la membrana.
- Entre los precipitados inorgánicos encontrados se pueden destacar:
  - Sales de calcio (carbonatos y óxidos de calcio, principalmente). En algunos casos, el tamaño era superior a 20 micras.
  - Precipitados de sílice de gran tamaño (superior a 50 micras). Esta arena seguramente es arrastrada por el agua proveniente de la planta de yogur y concentrada en la planta de nanofiltración hasta que precipita.
  - Presencia de de trazas de un número elevado de metales sobre la superficie de la membrana (hierro, aluminio, titanio, cromo, níquel, magnesio, aluminio, plata,...), asociados o no a carbonatos.
  - Entre los metales mencionados en el apartado anterior sobresale la presencia de fibras de acero inoxidable sobre la membrana. No obstante, por su tamaño parece más verosímil creer que proceda de la misma planta piloto de nanofiltración más que de la planta de yogur.
- No se ha encontrado presencia de moléculas que pudiesen proceder del detergente, ni en lo que se refiere a su composición orgánica (tensioactivos, secuestrantes, antiespumantes,...) ni a su composición inorgánica (hidróxidos de sodio y de potasio).

Por último, se realizó un análisis elemental a la membrana, después de haber sido limpiada, obteniéndose el siguiente espectro:



**Figura 101. Espectro de SEM-EDS sobre una membrana limpia**

En la Figura 101 puede observarse que la membrana está hecha sobre una base de polisulfona, ya que los porcentajes atómicos coinciden aproximadamente con los de su fórmula molecular:  $C_{27}H_{24}O_3S$ , representada en la Figura 5.

Es cierto que también aparecen trazas de calcio, pero seguramente provengan de restos de calcio que pudiesen haber permanecido sobre la superficie de la membrana después de limpiarla, como consecuencia de que la limpieza no fue lo suficientemente eficaz.

### **3.17. Diseño de la planta industrial de nanofiltración**

Se aborda aquí el diseño de una planta de nanofiltración para recuperación de disoluciones de limpieza procedentes de una instalación CIP de la planta de producción de yogur previamente citada.

#### **3.17.1. Introducción al diseño**

La planta de yogur que CAPSA posee en Granda (Siero, Asturias) tiene una capacidad de producción de 250 millones de yogures al año y, tal como se ha mencionado previamente, emplea una disolución única de limpieza (Deptal EVP) que, tras su paso por la línea de yogur durante el ciclo de limpieza entra a la planta de nanofiltración, objeto de diseño, con las siguientes características físico-químicas:

**Tabla XLVII. Características físico-químicas del detergente usado**

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
pH	> 12
EST (%)	1 - 2
Conductividad (mS/cm)	10 - 20
Concentración Deptal EVP	1.0 – 2.0 %
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	2500 – 10 000
Dureza (mg Ca /L)	5 - 30
Tensión superficial (mN/m)	30 - 40
Grasas y aceites (%)	< 0.05
Nitrógeno total (g/L)	2 - 3
Lactosa (g/L)	< 6
Sólidos en suspensión (g/L)	< 2

La instalación de la planta de nanofiltración pretende minimizar el caudal de vertido a red pública de saneamiento, gracias a que la etapa de separación de detergente a través de membrana permite la reutilización del mismo en ciclos sucesivos de limpieza. El diseño de la planta se dirige hacia la consecución de los siguientes valores de las variables que caracterizan el detergente:

**Tabla XLVIII. Características físico-químicas del permeado y del concentrado**

<b>Características</b>	<b>Permeado</b>	<b>Concentrado</b>
pH	> 12	> 12
Conductividad (mS/cm)	> 10	> 10
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1500 – 2500	6000 – 30 000
Dureza (mg Ca/L)	< 4	> 4
Tensión superficial (mN/m)	30-40	30-40
Materia grasa y aceites (%)	< 0.05	< 0.05
Nitrógeno proteico (g/L)	< 0.1	2-3
Lactosa (g/L)	< 0.1	< 6
Sólidos en suspensión (g/L)	< 0.1	< 0.2

El destino final de ambas corrientes, que marcan los valores de las magnitudes físicoquímicas que se desean obtener, tras su paso a través de la membrana es:

- ✓ Concentrado: Tratamiento en balsa de homogeneización y posterior vertido a red pública de saneamiento.
- ✓ Permeado: Recirculación a los tanques de CIP para su reutilización en un nuevo ciclo de limpieza.

### *3.17.2. Descripción cualitativa del proceso*

A continuación se ofrece una descripción detallada del proceso así como de sus distintas partes:

#### **3.17.2.1. Diagrama de bloques**

La limpieza de los equipos de la planta de yogur objeto de análisis, se realiza de forma periódica, por lo que el caudal de detergente usado que se genera no es continuo, aunque sí constante. La recepción del detergente usado se propone realizarla mediante un tanque pulmón que amortigüe la discontinuidad del flujo de entrada a la planta de

NF. Por otro lado, el agua de primer aclarado seguiría vertiéndose al desagüe y la de último aclarado se recuperaría para su utilización en el primer aclarado, de igual forma a cómo se está realizando actualmente.

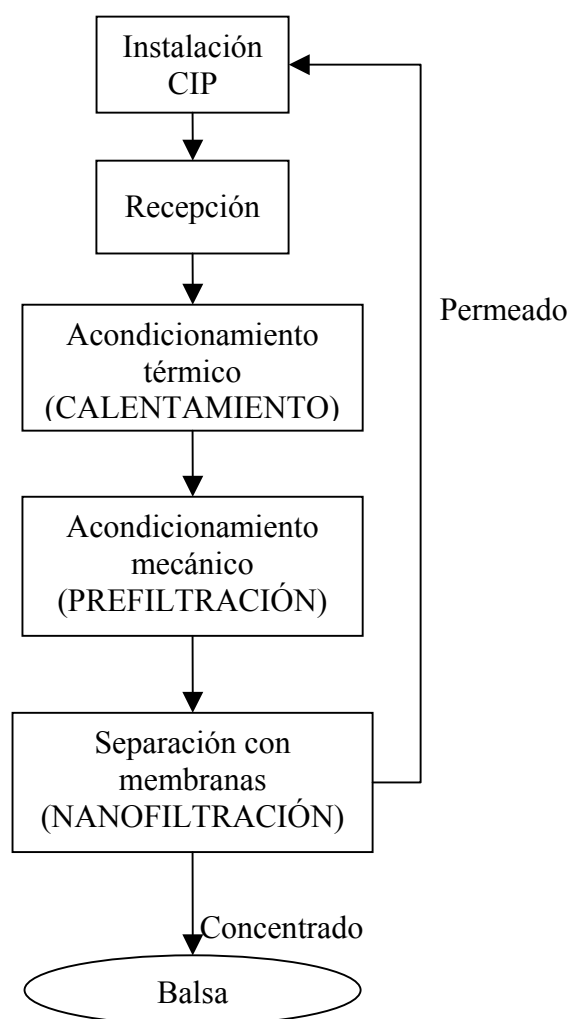
Una vez almacenado el efluente que se va a tratar, se procede a su acondicionamiento, es decir, comienzan las sucesivas fases de preparación de la disolución para los tratamientos posteriores que tienen como objeto la recuperación del detergente presente en dicha disolución.

En primer lugar y, aunque no es una etapa esencial, es posible que sea necesario acondicionar térmicamente el detergente en función del grado de enfriamiento que haya sufrido en el tanque pulmón de recepción. Hay que tener en cuenta que la CIP trabaja a una temperatura de 80 - 85 °C, medida en la corriente de retorno a la CIP. Se ha considerado en el diseño que la temperatura de la planta de nanofiltración que es de 70 °C (temperatura límite de la membrana). No obstante, si el enfriamiento en el tanque fuese aún mayor, la planta de nanofiltración podría operar del mismo modo, aunque en ese caso, la densidad de flujo de permeado a través de la membrana de nanofiltración sería menor, necesitándose mayor tiempo para procesar el mismo volumen. Por ello, se ha incluido una etapa de calentamiento para utilizar en caso de que fuese necesario aumentar la densidad de flujo de permeado.

Otro motivo por el que se ha decidido incluir esta etapa de calentamiento es el hecho observado de que a temperaturas inferiores a 30 °C ocurre la floculación de los sólidos disueltos, lo cual conduce a la colmatación de los filtros tal y como se ha descrito en el apartado 3.6. Si bien es cierto que si el detergente usado a reprocesar no se mantiene durante muchas horas en el tanque, sin tratar, no se deberían alcanzar temperaturas tan reducidas.

Una vez producido el acondicionamiento térmico, se eliminan los sólidos en suspensión de la corriente, para lo cual se recurre a una serie de etapas de filtración de la misma. A continuación, se procede a la operación de recuperación del detergente usado. Para conseguirlo, se lleva a cabo una operación de separación por membranas de nanofiltración. De dicha operación se obtienen dos corrientes. Por un lado se genera un retenido o concentrado, que en el caso concreto que nos ocupa, no tiene aplicación posterior y, por lo tanto, se vierte en una balsa para ser tratado antes de su evacuación a

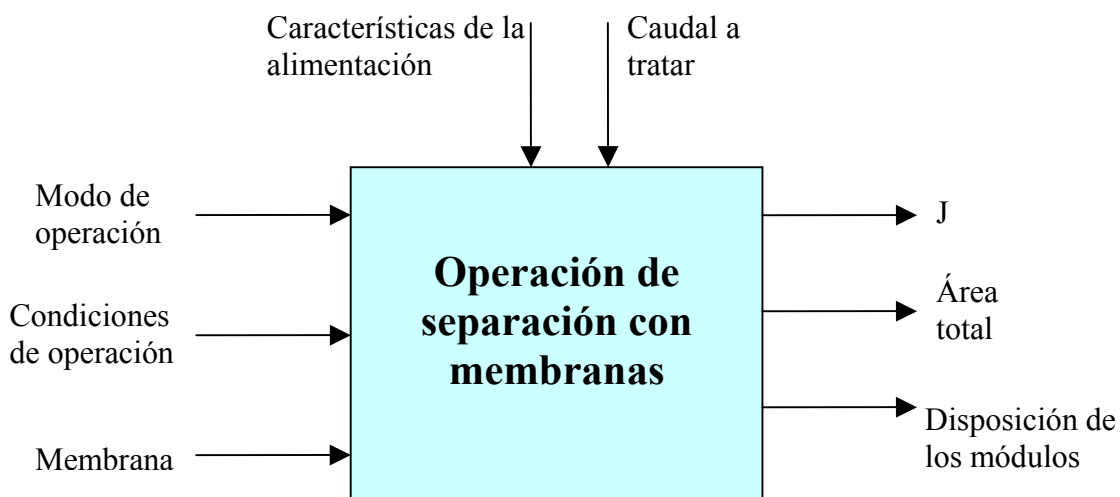
la red. La otra corriente que se obtiene es el permeado, que es el detergente recuperado que se recircula a la CIP para volver a ser utilizado en la limpieza de los equipos.



**Figura 102. Diagrama de bloques de la operación de recuperación de detergente usado**

### 3.17.2.2. Diagrama de información

En el diagrama de información del proceso aparecen recogidas las variables que entran en juego en la operación de separación del detergente por membranas (NF) y que habrá que tener en cuenta a la hora de diseñar dicha operación.



**Figura 103. Diagrama de flujo de información de la operación de recuperación de detergente usado**

Como se observa en la Figura 103, hay tres tipos distintos de variables. Por un lado, las variables que vienen determinadas por el proceso en sí mismo, como son el caudal de la alimentación y las características físico-químicas de la corriente que hay que tratar (pH, fuerza iónica, conductividad, contenido en sólidos en suspensión, etc.). Y, por otro lado, las variables que se pueden seleccionar, como son:

- ✓ El modo de operación (en continuo o en discontinuo)
- ✓ Las condiciones de operación (presión, temperatura, factor de concentración de volumen, velocidad de flujo a través del módulo)

- ✓ Tipo de membrana. La elección de la membrana se hará tomando como referencia sus propiedades intrínsecas: dimensiones de la misma, área útil, umbral de corte molecular, límites máximos de presión y de temperatura a los que puede operar, caída de presión máxima que presenta o el intervalo de caudales en los que opera de forma satisfactoria). Igualmente, vendrá condicionada por las características físico-químicas del permeado y del concentrado que se quieran obtener.

Por último, están las variables que se tienen que calcular a partir de las anteriores y que nos proporcionarán el diseño de nuestra operación de separación. Estas variables son:

- ✓ La densidad de flujo de permeado (J)
- ✓ El área total de membrana necesaria para cumplir el objetivo de separación deseado y, por lo tanto, el número de módulos necesarios
- ✓ La disposición de los mismos (en serie, en paralelo o en serie-paralelo) vendrá determinada por las caídas de presión y por los caudales de flujo mínimos que deben estar de acuerdo con las especificaciones de las membranas elegidas.

### *3.17.3. Diseño del tanque de recepción*

La disolución de limpieza procedente de la CIP que debe ser objeto de recuperación, no llega a la instalación de NF de forma continua, sino que lo hace a medida que se limpia la planta de yogur. Para amortiguar los caudales de la disolución que llega al equipo de NF y asegurar un caudal constante durante todo el tiempo que esté en operación, es necesario incorporar un tanque pulmón. La presencia del tanque también garantiza que durante el tiempo de operación diario, el sistema de NF no se quede en ningún momento sin alimentación.

Puesto que el volumen de disolución de limpieza generado por la CIP en el lavado de la planta de yogur, es de 18 m<sup>3</sup> diarios, el tanque de recepción ha de tener una capacidad útil de, al menos, dicho volumen. De esta forma, si por cualquier razón la



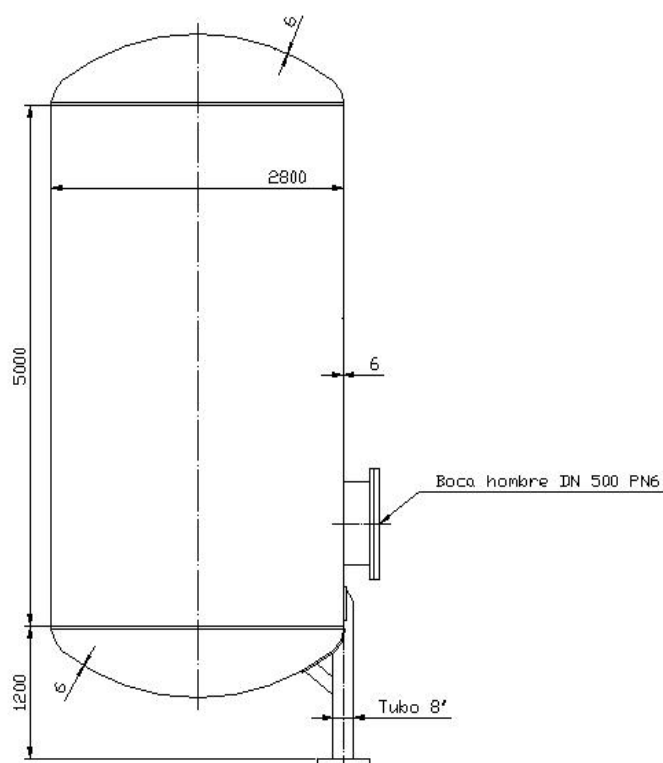
planta permanece fuera de servicio durante un día entero, el tanque será capaz de almacenar el volumen generado durante ese día permitiendo tratarlo en cuanto se solucione el problema en el sistema.

Siempre que se diseña un equipo de estas características, resulta conveniente llevar a cabo un sobredimensionado del mismo. En este caso si se toma un sobredimensionado del 20 %, la capacidad que debe tener el tanque es de 22 m<sup>3</sup> útiles. Hay que tener en cuenta que el tanque seleccionado será mucho más caro si hay que hacerlo a medida que si se corresponde con uno estandarizado. Por ello, se escoge finalmente para el diseño un tanque de 30 m<sup>3</sup>, el cual sí está estandarizado.

No obstante y si a pesar del sobredimensionado y de las precauciones tomadas, el tanque no es capaz de almacenar toda la disolución de detergente usado que llega al mismo se incluye en la parte superior un rebosadero que conducirá la disolución de limpieza que no es capaz de almacenar, a la balsa donde se almacenan y neutralizan los vertidos generados no sólo en la sección de yogur, sino en toda la planta industrial.

Por otra parte, es necesario tener en cuenta a la hora de seleccionar el material del depósito de almacenamiento, la elevada basicidad que presenta la disolución de limpieza y que podría acarrear serios problemas de corrosión. En una industria láctea el material que ha de emplearse en la instalación es acero AISI-316, también conocido como acero alimentario. Este material es capaz de soportar la elevada basicidad de nuestra disolución según todos los fabricantes consultados, no siendo necesario ningún recubrimiento interno adicional en el tanque. Por otro lado y, por razones tanto de seguridad como para ayudar a mantener la temperatura de la disolución tratada dentro del tanque, se ha dispuesto un tanque de doble pared.

Las medidas del tanque estandarizadas para un volumen útil de 30 m<sup>3</sup>, serían las mostradas a continuación, en la Figura 104:



**Figura 104. Tanque de recepción de detergente usado, a regenerar**

El volumen total del tanque es de 35.1 m<sup>3</sup>. El espesor de todas las paredes del tanque es de 6 mm y, contenido en acero AISI-316, tiene un peso total de 3166 kg. Cuatro tubos de 8 pulgadas del mismo material, se encargarán de mantener el tanque elevado sobre el suelo.

La entrada al tanque de la disolución de detergente usado que proviene de la limpieza de equipos se realizará, por la parte superior y la salida por su parte inferior.

El depósito cuenta, además, con una boca de hombre en uno de sus laterales, lo que permite realizar con mayor comodidad y eficacia su mantenimiento por parte de un operario, cuando esto sea requerido.

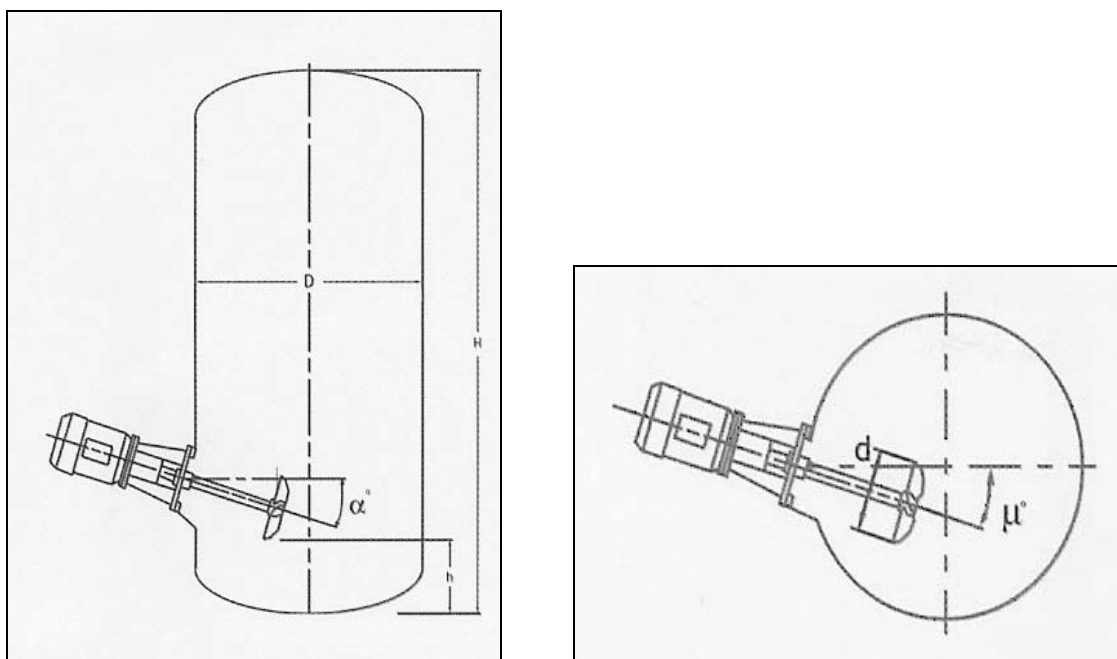
### 3.17.4. Diseño del agitador

La disolución de limpieza almacenada en el tanque diseñado anteriormente, contiene sólidos en suspensión, por lo que resulta conveniente mantener dicha disolución agitada durante el tiempo que la disolución permanezca en el mismo. Este motivo, y el de mantener la disolución lo más homogénea posible, justifican la necesidad de un sistema de agitación.

Se requiere un sistema que sea capaz de agitar los 30 m<sup>3</sup> del tanque de dimensiones descritas en el apartado anterior. El comportamiento y las propiedades del fluido se pueden aproximar a las del agua sin temor a cometer un gran error, ya que en la disolución acuosa el detergente se encuentra en una concentración inferior a 2 %.

Así pues, el objetivo es conseguir mantener homogéneo un fluido con comportamiento newtoniano mediante agitación y hacerlo con el menor coste posible. Un agitador lateral es la forma más adecuada y económicamente viable para un tanque de tales dimensiones.

A continuación, la Figura 105 define la disposición del agitador lateral mediante las vistas en alzado en y en planta del tanque de recepción.



**Figura 105. Vistas en alzado y en planta del sistema de agitación**

A partir de la vista en alzado, se define ( $\alpha$ ) como el ángulo de inclinación del agitador con respecto a la horizontal y ( $h$ ) es la altura del rodete del agitador medida desde el fondo del tanque.

En este caso, ( $\mu$ ) representa el ángulo de desplazamiento del agitador con respecto al eje del tanque.

Los ángulos ( $\alpha$ ) y ( $\mu$ ) se calculan en función de la relación entre el diámetro y la altura del tanque y vienen especificados por el fabricante del agitador. El agitador comercial seleccionado para esta aplicación es el agitador lateral HT de la empresa Vak Kimsa (Barcelona, España) y sus especificaciones, son las siguientes:

**Tabla XLIX. Especificaciones del agitador**

<b>D : H</b>	<b>1:0.5</b>	<b>1:1</b>	<b>1:2</b>	<b>1:3</b>	<b>1:4</b>	<b>1:5</b>	<b>1:6</b>
$\alpha$ (°)	0	10	20	30	40	50	60
$\mu$ (°)	15	12	10	8	5	2	0

En este trabajo y teniendo en cuenta que el diámetro del tanque ( $D$ ) es de 2.8 m y que la altura ( $H$ ) del mismo es de, aproximadamente, 5 m: la relación  $D:H$  es de aproximadamente 1:2 y por lo tanto, ( $\alpha$ ) y ( $\mu$ ) son iguales a 20 ° y 10 ° respectivamente.

La altura recomendada del rodete desde el fondo del tanque ( $h$ ), se calcula en función del diámetro de la pala ( $d$ ), recomendando el fabricante que se guarde la siguiente relación:

$$h = \frac{1}{1.5} \cdot d \quad [20]$$

Las especificaciones más relevantes del agitador seleccionado se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla L. Características técnicas del agitador**

<b>CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS</b>		
POTENCIA (kW/cv): <b>1.5/2</b>	VELOCIDAD MOTOR (rpm): <b>1500</b>	
PROTECCIÓN: <b>IP-55</b>	TENSIÓN (V): <b>230/400</b>	FRECUENCIA (Hz): <b>50</b>
VELOCIDAD AGITADOR (rpm): <b>319</b>		
REDUCTOR: <b>PRC061</b>	REL: <b>1/4.38</b>	
TORRETA PORTARODAMIENTOS: <b>HT0</b>	FIJACIÓN TORRETA: <b>BRIDA DN80 PN10</b>	
ESTANQUEIDAD: <b>CIERRE MECÁNICO SC35+ESTOPADA</b>		
MATERIALES ESTANQUEIDAD: <b>ACERO AL CROMO, GRAFITO Y NBR</b>		
LONGITUD LANZA (mm): <b>550</b>	DIÁMETRO LANZA (mm): <b>45 MACIZO</b>	
GUÍA INFERIOR: <b>NO</b>	TRÍPODE: <b>NO</b>	
PALA: <b>TRIVAK</b>		
DIÁMETRO PALA (mm): <b>400</b>	PISOS PALAS: <b>1</b>	
MATERIAL CONTACTO PRODUCTO: <b>AISI 316</b>	ACABADO: <b>ELECTROPULIDO</b>	

Puesto que el diámetro de la pala es de 400 mm, la altura recomendada del rodete desde el fondo del tanque será, de acuerdo a la ecuación [20]:

$$h = \frac{1}{1.5} \cdot 400 = 267 \text{ mm} \quad [21]$$

La pala TRIVAK que figura en la Tabla L, es una hélice de paso 2 y consta de tres palas. La estanqueidad por cierre mecánico y estopada presenta una ventaja sobre la conseguida exclusivamente por cierre mecánico y es que este sistema permite el vaciado del tanque en caso de avería en el cierre mecánico, por aflojamiento de la estopada.

Además del agitador propiamente dicho, es conveniente la colocación de placas deflectoras en el tanque, que eviten la rotación del producto con la consiguiente formación de vórtices y entrada de aire.

Teniendo en cuenta estas características, se puede realizar un cálculo teórico aproximado de la potencia de agitación que corresponde a nuestro sistema. Para ello, se siguen una serie de etapas:

➤ **Cálculo del número de Reynolds**

$$\text{Re} = \frac{d^2 N \rho}{\mu} \quad [22]$$

Donde  $d$  es el diámetro de rodete (m),  $N$  es la velocidad del agitador ( $s^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad de la disolución ( $kg/m^3$ ) y  $\mu$  la viscosidad ( $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ ). Con todo ello y de acuerdo a los datos mostrados en la Tabla L, el número de Reynolds resultante es igual a:

$$\text{Re} = \frac{(0.4\ m)^2 (5.317\ s^{-1})(1000\ kg/m^3)}{(10^{-3}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1})} = 8.5 \cdot 10^5 \quad [23]$$

➤ **Cálculo del número de potencia y de la potencia**

Para un tanque con cuatro placas deflectoras en la pared del tanque, cuya anchura sea igual a una décima parte del diámetro del tanque (280 mm) y para valores del número de Reynolds superiores a  $10^4$ , el número de potencia es independiente del número de Reynolds y la viscosidad no influye. En este intervalo, el flujo es muy turbulento y:

$$N_p = f(S_1, S_2, S_3, \dots) \quad [24]$$

Donde  $N_p$  es el número de potencia y es función de los factores de forma del agitador ( $S_1, S_2, \dots$ ). Teniendo en cuenta estas consideraciones, el número de potencia es, para una hélice de tres palas y de paso 2, como en este trabajo, igual a la unidad (Rushton, J.H. 1952).

Una vez determinado el valor del número de potencia, se puede calcular la potencia ( $P$ ), de la siguiente forma:

$$P = N_p N^3 d^5 \rho = (1) (5.317)^3 (0.4)^5 (1000) = 1.5\ kW \quad [25]$$

Lógicamente, la potencia calculada de forma teórica, se corresponde con la proporcionada por el fabricante del agitador, tal y como se aprecia en la Tabla L.

### 3.17.5. Diseño de la etapa de acondicionamiento térmico

El detergente usado abandona el circuito de limpieza de la CIP a 80 - 85 °C y se envía a la planta de nanofiltración. Debido a las pérdidas de calor en conducciones y tanques, reduce su temperatura hasta 60 °C aproximadamente, aunque conviene señalar que en el caso de operar en discontinuo esta temperatura será incluso menor, porque el tiempo transcurrido entre la recepción y la nanofiltración es mayor. Este hecho deberá ser tenido en cuenta en la estimación de costes, pues el consumo de vapor será ligeramente mayor en el caso de operar en discontinuo.

Mediante el cambiador de calor de carcasa y tubos se calienta la alimentación desde 60°C hasta 70°C. Para ello se utilizará vapor saturado a 210 °C el cual calentará de forma indirecta la disolución a tratar.

El flujo de calor necesario para calentar un caudal de 18 m<sup>3</sup> diarios (2.8 m<sup>3</sup>/h para un tiempo de tratamiento de 6.5 horas), será igual a:

$$Q_L = \hat{\omega}_L \hat{C}_p \Delta T_L = \frac{18000 \text{ kg}}{\text{día}} \frac{1 \text{ día}}{6.5 \text{ h}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \frac{4.18 \text{ kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} (70 - 60)^\circ\text{C} = 32.5 \text{ kW} \quad [26]$$

Donde:

$Q_L$ : Calor absorbido por la corriente acuosa (W)

$\hat{\omega}_L$ : Caudal másico del líquido (kg/s)

$\Delta T_L$ : Diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del intercambiador de calor tubular (°C)

Si se sobredimensiona la instalación para que sea capaz de tratar 4.0 m<sup>3</sup>/h, tal y como se verá más adelante en el apartado 3.17.7, el flujo de calor necesario será igual a 46.4 kW.

A partir de este valor se puede calcular el flujo de vapor necesario para elevar de 60 a 70 °C la disolución a tratar:

$$Q_L = Q_V = \hat{\omega}_V \Delta H_V \Rightarrow \hat{\omega}_V = \frac{Q_V}{\Delta H_V} \quad [27]$$

Siendo:

$Q_v$ : Calor desprendido por el vapor (W)

$\omega_v$ : Caudal másico de vapor (kg/s)

$\Delta H$ : Entalpía del vapor de agua saturado (J/kg)

Conociendo que la entalpía del vapor de agua saturado a 210 °C es igual a 2796 kJ/kg, se obtiene que se necesita un flujo de vapor de **60 kg/h**.

Con respecto al coeficiente global de transmisión de calor (U) se encuentran en la bibliografía numerosas tablas que incluyen valores típicos del mismo. Para el diseño realizado en este trabajo se ha escogido un valor de 1000 J/(m<sup>2</sup> s K) de acuerdo a los valores que se encuentran en la bibliografía para sistemas vapor-líquido. (Perry, 1997).

Si se aplica la siguiente ecuación, se obtienen áreas de intercambio inferiores a 0.5 m<sup>2</sup>:

$$Q_f = 46.4 \text{ kW} = UA(\Delta T)_{\ln} = UA \frac{\Delta T_f - \Delta T_c}{\ln\left(\frac{\Delta T_f}{\Delta T_c}\right)} \quad [28]$$

Se elige un área total para el intercambio de calor de 0.5 m<sup>2</sup>, que equivale a una temperatura de salida del fluido caliente de 95 °C, suponiendo que entra a 60 °C. La empresa Cymic (Aker Group, Oslo, Noruega) proporciona un cambiador de calor de características apropiadas y área 0.5 m<sup>2</sup> con un  $U = 756 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ .

### 3.17.6. Diseño de la etapa de prefiltración

La corriente procedente del tanque de recepción contiene sólidos en suspensión, siendo necesario eliminarlos antes de la operación de nanofiltración que posteriormente se llevará a cabo. El método por el que se eliminan dichos sólidos consistirá en una operación de filtrado, utilizando una serie de medios filtrantes colocados en serie.



➤ Filtro bolsa de 200  $\mu\text{m}$ .

Se sitúa en primer lugar un filtro bolsa, puesto que la filtración por bolsa es la más indicada para aquellas aplicaciones en las que se tiene un fluido con una elevada concentración de sólidos en suspensión. El fluido se hace pasar a través de una bolsa filtrante que se encuentra alojada en un portabolsas, quedando retenidos los sólidos de mayor tamaño que los poros de la bolsa.



**Figura 106. Portabolsas y filtro tipo bolsa (Hayward, Delft, Holanda)**

➤ Cartuchos filtrantes de 100, 50, 25, 10 y 5  $\mu\text{m}$ .

Una vez eliminados los sólidos de tamaños superiores a 200  $\mu\text{m}$ , se colocan cuatro filtros de cartucho en serie, situando primero, lógicamente, los de mayor tamaño de poro y dejando para el final los más restrictivos. La filtración por cartuchos es la técnica de filtración más aconsejada para aquellas aplicaciones cuyas exigencias en cuanto a calidad y seguridad son muy elevadas.

Aunque en los ensayos realizados se ha demostrado que tres filtros de 100, 25 y 5 micras parecen ser suficientes, se ha incluido en la evaluación económica otros dos filtros de 50 y 10 micras, con objeto de garantizar, aún más, la retención de partículas.

Para seleccionar las especificaciones concretas que han de tener estos sistemas de filtración, se han de tener en cuenta las condiciones de operación (temperatura, presión, etc.), las características del efluente (pH, sólidos en suspensión, etc.) y el caudal del mismo, que se va a tratar.

El tiempo de operación diario de la planta está comprendido entre 6 horas y media y ocho horas, en las distintas alternativas de operación planteadas, tal y como se indicará en el apartado 3.17.7.3. Por lo tanto, si diariamente se tratan  $18 \text{ m}^3$ , el caudal de efluente a tratar está en torno a  $3 \text{ m}^3$  a la hora.

Teniendo en cuenta estos factores, los medios filtrantes seleccionados son:

➤ Filtración a  $200 \mu\text{m}$

- Portabolsas HAYWARD ECOLINE EBF 0104-AC09-040B (Delft, Holanda) fabricado en acero inoxidable AISI 316, puesto que ha de ser el material empleado necesariamente para una aplicación como esta en una industria alimentaria. Diseñado para trabajar a una presión y temperatura máximas de 9 bar y  $120^\circ \text{C}$ , respectivamente. Incluyen conexiones de entrada /salida tipo gas hembra y cierre mediante abrazadera de alta presión. Estanqueidad garantizada con junta de nitrilo.
- Bolsa filtrante HAYWARD PO-200-P04S-50M (Delft, Holanda) de 4" de diámetro, 400 mm de longitud y  $300 \mu\text{m}$  de grado de filtración. Fabricada en polipropileno, lo cual le confiere una amplia compatibilidad química.

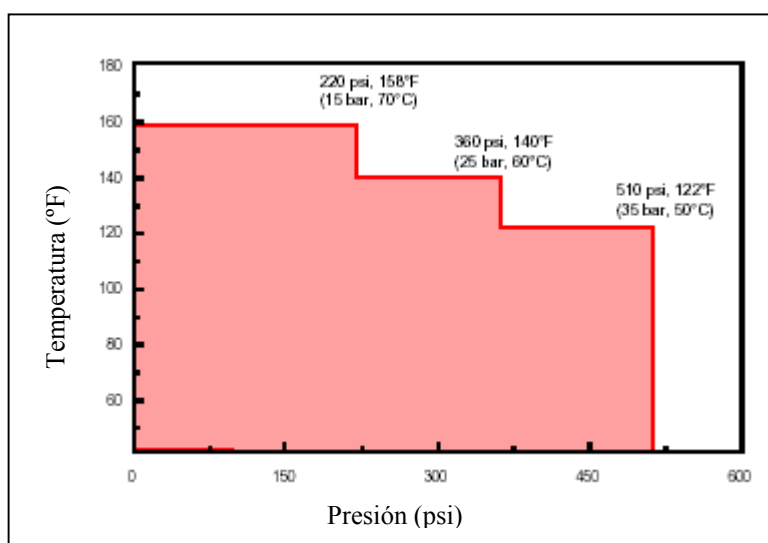
➤ Filtración a 100, 50, 25, 10 y  $5 \mu\text{m}$

- Portacartuchos CUNO modelo 5ZM1 (Meriden, EE.UU.) fabricado en acero inoxidable AISI 316. Diseñado para trabajar a una presión y temperatura inferiores a 10 bar y  $90^\circ \text{C}$  y apto para ser equipado con 5 cartuchos filtrantes tubulares de 10" de longitud. Conexiones de entrada/salida tipo gas hembra.
- Cartuchos filtrantes CUNO MICRO-WYND PPPHD (Meriden, EE.UU.) de 10" de longitud. Fabricados por bobinado de un cordón y una napa de polipropileno sobre un núcleo central también de polipropileno.

A medida que transcurre el tiempo de operación, la caída de presión en cada uno de los filtros será cada vez mayor, al aumentar el espesor de la torta formada por los sólidos retenidos por el medio filtrante. Según las indicaciones del fabricante, el filtro habría de ser cambiado cuando la caída de presión alcance 2.0 bar.

### 3.17.7. Diseño de la operación de separación con membranas

De acuerdo con lo establecido en los apartados 3.7 a 3.10, se hará el diseño de la instalación para la membrana espiral MPS-34 (Koch Membrane Systems, EE.UU.). No obstante, es necesario tener en cuenta el paso de escala, por lo que se elegirá una membrana de mayores dimensiones, aunque del mismo tipo. Esta membrana se ajusta a las condiciones de operación extremas del proceso, es decir, disoluciones muy alcalinas, con valores de pH superiores a 12, así como temperaturas del orden de 70 °C. Asimismo, esta membrana puede operar a una presión máxima de 35 bar y a una temperatura máxima de 70 °C, siendo las combinaciones óptimas de presión y de temperatura las comprendidas dentro del área de la Figura 107. Fuera de estos límites la membrana se desestabiliza.



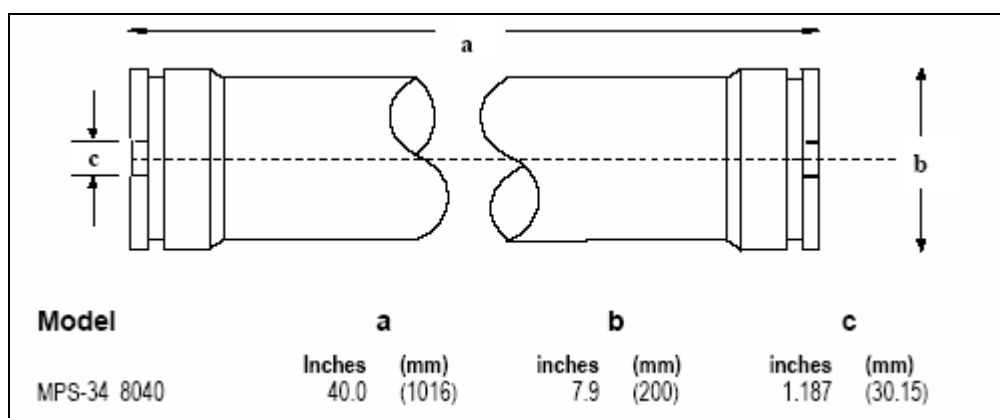
**Figura 107. Combinaciones de presión y temperatura recomendadas para la membrana MPS-34 (Koch, [www.kochmembrane.com](http://www.kochmembrane.com))**

A partir de los datos experimentales obtenidos del funcionamiento de la membrana en planta piloto, se puede asegurar una variación lineal de la densidad de flujo de permeado con la presión hasta una caída de presión a través de la membrana de 10 bar. Los datos obtenidos no experimentan fuerte variación cuando se modifica la calidad fisico-química de la alimentación al equipo de nanofiltración, tomando

frecuentemente la densidad de flujo de permeado el valor de  $40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , para una presión de 8 bar y una temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , condiciones que se han elegido para realizar el diseño descrito a continuación.

Para tratar una corriente de alimentación de detergente usado de  $18 \text{ m}^3/\text{día}$ , de entre los tres módulos posibles (2.5, 4 y 8 pulgadas), se ha seleccionado el de 8 pulgadas y un área de membrana de  $25 \text{ m}^2$  (MPS-34 8040). El espaciado entre las capas que, enrolladas, forman la espiral es de 0.57 mm. Para este módulo, el caudal volumétrico mínimo recomendado por el fabricante a la entrada de la membrana es de  $5.7 \text{ m}^3/\text{h}$  y el máximo es de  $17.1 \text{ m}^3/\text{h}$ .

En la Figura 108, se describe la geometría de la membrana y sus dimensiones.



**Figura 108. Dimensiones de la membrana MPS-34 8040 (Koch, EE.UU.)**

En cuanto al material de la carcasa de la membrana, es necesario resaltar la necesidad de que sea de acero AISI-316 (acero para la industria alimentaria), al igual que el resto de los componentes de la planta. Una carcasa de fibra de vidrio resultaría mucho más económica, pero no sería capaz de soportar las condiciones de pH a las que debe trabajar la membrana, además de no ser del material exigido para este tipo de industrias.

Debido a la naturaleza de la corriente tratada por la membrana (la cual ya es un detergente en sí misma), no es necesario realizar ninguna operación específica de limpieza de la misma durante las paradas realizadas diariamente, salvo la de mantenerla, mientras no se esté utilizando, con la propia disolución de detergente que se está tratando o, más convenientemente, con el mismo permeado de NF. Para periodos de tiempo más extensos, la membrana debe conservarse siguiendo las indicaciones del

fabricante. Dichas condiciones de conservación serán específicas para cada modelo de membrana.

Se describen, a continuación, los diversos modos de operación posibles, escogiéndose el diseño más adecuado en función de criterios técnicos y económicos:

### 3.17.7.1. Operación en continuo

Se pretende obtener un volumen de permeado equivalente al 75% de la alimentación tratada, operando en continuo. Sin embargo, debido a las pequeñas dimensiones de la instalación y al elevado coste de la mano de obra, se propone limitar la operación a un turno diario. El tiempo productivo estimado es de 6 horas y media, reservándose la hora y media restante para labores de puesta a punto, comprobación general del funcionamiento e inesperadas paradas que pudieran producirse. Este aspecto será discutido con más detalle en el apartado 3.18.

Las premisas básicas a tener en cuenta a la hora de realizar el diseño son:

- En los ensayos realizados en la planta piloto, se ha comprobado la gran fiabilidad de la técnica que es capaz de operar durante largos períodos de tiempo sin necesidad de llevar a cabo labores de limpieza de la membrana. Asimismo, cuando ésta fue necesaria, se produjo una rápida recuperación de la densidad de flujo de permeado con un simple aclarado con agua, el cual no consume mucho tiempo.
- Tal y como se ha descrito, la membrana puede permanecer sumergida en la disolución a tratar sin que sufra deterioro o ensuciamiento alguno, ya que dicha disolución es, precisamente, un detergente. No obstante, para evitar depósitos de sólidos lácteos sobre la membrana se podría recircular el mismo permeado obtenido sin ninguna dificultad.
- La membrana seleccionada presenta diversas restricciones, afectando directamente al diseño de la instalación el caudal mínimo a la entrada, de  $5.7 \text{ m}^3/\text{h}$  y una caída de presión para cada membrana de 0.7 bar.
- Se ha considerado una densidad de flujo de permeado (J) igual a  $40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  para una presión a través de la membrana, (PTM) de 8 bar y una

temperatura de operación de 70 °C, independientemente de la concentración de la alimentación. Igualmente, se ha establecido una dependencia de la densidad de flujo de permeado con la temperatura de un 2% por cada grado centígrado. Además, se establece una relación lineal entre (J) y la presión a través de la membrana en el intervalo de 0 a 10 bar, de forma que  $J = 5 \text{ PTM}$ , estando (J) expresada en  $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  y la presión a través de la membrana en bar.

- Se precisa tratar un caudal de  $18 \text{ m}^3/\text{día}$  de disolución, caudal igual al consumo actual de la CIP de yogur tratada.

Con estos valores, se comprueba que no se pueden alcanzar los requerimientos exigidos con un único módulo. Es decir, si se quieren tratar  $18 \text{ m}^3$  de disolución diarios en 6.5 horas (lo cual hace un caudal de  $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ ), se necesitará un área de membrana instalada igual a:

$$A = \frac{Q_{\text{permeado}}}{J} = \frac{(Q_{\text{alimentación}})(\text{Recuperación}(\%))}{J} = \frac{(2800 \text{ L/h})(0.75)}{40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}} = 52.5 \text{ m}^2 \quad [29]$$

Si se tiene en cuenta que el área de cada membrana es igual a  $25 \text{ m}^2$ , se necesitarán, como mínimo, tres membranas del tipo MPS-34 8040 (Koch, EE.UU.). Asimismo, de este modo se asegura un sobredimensionado de la instalación con una capacidad máxima de tratamiento de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$  para unas condiciones de operación de 8 bar de presión y 70 °C de temperatura.

Es posible disponer estas membranas en serie o en paralelo:

### Disposición de los módulos en serie. Operación en continuo

En esta disposición el retenido de cada módulo se alimenta al siguiente, excepto en el caso del último retenido, que se recircula y se purga. Se obtienen tres flujos de permeado independientes, que serán enviados de nuevo a la CIP para su reutilización.

Hay que fijar la alimentación del tercer módulo en el valor mínimo recomendado por el fabricante, puesto que siempre será menor que la del primero y segundo. Además, puesto que la presión va disminuyendo a lo largo de los módulos, la densidad de flujo

de permeado también disminuirá. Se hace necesario fijar un valor de presión a la entrada del primer módulo.

De acuerdo a las especificaciones del fabricante, se toma una caída de presión por módulo de 0.7 bar, lo cual hace un total de 2.1 bar para los tres módulos. Para realizar los cálculos se toma como base la capacidad total de la instalación, es decir, 4.0 m<sup>3</sup>/h.

Si se quiere recuperar el 75 % de esa corriente es necesario obtener un caudal de permeado igual a 3.0 m<sup>3</sup>/h. A partir de aquí, se calcula la presión necesaria a la entrada. Este cálculo se realiza mediante tanteo, llegando a que es necesaria una presión de 8.8 bar a la entrada para una recuperación del 75%.

Los resultados se resumen en la Tabla LI:

**Tabla LI. Presiones y caudales para una disposición de módulos en serie. Operación en continuo (T = 70 °C)**

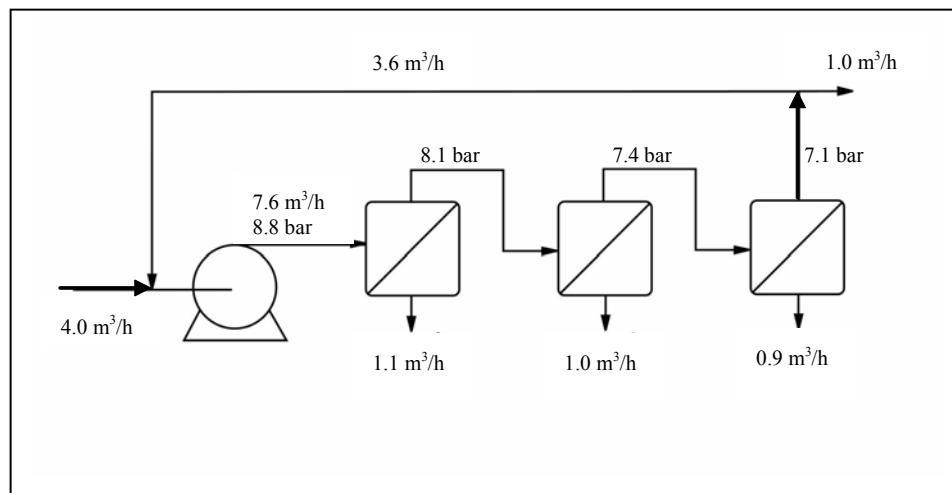
Membrana	P <sub>entrada</sub> (bar)	P <sub>salida</sub> (bar)	P <sub>media</sub> (bar)	J (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Q <sub>alimentación</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>permeado</sub> (m <sup>3</sup> /h)
1	8.8	8.1	8.5	42.5	7.6	1.1
2	8.1	7.4	7.8	39.0	6.6	1.0
3	7.4	6.7	7.1	35.5	5.7	0.9

Para el cálculo se han tenido en cuenta las premisas indicadas anteriormente, es decir:

- Una caída de presión de 0.7 bar por cada módulo
- La densidad de flujo es igual a 5 veces la presión a través de la membrana media para una temperatura de 70 °C.
- El caudal de alimentación mínimo recomendado por el fabricante se ha dispuesto para el último módulo y a los anteriores se les ha sumado el caudal de permeado.
- Se ha sobredimensionado la capacidad de tratamiento hasta 4.0 m<sup>3</sup>/h (un 40% aproximadamente).

Por tanto se requiere una bomba capaz de impulsar  $7.6 \text{ m}^3/\text{h}$  a una presión de 8.8 bar.

Los flujos calculados se representan en la Figura 109:



**Figura 109. Disposición en serie. Operación en continuo ( $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).**

Disposición de los módulos en paralelo. Operación en continuo

En este caso las restricciones de caudal afectan a los tres módulos y la presión a la que operan es la misma. La presión que se requiere a la entrada es de 8.5 bar.

**Tabla LII. Presiones y caudales para una disposición de módulos en paralelo. Operación en continuo ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Membrana	$P_{\text{entrada}}$ (bar)	$P_{\text{salida}}$ (bar)	$P_{\text{media}}$ (bar)	$J$ ( $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ )	$Q_{\text{alimentación}}$ ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	$Q_{\text{permeado}}$ ( $\text{m}^3/\text{h}$ )
1, 2, 3	8.5	7.8	8.1	40.5	5.7	1.0

En este caso, los resultados son análogos para los tres módulos al estar dispuestos en paralelo. Se requiere, por tanto, una bomba capaz de suministrar 8.5 bar y un caudal de  $17.1 \text{ m}^3/\text{h}$ .



En el diagrama de flujo de la

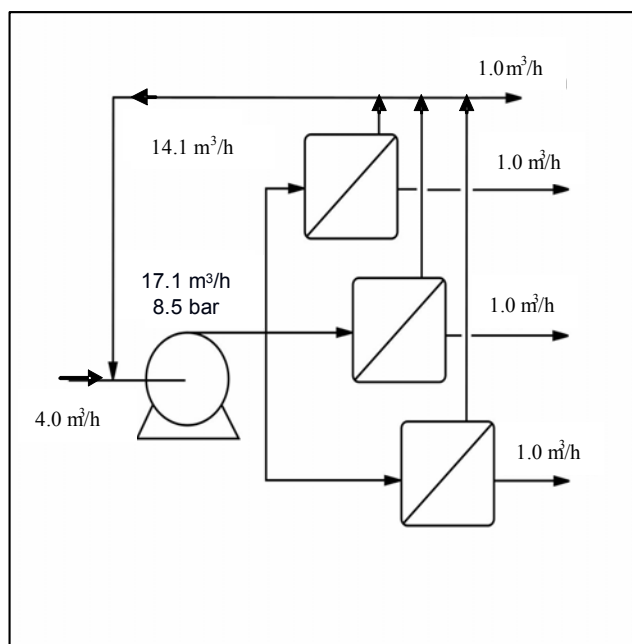
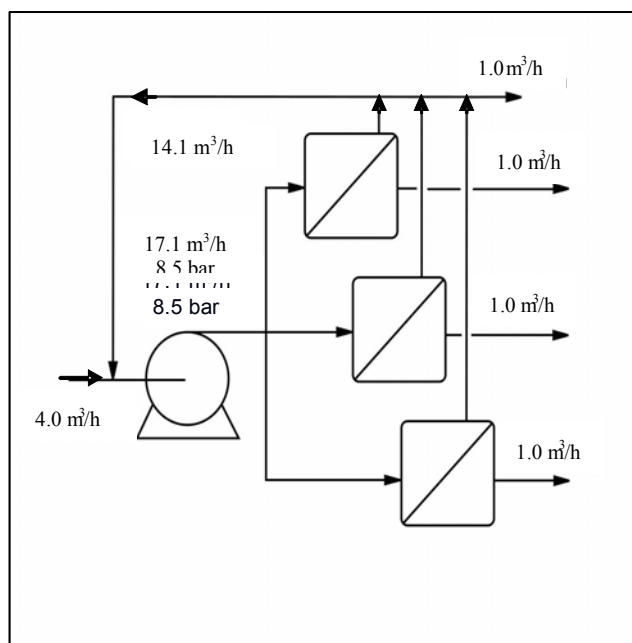


Figura 110 se muestra la disposición en paralelo para la operación en continuo, incluyendo los flujos calculados.



**Figura 110. Disposición en paralelo. Operación en continuo ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).**

### 3.17.7.2. Operación en discontinuo

Otra posible forma de operar consiste en recibir en un primer tanque el detergente usado, realizar el prefiltrado y enviarlo a un tanque secundario hasta llenar los 18 m<sup>3</sup> correspondientes a un día. A partir de ese momento comenzaría la operación de nanofiltración en discontinuo, obteniendo un permeado y recirculando todo el retenido al tanque secundario.

La disposición de los módulos puede ser, una vez más, en serie o en paralelo.

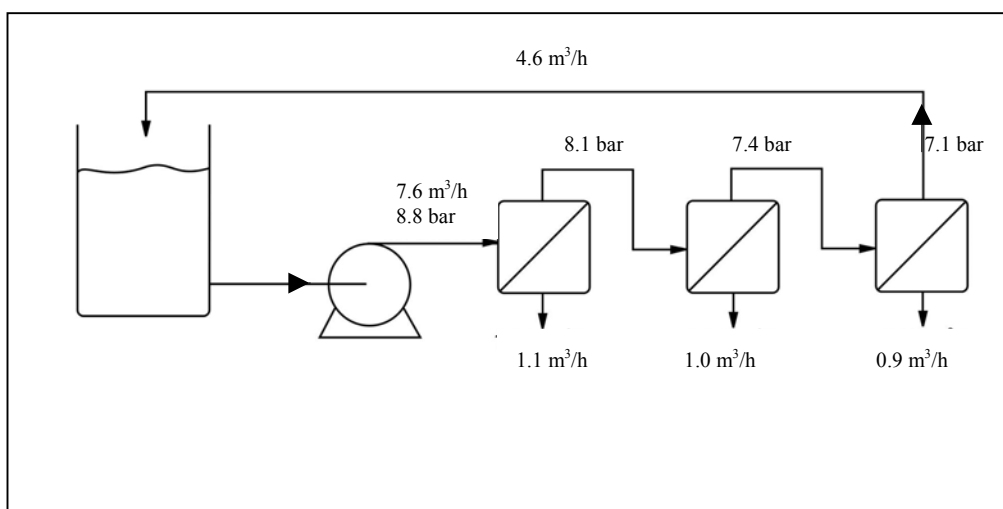
#### *Disposición de los módulos en serie. Operación en discontinuo*

El diseño es análogo al de la operación en continuo, pero el retenido obtenido se recircula (sin purgar) al tanque secundario. La presión de entrada en los módulos necesaria para poder obtener una tasa de recuperación del 75 % en 6.5 horas es de 8.8 bar. La operación se dará por finalizada cuando el volumen del tanque secundario se haya reducido al 25 % del inicial. Ese volumen restante se enviará entonces a una balsa de neutralización para proceder a su vertido a una estación de tratamiento de aguas.

**Tabla LIII. Presiones y caudales para una disposición de módulos en serie. Operación en discontinuo (T = 70 °C)**

Membrana	P <sub>entrada</sub> (bar)	P <sub>salida</sub> (bar)	P <sub>media</sub> (bar)	J (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Q <sub>alimentación</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>permeado</sub> (m <sup>3</sup> /h)
1	8.8	8.1	8.5	42.5	7.6	1.1
2	8.1	7.4	7.8	39.0	6.6	1.0
3	7.4	6.7	7.1	35.5	5.7	0.9

Los flujos calculados se representan en la Figura 111. Se requiere una bomba que suministre, al menos, una presión de 8.8 bar y un flujo de 7.6 m<sup>3</sup>/h.



**Figura 111. Disposición en serie. Operación en discontinuo (T = 70 °C)**

Disposición de los módulos en paralelo. Operación en discontinuo

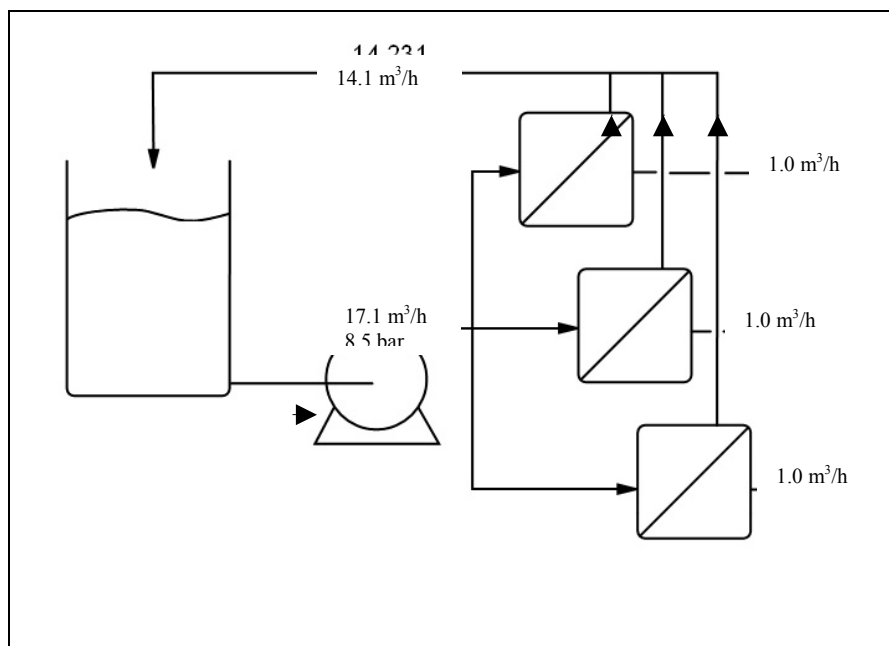
El diseño es análogo al indicado para la operación en continuo, pero la corriente de concentrado se recircula de nuevo (sin purgar) al tanque secundario. Se requiere una presión a la entrada de los módulos de 8.5 bar, para poder tratar los 18 m<sup>3</sup> en 6.5 h, con una recuperación del 75%. Nuevamente, al finalizar la operación, el volumen restante que queda en el tanque secundario será enviado a una balsa de neutralización.

**Tabla LIV. Presiones y caudales para una disposición de módulos en paralelo. Operación en continuo (T = 70 °C)**

Membrana	P <sub>entrada</sub> (bar)	P <sub>salida</sub> (bar)	P <sub>media</sub> (bar)	J (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Q <sub>alimentación</sub> <sub>n</sub> (m <sup>3</sup> /h)	Q <sub>permeado</sub> (m <sup>3</sup> /h)
1, 2, 3	8.5	7.8	8.1	40.5	5.7	1.0

En este caso, los resultados son análogos para los tres módulos al estar dispuestos en paralelo. Se requiere, por tanto, una bomba capaz de suministrar 8.5 bar y un caudal de 17.1 m<sup>3</sup>/h.

En el diagrama de flujo de la figura 3.6.2.b se muestra la disposición en paralelo para la operación en continuo, incluyendo los flujos calculados.



**Figura 112. Disposición en paralelo. Operación en discontinuo ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

### 3.17.7.3. Estimación de costes y selección de alternativa

Para elegir una alternativa u otra se analizan los costes de operación que se derivan de la impulsión y calentamiento del fluido, así como los costes de inmovilizado causados por los equipos principales.

Con respecto a los costes derivados de los salarios conviene tener en cuenta que la planta de nanofiltración es un anexo de la planta de CIP, que a su vez está subordinada a la de producción de lácteos. Además, la planta de nanofiltración requiere un mantenimiento mínimo debido a su elevada automatización, por lo que en realidad, puede que no fuese necesario incluir la mano de obra en el análisis de costes. De todas formas, se considera que, de las 8 horas del turno, el operario sólo dedica una hora y media a la puesta a punto, arranque y parada y otras dos horas y media (espaciadas a lo largo del turno) para labores de seguimiento y mantenimiento del proceso, lo que hacen un total de cuatro horas diarias. Se ha dispuesto un coste de la mano de obra de 17 €/h.

En la Tabla LV se detallan los costes de bombeo y de calentamiento de las corrientes de la instalación:

**Tabla LV. Costes de operación**

Características	Continuo		Discontinuo	
	Serie	Paralelo	Serie	Paralelo
Carga de presión (bar)	8.8	8.5	8.8	8.5
Caudal (m <sup>3</sup> /h)	7.6	17.1	7.6	17.1
Eficacia de la bomba (%)	70	70	70	70
Potencia consumida (kW)	2.7	5.8	2.7	5.8
Tiempo de operación (h/día)	6.5	6.5	6.5	6.5
Energía (kW h/año)	5265	11 310	5265	11 310
Consumo de vapor (kg/día)	390	390	390	390
Costes de impulsión (€/año)	79	170	79	170
Costes de calefacción (€/año)	1755	1755	1755	1755
Sueldo del operario (€/año)	20 400	20 400	20 400	20 400
<b>Costes totales (€/año)</b>	<b>22 234</b>	<b>22 325</b>	<b>22 234</b>	<b>22 325</b>

Para los cálculos se han considerado las siguientes premisas:

- ✓ El coste de la electricidad asciende a 0.015 €/kW-h (coste de obtención de 1 kW-h de energía en la planta de cogeneración situada dentro del recinto de las instalaciones que CAPSA posee en Granda)
- ✓ Se ha tomado un precio de vapor de 15 €/tonelada
- ✓ También se han tomado años de 300 días (es decir, se ha estimado que la planta de yogur funciona en ciclos de 5-6 días/semana).

Como se puede apreciar, las operaciones en paralelo consumen bastante más energía y potencia que las correspondientes en serie porque han de aportar el caudal mínimo a los tres módulos en vez de a uno sólo de ellos. Además, el mayor coste corresponde a la mano de obra, por lo que se confirma como acertada la decisión de operar en un solo turno.

Sin embargo, las diferencias económicas entre las distintas opciones son muy reducidas, por lo que habrá que estimar también las diferencias en cuanto a inmovilizado. En concreto, para operar en discontinuo se requieren dos tanques, el

primario para recibir el detergente y prefiltrar y un secundario para alimentar los módulos. Además, en las operaciones en paralelo se requieren tres carcasa individuales, mientras que en serie se pueden introducir los tres módulos en la misma carcasa. Y, a pesar de que la carcasa para los tres módulos en serie tendrá una mayor longitud, el coste de las mismas viene determinado, fundamentalmente, por el diámetro y, en especial, por los cierres. En la Tabla LVI se da una relación de la influencia de estos factores en los costes de inmovilizado:

**Tabla LVI. Estimación de costes del inmovilizado. Planta de NF**

Características	Continuo		Discontinuo	
	Serie	Paralelo	Serie	Paralelo
Número de membranas	3	3	3	3
Coste membrana (€)	3425	3425	3425	3425
Número de carcasa	1	3	1	3
Coste carcasa (€)	1100	764	1100	764
Número de tanques	1	1	2	2
Coste tanque (€)	33 000	33 000	33 000	33 000
<b>Costes inmovilizado total (€)</b>	<b>44 000</b>	<b>45 600</b>	<b>77 000</b>	<b>78 600</b>

Combinando los costes de inmovilizado y de operación, se obtiene que la opción más económica es operar en continuo con alimentación, recirculación y purga (“*feed and bleed*”) y con los módulos dispuestos en serie.

### 3.17.8. Diseño y selección de bombas

Para el cálculo de las necesidades de bombeo requeridas por la alternativa escogida, se debe tener en cuenta que, en realidad, son necesarias dos bombas:

- ✓ En primer lugar, se necesita una bomba que proporcione caudal, con objeto de poder extraer del tanque pulmón o de recepción el caudal mínimo exigido por las membranas. Asimismo, esta bomba será la responsable de compensar las pérdidas de carga que se pudiesen producir en las etapas de acondicionamiento térmico y de prefiltración. En adelante, a esta bomba se le denominará **bomba I**.

- ✓ En segundo lugar, una bomba que proporcione carga de presión a dicho caudal con el fin de superar las pérdidas de carga producidas en los módulos de membranas. En adelante, **bomba II**.

➤ **Diseño de la bomba I**

Para simplificar el cálculo de la **bomba I** se supondrá como presión hidrostática media a la salida del tanque la que causaría el fluido si el tanque se encontrase lleno con la mitad del volumen de su capacidad, esto es  $15 \text{ m}^3$ .

$$V = \frac{(\pi)(D)^2 (h)}{4} \quad [30]$$

Siendo:

V: Volumen ocupado por el líquido en el tanque pulmón ( $\text{m}^3$ )

D: Diámetro del tanque pulmón (m)

h: Altura del líquido del interior del tanque pulmón (m)

Despejando la altura, se obtiene:

$$15 \text{ m}^3 = \frac{(\pi)(2.8\text{m})^2 h}{4} \Rightarrow h = 2.4\text{m} \quad [31]$$

Esta altura de líquido generará una presión hidrostática a la entrada de la conducción.

En el recorrido del fluido desde el tanque pulmón hasta el punto de mezcla con la corriente de concentrado, que se recircula con objeto de conseguir un caudal adecuado a la entrada de los módulos de membrana, se ha supuesto que no hay cambios de altura ni de diámetro de la conducción (por lo que la velocidad se mantiene constante). En dicho recorrido la corriente de líquido encuentra en su camino los siguientes elementos que ocasionan pérdidas por fricción:

- *Contracción brusca de la corriente de líquido*

En primer lugar, se produce una contracción brusca de la corriente de líquido justo a la salida del tanque pulmón. Aplicando Bernoulli se puede calcular la pérdida de carga que produce esa contracción.

En este caso, las pérdidas de energía por unidad de masa debidas a la fricción se calculan mediante la siguiente relación:

$$\hat{E}_v = \frac{\Delta P}{\rho} = \left(\frac{1}{2}\right)(e_v)(\langle v \rangle)^2 \quad [32]$$

Suponiéndose que no hay cambio de altura ni de velocidad de la corriente de líquido. Siendo:

$\hat{E}_v$  = Pérdidas de carga que experimenta el fluido ( $m^2/s^2$ )

$\Delta P$ : Caída de presión que experimenta el fluido debido a la contracción de la corriente líquida (Pa)

$\rho$ : Densidad del líquido ( $kg/m^3$ )

$\langle v \rangle$ : Velocidad media del líquido en la conducción (m/s)

$e_v$ : Coeficiente que depende del accesorio y es posible obtener su valor mediante tablas (Valiente, 1998).

El valor de ( $e_v$ ) para una contracción brusca es de 0.50

Teniendo en cuenta que el caudal máximo para el que está diseñada la instalación con membranas es de  $4.0 \text{ m}^3/h$  (apartado 3.17.7), se obtiene una velocidad media de circulación del líquido de:

$$\langle v \rangle = \frac{(4)(Q)}{(\pi)(D_{in}^2)} = \frac{\left(4.0 \frac{m^3}{h}\right)\left(\frac{1 h}{3600 s}\right)}{(\pi)(0.035)^2} = 1.2 \text{ m/s} \quad [33]$$

Se ha elegido una tubería de acero con un diámetro normalizado de  $1 \frac{1}{4}$  pulgadas (la cual tiene un diámetro interior de 3.505 cm). Esta tubería asegura una velocidad de circulación óptima dentro del intervalo comprendido entre 1 y 2 m/s, tal como se aprecia en la ecuación anterior.



Por ello, las pérdidas de energía por unidad de masa debidas a la fricción causada por dicha contracción busca son:

$$\hat{E}_v = \left(\frac{1}{2}\right)(e_v)(\langle v \rangle)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)(0.50)(1.2 \text{ m/s})^2 = 0.36 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad [34]$$

$$\Delta P = \left(0.36 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}\right) \left(1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) = 360 \text{ Pa} \quad [35]$$

- *Longitud de conducción*

Se ha supuesto una longitud de tubería de un metro desde el tanque hasta los filtros de pre-filtración, aunque podrá variar en función de la disposición final de la instalación. Nuevamente, se supone que en ese tramo no hay cambios de altura ni de diámetro de las conducciones. Por tanto, las características de este tramo de conducción son:

- Acero de calidad alimentaria - AISI 316
- Diámetro nominal = 1(1/4)" catálogo 40
- Diámetro exterior = 4,216 cm.
- Diámetro interior = 3,505 cm.
- Espesor de la conducción = 0,356 cm.
- Rugosidad = Hidráulicamente "lisa"

En este caso, se obtienen las pérdidas por fricción mediante la siguiente relación (Perry, 1997):

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \left(\frac{1}{2}\right)(v^2) \left(\frac{L}{R_h}\right) (f_F) \quad [36]$$

Esta ecuación se conoce como **ecuación de Fanning** y se utiliza para calcular la caída de presión que se produce cuando un fluido circula por el interior de una tubería horizontal y de diámetro constante, sin bomba; siendo:

- L: Longitud de la conducción
- $R_h$ : Radio hidráulico, definido como  $D/4$  para tuberías circulares, siendo  $D$  el diámetro interior de la conducción (m)
- $f_F$ : Factor de fricción de Fanning, que depende del número de Reynolds y de la rugosidad de la conducción. Posee diferentes ecuaciones que predicen su valor en función de los valores que el número de Reynolds presente en cada caso concreto o también se puede determinar mediante los diagramas de Moody o de Kármán.

El valor del número de Reynolds es igual a:

$$\text{Re} = \frac{(\rho) \langle v \rangle (D)}{\mu} = \frac{\left(1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(1.2 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) (0.03505 \text{ m})}{10^{-3} \frac{\text{kg}}{(\text{m})(\text{s})}} = 42\,060 \quad [37]$$

Por lo que se tiene flujo turbulento.

Para la determinación del factor de fricción de Fanning, se acude al diagrama de Moody (Perry, 1997), teniendo en cuenta que el valor del número de Reynolds es de 42 060 y que la conducción es hidráulicamente lisa.

En el mencionado diagrama, se introduce el número de Reynolds en abscisas y se proyecta sobre ordenadas el punto de corte con la isolínea para conducciones hidráulicamente lisas, obteniéndose el valor del factor de fricción de Fanning, el cual nos permitirá el cálculo de las pérdidas de carga:

$$f_F = 0.0055$$

Con estos datos se calcula la pérdida de carga ocasionada por el tramo de conducción (ecuación 36):

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \left(\frac{1}{2}\right) (v^2) \left(\frac{L}{R_h}\right) (f_F) = \left(\frac{1}{2}\right) \left(1.2 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 \left(\frac{1 \text{ m}}{\left(\frac{0.035 \text{ m}}{4}\right)}\right) (0.0055) = 0.45 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \quad [38]$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = 0.45 \frac{m^2}{s^2} \Rightarrow \Delta P = 450 Pa \quad [39]$$

- *Etapa de prefiltración*

Esta etapa está compuesta de los siguientes elementos:

- Filtración a 200  $\mu m$  compuesta de un filtro bolsa y portabolsas de medio filtrante.
- Filtración de profundidad a 100  $\mu m$ , 50  $\mu m$ , 25  $\mu m$ , 10  $\mu m$  y 5  $\mu m$  compuestas por cartuchos del indicado tamaño de poro y portacartuchos asociado.

Se considera, por indicaciones del suministrador de medios filtrantes, las pérdidas de carga ocasionadas por el conjunto de filtros, dado que dichas pérdidas de carga se determinan de forma experimental por los suministradores. En concreto, el valor experimental de la pérdida de carga en los filtros suministrado por el fabricante para el conjunto es igual a:

$$\Delta P_{\text{filtración}} = 4 \text{ bar} \quad [40]$$

De todas formas, los datos experimentales recogidos en la planta piloto muestran que, cuando los filtros están limpios (sin colmatación alguna), la caída de presión es inferior a 0.2 bar para el conjunto de filtro bolsa de 200 micras y los cuatro filtros de cartucho de 100, 25, 10 y 5 micras y va ascendiendo, primero lentamente, y luego más bruscamente, hasta una caída total de 6 bar en el momento de la sustitución de los filtros. No obstante, se acepta la recomendación del fabricante por ser una caída de presión media a lo largo de la vida útil de los filtros. Igualmente, la pérdida de carga va a cambiar al hacer el paso de escala debido a los diferentes tamaños de tuberías y de filtros, así como del aumento del caudal de alimentación.

Este hecho está relacionado con el tamaño de poro diferente de los filtros y su disposición en línea, lo que da lugar a una exposición al ensuciamiento diferente, aspecto que supondrá una resistencia al flujo del fluido de distinta magnitud en cada uno de ellos. Por todo ello, se empleará el dato experimental proporcionado por el fabricante.

- *Longitud de conducción*

Este tramo de conducción se refiere al existente desde los filtros colocados en serie hasta la unión con la corriente de concentrado. Es la misma circunstancia que el fragmento inicial de conducción, siendo el valor de la pérdida de carga que se obtuvo igual a:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = 0.45 \frac{m^2}{s^2} \Rightarrow \Delta P = 450 Pa \quad [41]$$

Además de compensar las pérdidas de carga ocasionadas por los elementos descritos en las páginas anteriores, la **bomba I** debe proporcionar el caudal necesario para el correcto funcionamiento de los tres módulos de membrana en serie. A este respecto, se debe tener en cuenta que a su paso por cada módulo la alimentación se escinde en 2 corrientes:

- ✓ **Concentrado**, que se convierte en la alimentación del siguiente módulo hasta, finalmente, abandonar la planta de nanofiltración con destino vertido.
- ✓ **Permeado**, que abandona la planta de nanofiltración para su reutilización en la CIP.

Esta escisión da lugar a que, a su paso por cada módulo, la corriente de alimentación inicial se vea sucesivamente mermada en caudal. Por ello, teniendo en cuenta que se debe alcanzar un caudal mínimo en el tercer módulo de membrana, el caudal inicial de alimentación entre el tanque pulmón y la etapa de prefiltración se sitúa, según el balance de materia a la alternativa escogida, en 4.0 m<sup>3</sup>/h (Figura 109).

Finalmente, teniendo en cuenta las pérdidas de carga que ha de compensar la **bomba I**, y que el caudal que debe suministrar es de 4.0 m<sup>3</sup>/h, se efectúa un balance de energía mecánica entre el nivel medio de líquido en el tanque pulmón o de recepción y el punto de mezcla de la corriente de salida de la etapa de prefiltración con la de recirculación del concentrado.

La expresión general del balance macroscópico de energía mecánica es:

$$\hat{W}_s = \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta \langle v \rangle^2 + (g)(\Delta z) + \hat{E}_v (=) \text{J/kg} \quad [42]$$

Siendo:

- $\Delta z$ : Diferencia de alturas entre los extremos entre los que realizamos el balance de energía (m)
- $W_s$ : Cuantía de la carga que debe proporcionar la bomba (J/kg)

Identificando los términos, la ecuación 42 se reduce a:

$$\hat{W}_s = \frac{P_{\text{antes de mezcla}} - P_{\text{atm}}}{\rho} + \frac{1}{2} (v_{\text{antes de mezcla}}^2 - 0^2) + (g)(0 - h) + \hat{E}_v \quad [43]$$

Siendo:

- $P_{\text{antes de mezcla}}$ : Presión en la conducción en la sección anterior al punto de mezcla, la cual se fijará en 3 bar (de acuerdo a las presiones observadas en la planta piloto)
- $\rho$  = Densidad del líquido (kg/m<sup>3</sup>)
- $v_{\text{antes de mezcla}}$ : Velocidad del fluido en la sección anterior al punto de mezcla (m/s)
- $h$  = altura del nivel del líquido en el tanque pulmón (m)

Sustituyendo cada término por su valor numérico, se obtiene el valor de la energía por unidad de masa de fluido que debe desarrollar la **bomba I**:

$$\begin{aligned} \hat{W}_s &= \frac{300\,000 \text{ Pa} - 101\,325 \text{ Pa}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} + \frac{1}{2} (1.2 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2 - 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} (2.4 \text{ m}) + \\ &+ \left[ 0.36 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 0.45 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 400 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} + 0.45 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right] = 577 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} (=) \frac{\text{J}}{\text{kg}} \end{aligned} \quad [44]$$

Se observa que la mayor pérdida de carga se debe al paso a través de los filtros. Se han despreciado los accesorios así como la pérdida de carga que pudiese ocasionar el paso a través de la etapa de acondicionamiento térmico.

Si se expresa el valor de la energía por unidad de masa a desarrollar por la **bomba I**, con unidades de altura se obtiene:

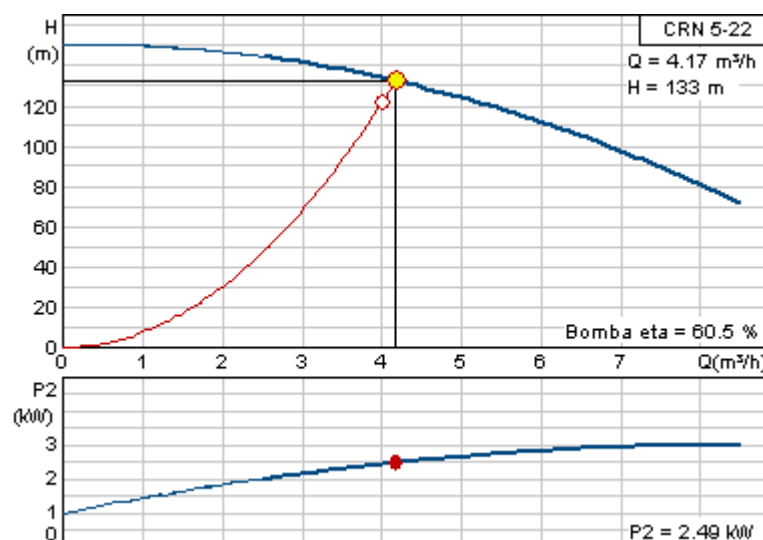
$$H = \frac{\hat{W}_s}{g} = \frac{577 \frac{m^2}{s^2}}{9.81 \frac{m}{s^2}} = 59m \quad [45]$$

Supóngase ahora un caso más desfavorable donde se tupiesen prácticamente al mismo tiempo cinco filtros de los seis instalados (es decir, cada uno de ellos aportaría una caída de presión de 2 bar, sumando en total 10 bar) y además la altura en el tanque pulmón fuese igual a cero (es decir, al término de la operación). En ese caso, recalculando se obtendría:

$$\hat{W}_s = 1200 \Rightarrow H = 122 m \quad [46]$$

Tomando este último dato, se está, asimismo, asegurando un sobredimensionamiento de la bomba. Por tanto, una vez calculada la carga de altura que debe proporcionar, 122 m y sabiendo que el caudal que debe suministrar es igual a 4.0 m<sup>3</sup>/h, se puede seleccionar la bomba, valores que corresponden al intervalo de las bombas centrífugas (Costa Novella, 1983).

De acuerdo a las gráficas proporcionadas por el suministrador Grundfos (Figura 113), se calcula la potencia de la bomba:



**Figura 113. Curvas de caracterización de la bomba I: CRN 5-22 (Grundfos, Dinamarca)**

En la Figura 113 se muestran las curvas de caracterización de la bomba seleccionada (modelo CRN 5-22, Grundfos, Dinamarca), con el punto de operación marcado en la línea roja. Se lee la potencia realmente consumida, que es de 2.5 kW.

➤ **Diseño de la bomba II**

Antes de proceder al diseño y a la selección de la bomba II, se ha de calcular la energía por unidad de masa o altura que ha proporcionar, la cual será la correspondiente a la presión, más la requerida para vencer la fricción debida a la tubería y a la caída de presión provocada por los tres módulos en serie:

Se calcula en primer lugar la energía por unidad de masa que debe suministrar la bomba para vencer la fricción que se produce en la tubería que hay desde la bomba hasta los módulos de NF. A partir del caudal mostrado en la Tabla LI se puede calcular la velocidad de circulación a través de la conducción a la salida de la bomba junto con el número de Reynolds correspondiente:

$$\langle v \rangle = \frac{\left(7.6 \frac{m^3}{h}\right) \left(\frac{1 h}{3600 s}\right)}{\left(\frac{\pi}{4}\right) (0.035 m)^2} = 2.2 m/s \quad [47]$$

Donde se ha tomado, de nuevo, un diámetro de tubería de 1 ¼ pulgadas.

$$Re = \frac{\left(1000 \frac{kg}{m^3}\right) \left(2.2 \frac{m}{s}\right) (0.035 m)}{10^{-3} \frac{kg}{(m)(s)}} = 77110 \quad [48]$$

A partir de la gráfica de Moody (Perry, 1997) y considerando tubos lisos, se obtiene:

$$f_F \approx 0.0047 \quad [49]$$

Por lo que las pérdidas por rozamiento serán igual a:

$$\hat{E}_V = \frac{\Delta P}{\rho} = \left(\frac{1}{2}\right) (v^2) \left(\frac{L}{R_h}\right) (f_F) = \left(\frac{1}{2}\right) (2.2 m/s)^2 \left(\frac{1 m}{\frac{0.035 m}{4}}\right) (0.0047) = 1.3 \frac{m^2}{s^2} (=) \frac{J}{kg} \quad [50]$$

Donde se ha considerado, nuevamente, 1 metro de tubería entre la salida de la bomba y la entrada a los módulos de nanofiltración. Al igual que en el caso anterior, se considera que no hay cambios de altura ni de diámetro en la tubería y, también, se

desprecian la caída de presión que puedan ocasionar otros accesorios instalados como válvulas, caudalímetros,...

Para el cálculo de la pérdida de carga en los módulos hay que tener en cuenta que se parte de una presión a la entrada de 8.8 bar (proporcionada por la **bomba II**) que queda reducida, al final de los tres módulos en serie, a una presión de 6.7 bar (Tabla LI). Es decir, se produce una pérdida de carga total igual a 2.1 bar.

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{210\,000\text{ Pa}}{1\,000\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 210\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} (=)\frac{\text{J}}{\text{kg}} \quad [51]$$

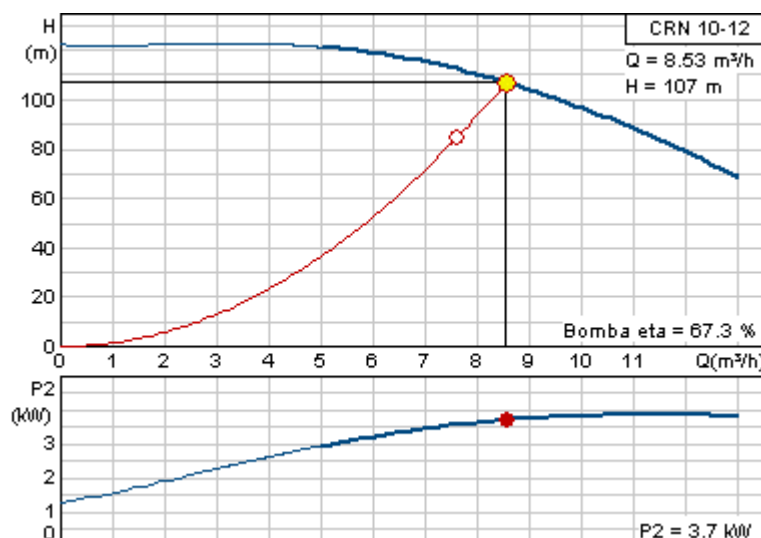
Si se tiene en cuenta que a la entrada de la **bomba II** hay una presión de 3 bar (proporcionada por la **bomba I**), la potencia que debe desarrollar dicha bomba será igual a:

$$\hat{W}_s = \frac{880\,000\text{ Pa} - 300\,000\text{ Pa}}{1000\text{ kg/m}^3} + 1.3\frac{\text{J}}{\text{kg}} + 210\frac{\text{J}}{\text{kg}} \approx 791\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \Rightarrow H = \frac{\hat{W}_s}{g} = 81\text{ m} \quad [52]$$

En la ecuación anterior, se ha despreciado la diferencia de altura que debería vencer la bomba. Con objeto de hacer más restrictivo el diseño se considera una altura total de 4 metros, con lo que la carga se ve aumentada hasta 85 m.

De acuerdo a los datos de carga (85 m) y caudal (7.6 m<sup>3</sup>/h), se selecciona una bomba centrífuga según el diagrama carga vs. flujo volumétrico (Costa Novella, 1983). Una bomba centrífuga que cumple con estas especificaciones de carga y caudal es la bomba CRN 10-12 (Grundfos, Bjerringbro, Dinamarca) de caudal nominal 10 m<sup>3</sup>/h, carga nominal 96.7 m y potencia nominal 4 kW. En la Figura 114 se incluyen las curvas de características de la bomba y en ellas se representa el punto de operación con línea roja. El consumo real de la bomba será de acuerdo con la Figura 114 de 3.7 kW.





**Figura 114. Curvas de caracterización de la bomba II: CRN 10-12 (Grundfos, Dinamarca)**

Por tanto, la potencia consumida en impulsar el fluido a través de la instalación de nanofiltración asciende a **6.2 kW** (suma de los consumos de las bombas I y II).

### 3.17.9. Control e instrumentación

La automatización de la planta diseñada podría ser mayor pero, puesto que no necesita mucha dedicación por parte del operario y ya que la automatización total tiene un coste muy elevado, se ha optado por un sistema de control e instrumentación sencillo que garantice el buen funcionamiento de la misma. Los sistemas de control e instrumentación seleccionados son los siguientes:

- ✓ Un sensor de nivel simple para el tanque pulmón o de recepción, que permita al operario, de forma sencilla, visualizar el nivel de llenado del tanque. De esta forma se pueden detectar posibles anomalías en el comportamiento esperado de la corriente procedente de la CIP. Además resulta interesante para detener el agitador si el nivel del tanque es muy bajo ya que, aunque el agitador podría funcionar en esas condiciones, no es una práctica recomendable. Se ha seleccionado una boya de nivel de FILSA (Barcelona, España), modelo T-15-E-20.
- ✓ Siete transmisores de presión diferencial, con los que efectuar el seguimiento del ensuciamiento en los prefiltros y verificar el buen

funcionamiento de los módulos de membrana. La disposición de los mismos en nuestra planta sería:

- Transmisor I: Entre la bomba I y el filtro bolsa de 200  $\mu\text{m}$ .
- Transmisor II: Entre los filtros de 100 y 50  $\mu\text{m}$
- Transmisor III: Entre los filtros de 50 y 25  $\mu\text{m}$
- Transmisor III: Entre los filtros de 25 y 10  $\mu\text{m}$
- Transmisor IV: Entre los filtros de 10 y 5  $\mu\text{m}$
- Transmisor V: Tras el filtro de 5  $\mu\text{m}$  y anterior al punto de mezcla.
- Transmisor VI: Entre la bomba II y el módulo de membrana.
- Transmisor VII: Tras el módulo de membrana.

Todos ellos del mismo modelo: Deltabar S PMD235  
(Endress+Hausser, Reinach, Suiza)

- ✓ Un sistema de control de temperatura que, en función del valor medido, actúa sobre la válvula del circuito de vapor del cambiador de calor. Dicho bucle de control constará de:
  - Sensor de temperatura: Omnigrad T TSC310 (Endress+Hausser, Reinach, Suiza)
  - Transmisor de temperatura: ITEMP HART TMT 162 (Endress+Hausser, Reinach, Suiza)
- ✓ Un caudalímetro electromagnético que, en función del caudal de permeado resultante de la nanofiltración, actúe sobre la frecuencia de la bomba situada a la entrada de los módulos de membrana. Se ha instalado un caudalímetro PROMAG 10P DN 25 (Endress+Hausser, Reinach, Suiza).
- ✓ Igualmente, es necesaria la colocación de un segundo caudalímetro que indique el caudal de retenido que se está purgando, el cual deberá actuar, asimismo, sobre la válvula que controla dicha evacuación con objeto de

asegurar la tasa de conversión deseada (75% por defecto). Se ha elegido un caudalímetro PROMAG 10P DN 25 (Endress+Hausser, Reinach, Suiza).

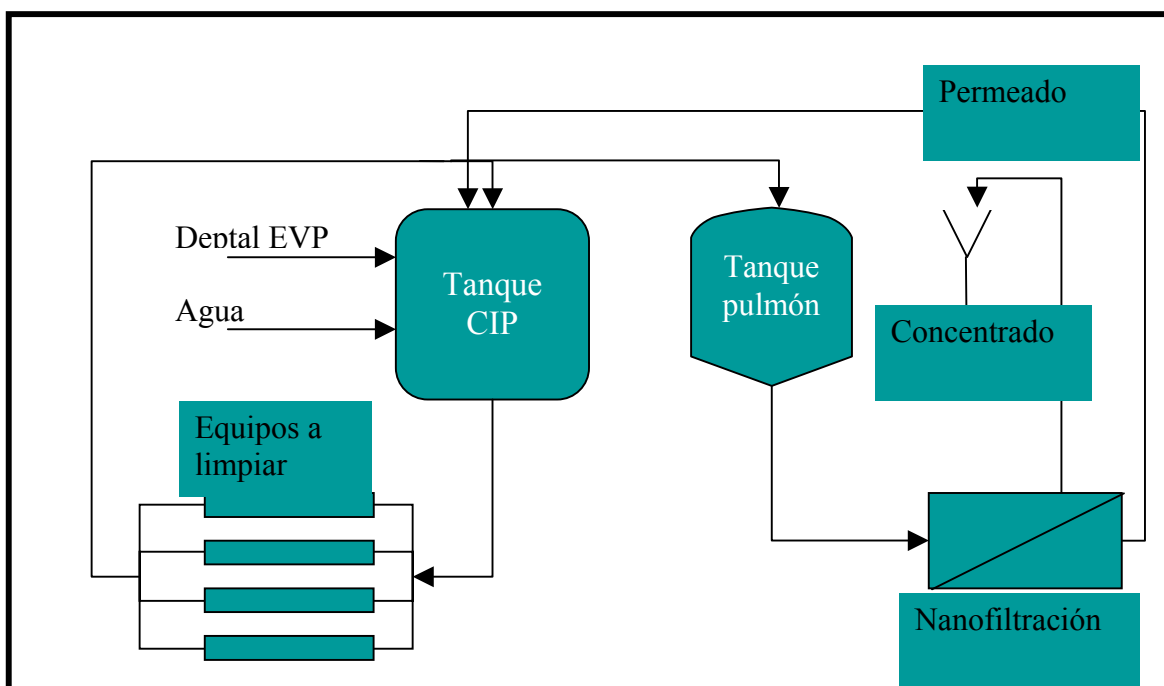
### 3.17.10. *Reutilización del permeado*

El permeado obtenido en el proceso de nanofiltración, es decir, el detergente recuperado de la corriente procedente de la CIP de limpieza de equipos, se reutiliza en la propia CIP. Esta corriente se recircula al tanque de la CIP, donde se mezcla con agua y con detergente “limpio” para suplir, así, el detergente perdido y poder continuar con la limpieza de equipos.

Este ciclo continúa hasta que se estime que la eficacia del detergente ya es insuficiente para la limpieza, vaciándose entonces el tanque de la CIP y llenándose por completo con una nueva disolución de detergente al 2 %. En la actualidad, el detergente utilizado en la instalación CIP de yogur se considera agotado cuando la conductividad es inferior a 12 mS en la corriente de retorno.

En una operación de limpieza, existen dos formas posibles de recircular el detergente recuperado, la modalidad conocida como “**en riñón**” (*Kidney operation mode*), y la modalidad **en discontinuo** (*Batch mode operation*).

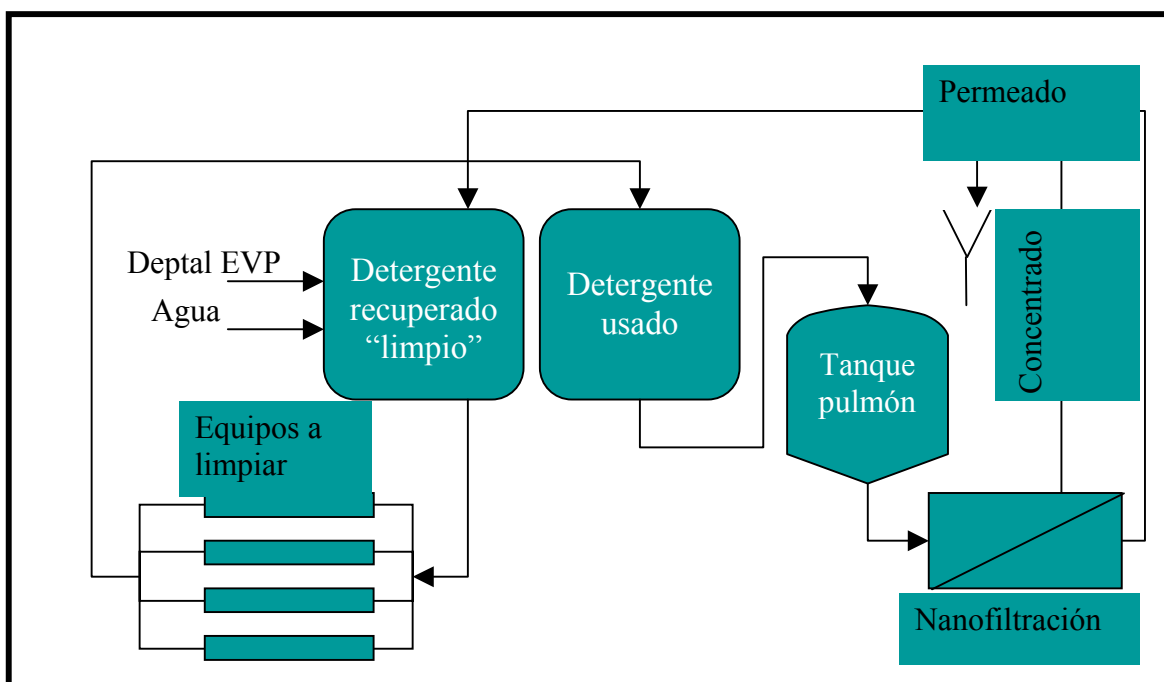
En la operación “**en riñón**” se tiene un único tanque de detergente en la CIP, en el que se reciben tanto la corriente de detergente recuperado como la de detergente usado procedente de la limpieza de equipos (Figura 115). Mediante esta modalidad se trata sólo el detergente que no cumple los requisitos mínimos de conductividad para ser recirculado a la instalación CIP:



**Figura 115. Operación “en riñón” (*Kidney operation mode*)**

Este modo de limpieza es el propuesto para el diseño ya que, de acuerdo, con los resultados obtenidos en los ensayos de limpieza llevados a cabo en una de las envasadoras de yogur, permite una reutilización infinita del detergente; las pérdidas de volumen se compensarían añadiendo agua al tanque CIP y las pérdidas en conductividad o concentración de Deptal EVP se compensarían añadiendo más detergente “puro” al sistema.

La otra alternativa es contar con dos tanques en la CIP, uno donde se recoja el detergente usado procedente de la limpieza y de donde sale la corriente de detergente que va a tratarse y otro para el detergente “limpio” recuperado (Figura 116). Esta alternativa presenta la desventaja frente a la anterior de que necesita un tanque de almacenamiento adicional donde recoger el detergente usado procedente de la limpieza.



**Figura 116. Operación en discontinuo (*Batch operation mode*)**

### 3.17.11. *Vertido en balsa del concentrado. Neutralización.*

Los efluentes generados típicos de una industria láctea poseen un marcado carácter básico, debido fundamentalmente a los vertidos procedentes de las operaciones de limpieza. La operación de nanofiltración logra disminuir el volumen de vertidos alcalinos. No obstante, el concentrado vertido (un 25% de la alimentación a la planta de NF) todavía conserva sus propiedades alcalinas, por lo que será necesaria su neutralización.

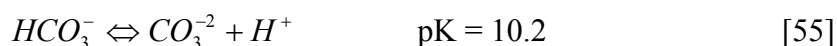
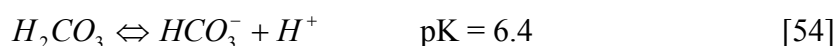
Dado que el extracto seco del concentrado es muy reducido, oscila entre el 0.8 y el 1.8 %, no tiene ninguna aplicación en cuanto a aprovechamiento del mismo. Por ello, se vierte a la red de saneamiento pero, para ello, se debe someter previamente a los tratamientos necesarios que garanticen el cumplimiento de los límites establecidos en la autorización de vertido (que habría sido previamente solicitada y otorgada a la industria en cuestión), por el organismo competente en materia medioambiental en nuestra comunidad autónoma.

La contribución contaminante más importante del efluente generado por la planta de nanofiltración, con respecto al conjunto de efluentes generados por la industria láctea en la que se encuentre la planta, sería el aumento de pH. Para paliar su efecto se puede emplear un sistema de dosificación de anhídrido carbónico en un reactor de régimen hidrodinámico turbulento situado tras la balsa de homogeneizado.

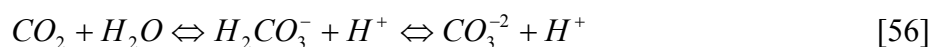
El principio básico de este proceso se basa en la formación del ácido carbónico a partir de la combinación del CO<sub>2</sub> con el agua:



Este diácido verifica los siguientes equilibrios de disociación:



Lo que se puede representar según:



Los protones liberados neutralizarán los grupos OH<sup>-</sup>.

La instalación de un pH-metro a la salida del efluente tratado en la balsa, indicará la necesidad o no de dosificar mayor cantidad de CO<sub>2</sub>.

Las ventajas que ofrece la neutralización con CO<sub>2</sub> son:

- Seguridad en su manejo
- Tras su dosificación nunca se alcanzan valores de pH inferiores a 6.8

La dosificación de CO<sub>2</sub> es un sistema habitual para la neutralización de los protones en un efluente perteneciente a una industria láctea.

La instalación de la planta de nanofiltración reduce el consumo de disolución de detergente, lo que reduce el volumen de efluente generado y, consecuentemente, la cantidad de CO<sub>2</sub> necesaria para su neutralización, con el ahorro económico que esto supone.

Se debe señalar, en cualquier caso, que todo cálculo relativo a consumos de CO<sub>2</sub> es de carácter aproximado, ya que:

- Podrían generarse en el efluente diferentes productos que modifiquen las condiciones de transferencia en la interfase gas/líquido o modificar las variaciones de pH mediante una acción tamponante.
- No todo el CO<sub>2</sub> añadido reacciona. Existen pérdidas a la atmósfera, en función de la eficacia de los difusores de gas, de la mezcla entre el gas y el líquido, etc. Es decir, depende también fuertemente de la eficacia del reactor o de la balsa de neutralización.

Sin embargo, a partir del histórico de datos de consumos es posible relacionar la cantidad de CO<sub>2</sub> consumido en el total de las instalaciones de CAPSA en Granda (Siero, Asturias) por tonelada de sosa consumida. De hecho, a partir de datos existentes para el conjunto de las instalaciones de CAPSA en Granda (Siero, Asturias), antes de que la planta de yogur empezase a utilizar detergentes de fase única, se ha estimado que se consume de media 2.9 kg de CO<sub>2</sub> por cada kg de sosa al 100 %. Teniendo en cuenta que el detergente Deptal EVP tiene una concentración en sosa (y potasa) del 22 %, se necesitarán 0.64 kg de CO<sub>2</sub> para neutralizar un kg del detergente Deptal EVP. Este dato está, asimismo, en consonancia con los suministrados por el fabricante del detergente.

### 3.18. Evaluación económica

#### 3.18.1. Introducción

Dentro de las posibilidades de análisis, se va a hacer uso de un modelo dinámico que tiene en cuenta el momento en el cual entran o salen los flujos de caja. El criterio dinámico a emplear será el del VAN (Valor Actual Neto), el cual se basa en los flujos de tesorería generados por el proyecto de inversión.

Valor Actual Neto (VAN): Suma de todos los flujos de caja que va a generar el proyecto de inversión, añadido al desembolso inicial, todo ello actualizado tomando como referencia el coste de capital.

$$VAN = -A_i + \sum_{t=1}^n \frac{Q_t}{(1+k)^t} \quad [57]$$

Siendo:

- $A_i$ : Desembolso inicial del proyecto de inversión (€)
- $t$ : Número de periodos anuales
- $Q_t$ : Flujo de caja asociado al momento  $t$  (€)
- $k$ : Coste de capital (%)
- $n$ : Horizonte temporal del proyecto de inversión (años)



### 3.18.2. Estudio de caudales y consumos

En este apartado se resumen los consumos que se tienen actualmente en la CIP de yogur y que serán tenidos en cuenta en los apartados siguientes. Se han considerado semanas de 5 días y años de 52 semanas, lo cual hace un total de 260 días al año. En realidad la planta de yogur en la industria funciona una media algo superior a los 5 días/semana. No obstante, de esta forma se sobredimensiona la planta de nanofiltración, obligándola a tratar en menos días el caudal producido de media. Además, los datos reales tomados para el diseño y para realizar la evaluación económica están siempre referidos a valores semanales medios.

El consumo de agua que figura en la Tabla LVII es sólo el necesario para disolver el detergente al 2%, no incluyéndose el agua consumida en los respectivos aclarados. Igualmente, sólo se ha considerado el vertido de Deptal EVP contaminado al 2%.

Se ha tenido en cuenta el coste que supone calentar agua desde la temperatura ambiente ( $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hasta la temperatura de funcionamiento de la CIP ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para realizar los cálculos de este coste de calefacción que se detallan a continuación, se ha considerado que hay que calentar agua y detergente fresco desde  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Actualmente se están calentando con vapor saturado a 18 bar ( $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

$$\text{Calor desprendido por el vapor} = \text{Calor ganado por el líquido} \quad [58]$$

$$\begin{aligned} & (\text{Masa vapor}) (\text{Entalpía vapor}) = \\ & = (\text{Masa líquido}) (\text{Calor específico líquido}) (\text{Diferencia temperatura}) \end{aligned} \quad [59]$$

$$\text{Masa vapor} = \frac{(18\,000\text{ kg/día}) (4.18\text{ kJ/kg }^{\circ}\text{C}) [(70 - 20)\text{ }^{\circ}\text{C}]}{2797\text{ kJ/kg}} = 1.35\text{ t/día} \quad [60]$$

Los valores señalados en **negrita** en la Tabla LVII se refieren a valores reales, mientras que el resto son estimaciones realizadas a partir de otros datos registrados:

**Tabla LVII. Consumo actual de productos en la CIP de yogur (CAPSA, Granda, Siero)**

Producto	Consumo Actual		
	Diario	Semanal	Anual
Agua de red (m <sup>3</sup> )	17.6	88	4586
Detergente (m <sup>3</sup> )	0.36	<b>1.8</b>	93.6
Vertido (m <sup>3</sup> )	18	90	4680
CO <sub>2</sub> neutralización (kg) <b>0.64 kg CO<sub>2</sub>/kg detergente</b>	230	1150	60 000
Calefacción (t vapor)	1.35	6.7	350

Antes de proceder al cálculo del consumo de productos que se obtendría con la instalación de una nueva planta de nanofiltración, hay que tener en cuenta varios aspectos:

- ✓ La energía eléctrica consumida en la planta de nanofiltración se obtiene a partir del diseño realizado anteriormente, donde se ha visto que potencia consumida en el bombeo asciende a 6.2 kW (apartado 3.17.8). A este dato, se le ha sumado un 10 % en concepto de potencia eléctrica consumida por la instrumentación, sumando un total de 6.8 kW.
- ✓ Es posible que en el tanque pulmón de recogida de los retornos de la CIP, se produzca un descenso de temperatura por debajo de los 85 °C que tienen de temperatura estos retornos. De acuerdo a la experiencia recogida en la realización de esta Tesis Doctoral, se ha supuesto que se produce un descenso hasta los 60 °C en el tiempo que la disolución de detergente “sucio” permanece almacenada en el tanque pulmón a la espera de ser nanofiltrada. Por tanto, será necesario calentar la alimentación a la instalación de NF hasta 70 °C:

$$\text{Masa vapor} = \frac{(18\,000 \text{ kg/día})(4.18 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C})(70 - 60) ^\circ\text{C}}{2797 \text{ kJ/kg}} = 0.27 \text{ t/día} \quad [61]$$

A este consumo de vapor hay que sumarle el que haría falta para calentar la disolución de entrada nueva (que compensa el 25% que se pierde por el concentrado), el

cual será igual a una cuarta parte del calculado en la ecuación 60, es decir, 0.34 t/día de vapor. Esto supone un total de:

$$\text{Consumo total de vapor} = (0.27 + 0.34) \text{ t/día} = 0.61 \text{ t/día} \quad [62]$$

Si en el diseño industrial se incluyen tres membranas de 25 m<sup>2</sup> (MPS-34 8040, Koch, EE.UU.), se necesitarán 6.5 horas diarias para tratar 18-20 m<sup>3</sup>/día para una permeabilidad de la membrana de 40 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. De esas 6.5 horas diarias se ha considerado, finalmente, que, el operario sólo dedica 4 horas a la puesta a punto, arranque, parada, seguimiento y mantenimiento del proceso. Aunque se ha incluido finalmente la mano de obra en la evaluación económica, el grado de automatismo de estas plantas implica que las tareas a realizar son simplemente de control del proceso y pueden ser perfectamente compatibilizadas con otras tareas de la planta de yogur.

En la Tabla LVIII se resumen los consumos que se producirían al instalar la planta de nanofiltración para tratar los retornos agotados de la CIP de yogur:

**Tabla LVIII. Consumos previstos con la nueva instalación de nanofiltración**

Producto y mano de obra	Consumos Previstos con la nueva instalación de NF		
	Diario	Semanal	Anual
Agua de red (m <sup>3</sup> )	4.4	22	1147
Detergente (m <sup>3</sup> )	0.18	0.9	46.8
Vertido (m <sup>3</sup> )	5	22.5	1170
CO <sub>2</sub> neutralización (kg)	115	575	29 900
Consumo eléctrico NF (kW·h)	44.2	221	11 500
Calefacción (t vapor)	0.61	3.05	159
Mano de obra (h)	4	20	1040

Se ha considerado un ahorro en detergente del 50 % (a pesar de que en la experimentación se han logrado tasas de recuperación del detergente superiores al 75%). De esta forma, se pretende realizar una evaluación económica por defecto, con el ánimo de compensar pequeñas pérdidas de detergente por dilución con agua. Se recuerda que a pesar de que el detergente sale de la CIP con una conductividad superior a 20 mS/cm; en los retornos se suele encontrar por debajo de 17 mS/cm debido a la dilución con los

empujes realizados con agua y también al hecho de contener mayor concentración de sólidos lácteos disueltos.

De esta forma, también se evitan errores ya que, como se verá en el apartado 3.18.3, el elevado coste del detergente Deptal EVP tiene una incidencia muy fuerte sobre los resultados de la evaluación económica. Este elevado coste del detergente es la principal razón por la que su ahorro resultaría ventajoso (mucho más que las disoluciones alcalinas clásicas formuladas a base de sosa).

### 3.18.3. Estudio de costes

Con el fin de poder aplicar el modelo del valor actual neto, en primer lugar se debe efectuar un desglose de todos aquellos costes iniciales del proyecto así como de los flujos de caja que va a acarrear la puesta en operación de la planta de NF.

Teniendo como base la ecuación 57, se va a desarrollar cada uno de los elementos descritos en ella.

#### ➤ Desembolso inicial ( $A_i$ ) (€):

Dentro de este apartado se incluirán todos aquellos costes de inmovilizado derivados del diseño de la planta de NF:

**Tabla LIX. Coste de los elementos de inmovilizado**

<b>Elementos de inmovilizado</b>	<b>Coste Unitario (€)</b>	<b>Nº de unidades</b>	<b>Coste (€)</b>
Membranas	3425	3	10 275
Tanque (30 m <sup>3</sup> )	33 000	1	33 000
Agitador	1735	1	1735
Portabolsas y accesorios	953	2	1906
Portacartuchos y accesorios	1713	10	17 130
Bolsas	3.76	2	7.52
Cartuchos	35.55	10	356
Cambiador de calor	1340	1	1340
Bomba I	1300	1	1300

Bomba II	1400	1	1400
Carcasa de membrana	1100	1	1100
Tubería (m)	22	3	66
Uniones en T	26.05	2	52.1
Codos	12.6	11	138.6
Válvulas	200	6	1200
Elementos de control e instrumentación	8000	1	8000

De acuerdo con los valores indicados en la Tabla LIX, la inversión inicial asciende a la cantidad de **79 000 €**.

Como se puede apreciar en la Tabla LIX, se han considerado dos líneas de filtros en lugar de sólo una como había sido propuesta en el apartado 3.17.6. De esta forma, se aumenta ligeramente el coste de inversión, pero se introduce un elemento de seguridad adicional en el funcionamiento de la instalación.

➤ Número de períodos anuales (t):

Dentro del proyecto de inversión el período de vida útil estimado de los elementos de inmovilizado no posee un carácter homogéneo, oscilando entre los valores indicados en la Tabla LX:

**Tabla LX. Tiempo de amortización de los elementos de inmovilizado**

<b>Elementos de inmovilizado</b>	<b>t vida (años)</b>
Membrana	3
Tanque	30
Agitador	12
Portabolsa y accesorios	30
Portacartuchos y accesorios	30
Bolsa	0.3 (91 días)
Cartuchos	0.05 (18 días)

---

Cambiador de calor	10
Bomba I	6
Bomba II	6
Carcasa de membrana	20
Tuberías	20
Uniones en T	20
Codos	20
Válvulas	10
Elementos de control e instrumentación	15

---

Se va a considerar como horizonte temporal del proyecto un plazo de 3 años. Se selecciona este período atendiendo a que la vida útil estimada de la membrana se sitúa en, aproximadamente, 3.5 años, según estimaciones del fabricante para esta aplicación concreta. Considerando 3 períodos anuales se analiza la inversión en términos más restrictivos (sustitución de las membranas con mayor frecuencia, generando ello un mayor coste). Esta duración de la membrana no es excesiva teniendo en cuenta que en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha asegurado al menos una vida de la misma de 2000 horas, lo cual equivale a un año (suponiendo que trabaja 6.5 horas diarias durante 300 días al año).

Como se observa en la Tabla LX, hay elementos de inmovilizado que tienen un período de vida útil superior al horizonte temporal seleccionado. A estos elementos, a pesar de tener un valor, no se les va a dar ningún valor residual para situarse en una escena aún más restrictiva frente a la decisión de no acometer la inversión. Asimismo, esto implica tener margen en caso de que la vida de las membranas sea finalmente inferior a tres años.

En la cara opuesta se sitúan dos elementos de inmovilizado que poseen una vida útil inferior al horizonte temporal seleccionado (bolsa y cartuchos de filtración). Estos elementos serán introducidos en la valoración económica como flujos de caja negativos (pagos). No se considera la primera unidad de cada elemento, la cual se encuentra ya incluida dentro del desembolso inicial.

A estos elementos de inmovilizado (bolsa y filtros de cartucho), se les ha asignado una vida útil muy inferior a la que se ha obtenido de la experimentación, por lo que también para este caso la evaluación económica está siendo llevada a cabo de forma restringida. Resumiendo y de acuerdo a lo expuesto, cada línea constará, entonces, de 5 filtros de cartucho y dos filtros bolsa, los cuales se estima que habrá que reponer cada 15 días y 3 meses, respectivamente. Esto hace un total de:

➤ Flujos de caja asociados al tiempo (t) ( $Q_t$ ):

Eligiendo como criterio de tiempo un período anual, el número de sustituciones en bolsas y cartuchos que van a tener lugar el primer año será de 6 bolsas y 230 cartuchos, ya que se ha incluido como desembolso inicial la primera instalación de los mismos, en tanto que en los años siguientes serán de 8 bolsas (2 bolsas cada 3 meses) y 240 cartuchos (dos de cada tipo cada 15 días). Por tanto, el gasto en filtros el primer año será de **8200 €**, y en los 2 años restantes para completar el horizonte temporal, de **8600 €**. Para simplificar, se considera que también para el primer año el gasto en filtros es de **8600 €**.

El coste de vertido se ha estimado a partir del canon de vertido medio de la factoría de CAPSA en Granda (Siero, Asturias) durante el año 2005 (0.53 €/m<sup>3</sup>). No obstante, hay que tener en cuenta que, en la práctica, el coste de vertido de la disolución agotada de Deptal EVP es superior a 1 €/m<sup>3</sup>, pudiendo, incluso, superar los 3 €/m<sup>3</sup>.

Se describen dos posibles casos, en función de la tasa de recuperación del detergente:

**CASO I: Tasa de recuperación de detergente: 50 %****Tabla LXI. Diferencias de consumo con y sin nanofiltración. Tasa de recuperación: 50 %**

Concepto	Diferencias de consumo y coste con y sin NF				
	Nº uds. diarias	Coste Unitario (€)	Ahorro diario (€)	Ahorro Semanal (€)	Ahorro Anual (€)
Agua de red (m <sup>3</sup> )	13.2	0.22	2.9	14.5	755
Detergente (m <sup>3</sup> )	0.18	912	164	820	42 680
Vertido (m <sup>3</sup> )	13	0.53	6.9	34	1790
CO <sub>2</sub> neutralización (kg)	115	0.15	17	86	4480
Electricidad (kW·h)	-44.2	0.015	-0.66	-3.32	-172
Mano de obra (h)	- 4	17	- 68	- 340	- 17 680
Filtros tipo bolsa (€)	- 0.03	3.76	- 0.11	- 0.56	- 29
Filtros tipo cartucho (€)	- 0.92	35.55	- 33	- 164	- 8500
Vapor (t)	0.74	15	11	56	2890
<b>Ahorro total</b>			<b>100</b>	<b>500</b>	<b>26 000</b>

Esto supone un **retorno de la inversión de 3.0 años**. Durante un año, las membranas han trabajado 6.5 horas al día, 5 días a la semana y 52 semanas al año, lo cual supone un total de 1700 horas anuales. Esto supone que durante los tres años necesarios para recuperar la inversión las membranas habrán trabajado durante 5100 horas. En la experimentación llevada a cabo se ha asegurado una duración mínima de las membranas de 2000 horas.

En el caso en que no se incluyese la mano de obra en la evaluación económica, sería posible, incluso, rentabilizar la inversión en 1.8 años.

Se procede ahora a calcular el VAN de la inversión (ecuación 57). A tal efecto, se van a considerar varias premisas:

✓ **Coste de capital (k):**

Por coste de capital se entiende el coste de financiación (%) que utiliza la empresa. Los costes de estos fondos pueden ser explícitos, por ejemplo: el crédito de un banco, o implícitos, por ejemplo: acciones. El coste de capital se calcula, pues, como la media ponderada del coste de las diferentes fuentes de fondos



utilizadas siendo las ponderaciones la proporción que representa cada una de las fuentes de fondos con respecto al total. Si se tiene en cuenta la estructura actual del mercado de tipo de interés, se va a tomar como referencia un 5 % para analizar el proyecto.

✓ **Horizonte temporal del proyecto de inversión (n):**

Tal y como ya se ha indicado en este mismo apartado el período de vida útil del Proyecto será de 3 años:

Una vez habiendo establecidas estas premisas se procede al cálculo del VAN:

$$VAN_{50\%} = -79\,000 \text{ €} + \left[ \frac{26\,000 \text{ €}}{1.05} + \frac{26\,000 \text{ €}}{(1.05)^2} + \frac{26\,000 \text{ €}}{(1.05)^3} \right] = -7\,600 \text{ €} \quad [63]$$

Como se observa en la ecuación 63, el valor del VAN resulta negativo. No obstante, hay que mencionar que se trata de un escenario muy restrictivo donde se ha buscado rentabilizar la inversión en sólo tres años, habiendo incluido elementos de inmovilizado con un horizonte temporal mucho más amplio. De hecho, simplemente con haber ampliado el horizonte temporal a 3.5 años el VAN ya saldría positivo.

En el caso de que no se considerase la mano de obra, el resultado sería igual a:

$$VAN_{50\%} (\text{sin mano de obra}) = -79\,000 \text{ €} + \left[ \frac{43\,680 \text{ €}}{1.05} + \frac{43\,680 \text{ €}}{(1.05)^2} + \frac{43\,680 \text{ €}}{(1.05)^3} \right] = 40\,000 \text{ €} \quad [64]$$

La ecuación 64 muestra un valor del VAN positivo al cabo sólo de tres años.

**CASO II: Tasa de recuperación de detergente: 75 %**

En este caso se modifica con respecto al anterior sólo el consumo de detergente y el consumo de CO<sub>2</sub> necesario para neutralizarlo. Los flujos de caja se resumen en la Tabla LXII:

**Tabla LXII. Diferencias de consumo con y sin nanofiltración. Tasa de recuperación: 75 %**

Concepto	Diferencias de consumo y costes con y sin NF				
	Nº uds. diarias	Coste Unitario (€)	Ahorro diario (€)	Ahorro Semanal (€)	Ahorro Anual (€)
Agua de red (m <sup>3</sup> )	13.2	0.22	2.9	14.5	755
Detergente (m <sup>3</sup> )	0.27	912	246	1230	64 000
Vertido (m <sup>3</sup> )	13	0.53	6.9	34	1790
CO <sub>2</sub> neutralización (kg)	170	0.15	26	130	6630
Electricidad (kW·h)	-44.2	0.015	-0.66	-3.32	-172
Mano de obra (h)	- 4	17	- 68	- 340	- 17 680
Filtros tipo bolsa	- 0.03	3.76	- 0.11	- 0.56	- 29
Filtros tipo cartucho	- 0.92	35.55	- 33	- 164	- 8500
Vapor (t)	0.74	15	11	56	2890
<b>Ahorro total</b>			<b>190</b>	<b>955</b>	<b>49 700</b>

Esto supone un **retorno de la inversión de 1.5 años**. Al igual que en el caso anterior se ha considerado que, durante un año, las membranas han trabajado 6.5 horas al día, 5 días a la semana y 52 semanas al año.

En el caso de que no se incluyese la mano de obra en la evaluación económica, sería, incluso, posible rentabilizar la inversión en poco más de un año.

Si se procede al cálculo del VAN de manera similar al caso anterior, se obtiene:

$$VAN_{75\%} = -79\,000 \text{ €} + \left[ \frac{49\,700 \text{ €}}{1.05} + \frac{49\,700 \text{ €}}{(1.05)^2} + \frac{49\,700 \text{ €}}{(1.05)^3} \right] = 56\,300 \text{ €} \quad [65]$$

Es decir, el resultado es muy positivo. En caso que no se incluyese la mano de obra, el resultado sería incluso más favorable:

$$VAN_{75\%}(\text{sin mano de obra}) = -79\,000 \text{ €} + \left[ \frac{67\,380 \text{ €}}{1.05} + \frac{67\,380 \text{ €}}{(1.05)^2} + \frac{67\,380 \text{ €}}{(1.05)^3} \right] = 100\,000 \text{ €} \quad [66]$$

Como cabría esperar, este es el caso más favorable de todos los presentados.

#### 3.18.4. Resumen y conclusiones

Como se aprecia en las tablas LXII y LXI, el elevado coste de detergente hace viable la instalación de nanofiltración para recuperar el mismo. De todas formas, la instalación tiene un considerable coste de mano de obra y, en menor medida, de filtros.

Las conclusiones más destacadas son las siguientes:

- a) El coste de la inversión ascendería a 79 000 €
- b) Se han considerado dos escenarios:
  - a. Tasa de recuperación del detergente: 50 %
    - Ahorro anual: 26 000 €
    - Retorno de la inversión: 3.0 años (1.8 años si no se considera la mano de obra)
  - b. Tasa de recuperación del detergente: 75 %
    - Ahorro anual: 49 700 €
    - Retorno de la inversión: 1.5 años (1 año si se considera la mano de obra)

Se recuerda que en la planta piloto de NF se han obtenido recuperaciones de detergente usado cercanas al 80 %. Sin embargo, es cierto que al detergente recuperado (o permeado) hay que añadirle algo de detergente para compensar la pérdida de concentración que hay en los retornos, lo cual hace descender la recuperación hasta aproximadamente un 75%.

En el análisis económico realizado se ha incluido un escenario pesimista en el que la recuperación no supera el 50 %. En las limpiezas efectuadas en las envasadoras de yogur se han obtenido recuperaciones de este orden aunque, en este caso, se debe probablemente a los volúmenes muertos de la envasadora y de la planta piloto de nanofiltración.



## **4. CONCLUSIONES GENERALES**



#### **4.1. Caracterización del detergente Deptal EVP**

A partir de la caracterización del detergente utilizado se han extraído las siguientes conclusiones:

- Está formulado en función de una base alcalina de sosa y de potasa.
- Su tensión superficial se ve disminuida al aumentar la temperatura, lo cual supone una ventaja en términos de eficacia de limpieza.

#### **4.2. Caracterización de la materia prima**

A partir de los análisis realizados a la corriente alimentada a la planta piloto de nanofiltración, proveniente de la CIP de yogur citada se extraen las siguientes conclusiones:

- Esta corriente conserva sus propiedades alcalinas y corrosivas
- La presencia de sólidos lácteos en dicha corriente no es suficientemente representativa como para afrontar su revalorización.

#### **4.3. Selección de la alternativa**

Se ha escogido una membrana espiral de nanofiltración (MPS-34, Koch, EE.UU.) especialmente diseñada para soportar condiciones extremas de pH ( $> 12$ ) y temperatura (hasta  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con un umbral de corte molecular de 300 Da.

Con esta membrana se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a rechazo de contaminantes se refiere (valores de dureza en el permeado inferiores a  $4\text{ mg Ca/L}$  y rechazos de proteínas y materia grasa superiores al  $60\%$  y al  $80\%$  respectivamente). Asimismo, su configuración espiral permite una mayor relación superficie/volumen y, por tanto, una instalación más compacta.

Igualmente, presenta una mejor relación precio/área que la membrana cerámica a la cual se realizó también la caracterización.



#### **4.4. Densidad de flujo de permeado**

Se observó una gran estabilidad de la técnica, la cual es capaz de soportar elevadas concentraciones de sustancias contaminantes sin variar la densidad de flujo de permeado a través de la membrana. Además, en las ocasiones en que un descenso de  $J$  fue observado, la recuperación de la densidad de flujo de permeado fue rápida una vez que cambiaron nuevamente las condiciones de alimentación. Esto supone una ventaja en términos de limpieza ya que es posible minimizarlas y, en caso de necesitarse, es suficiente con un simple aclarado con agua. No obstante, es necesaria una filtración previa con objeto de eliminar la mayor parte de la materia en suspensión y evitar así la colmatación de la membrana.

En concreto, esta estabilidad de la densidad de flujo de permeado se comprobó con disoluciones sintéticas de diversas composiciones y DQO, habiéndose observado tan sólo caídas importantes de la densidad de flujo para concentraciones elevadas de caseína y nata y en menor grado para el caso de disoluciones enriquecidas en lactosa o en proteínas séricas. No obstante, en todos los casos esas concentraciones ensayadas fueron muy superiores a las detectadas normalmente en las disoluciones reales provenientes de la CIP de yogur.

#### **4.5. Calidad del permeado obtenido**

Las características físico-químicas del permeado obtenido con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) se resumen en los siguientes puntos:

- El pH y la conductividad son similares a los de la alimentación a la planta de nanofiltración.
- La dureza del mismo es reducida (inferior a 4 mg Ca/L), independientemente del valor presentado por la alimentación.
- La DQO del permeado se situó entre 1500 y 2500 mg O<sub>2</sub>/L, siendo posible correlacionar la DQO con la concentración del detergente. Esto implica la recuperación de moléculas del detergente en el permeado.
- La medida de la tensión superficial del permeado indicó valores ligeramente menores a los de la alimentación y del detergente Deptal EVP

a la misma concentración. Esto implica un mayor poder de limpieza. El que presente menor tensión superficial que el detergente Deptal EVP nuevo a la misma concentración puede ser debido a la presencia de pequeñas moléculas de péptidos que hayan sido capaces de atravesar la membrana. Estos péptidos tienen propiedades tensioactivas reduciendo, así, la tensión superficial del detergente.

- El transporte de pequeñas moléculas de tensioactivos a través de la membrana fue confirmado por los análisis con RMN realizados al permeado, a la alimentación y al detergente Deptal EVP nuevo, al 2%.
- Del análisis de la relación polar/apolar del permeado, de la alimentación y del detergente Deptal EVP no usado se desprende que la capacidad de limpieza del permeado, en lo que se refiere a moléculas hidrofílicas, es mucho más elevada, aunque esta recuperación se hace a costa de perder eficacia de limpieza en moléculas hidrofóbicas, como pueden ser grandes moléculas de materia grasa sin grupos cargados eléctricamente. No obstante, también se ha comprobado que disoluciones contaminadas con proteínas aumentan la hidrofobicidad de las mismas.
- La pérdida parcial de parte de los componentes del detergente Deptal EVP original también se ha comprobado mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La misma técnica permitió también verificar que el rechazo de sólidos lácteos por la membrana no es total.
- Los ensayos de limpieza realizados en una planta piloto de UHT y en una envasadora de yogur dieron resultados muy satisfactorios, como se comprobó con los métodos de análisis estándar (Conteo de colonias en placa y bioluminiscencia).

#### **4.6. Autopsia de la membrana de nanofiltración**

De la autopsia realizada a la membrana de NF se extraen las siguientes conclusiones:

- Se produce una concentración de sales inorgánicas del lado del concentrado que provoca la aparición de precipitados con un tamaño

superior a los filtros de pre-tratamiento. Estos precipitados eran de muy diversa índole: sales de calcio, restos de sílice, trazas de metales,...

- No se han encontrado sobre la superficie de la misma moléculas que pudiesen proceder del detergente, es decir, tensioactivos, complejantes, etc., lo cual fue comprobado mediante análisis con SEM-EDS.

#### **4.7. *Diseño y evaluación económica***

Del diseño descrito se obtiene que es posible realizar el tratamiento del caudal propuesto (18 m<sup>3</sup>/día) en un tiempo de operación de 6.5 horas diarias con tan sólo tres membranas espirales, las cuales se ha propuesto que se dispongan en serie. El hecho de que sean capaces de tratar el caudal de 18 m<sup>3</sup>/día en menos de 24 horas, da margen a la instalación para un posible aumento de la capacidad, quedando ésta sobredimensionada.

En la evaluación económica se ha considerado el ahorro en detergente, agua, vapor y en costes de neutralización. Asimismo, se han incorporado los costes de bombeo, sustitución de filtros y costes de personal.

El mayor ahorro obtenido fue consecuencia directa del elevado coste del detergente. Y, por otro lado, los mayores costes de operación en los que se incurre, están relacionados con la sustitución de filtros y de membranas, y, principalmente, con el coste de la mano de obra. No obstante, el coste de la mano de obra se podría haber despreciado debido al elevado grado de automatismo de estas plantas.

Los retornos de inversión obtenidos han sido muy positivos con un tiempo de recuperación de la inversión inferior a tres años, habiéndose considerado un escenario pesimista en el análisis de costes.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**



- **Adamson**, A.W., “The Physical Chemistry of Surfaces”, 5<sup>th</sup> ed. *Oxford University Press*, 1995
- **AINIA**, Instituto Tecnológico Agroalimentario “Guía MTDs sector lácteo”. Marzo, (2005).
- **Anderegg** G. *et al.*, *Helv. Chim. Acta* , 72 , 113 (1954)
- **Andrés**, L.J., Álvarez, R., Coca, J., “Dairy processing waste waters treatment using membranes”, International Dairy Congress, Montreal, 7-12 Octubre (1990)
- **Aptel**, P., “Les membranes et le traitement des eaux“, Reunión sobre L'eau et les techniques membranaires, París, 4-5 Abril (2000).
- **AOAC**, “Official Methods of Analysis of AOAC International”, 16<sup>th</sup> ed. (1997).
- **Aptel**, P., “Les membranes et le traitement des eaux“, Reunión sobre L'eau et les techniques membranaires, París, 4-5 Abril (2000).
- **Balanec**, B.; Gésan-Guiziou, G.; Chaufer, B.; Rabiller-Baudry, M.; Daufin, G. “Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration”. *Desalination*, 2002, vol. 147, p.89-94
- **Baksaran**, K; Palmowsky, L.M.; Watson, B.M. “Wastewater reuse and treatment options for the dairy industry”. *Water Science and Technology. Water Supply*, (2003), vol. 3, nº 3, p.85-91.
- **Bégoïn**, L. “Analyse de modules spirales industriels d'ultrafiltration de fluides laitiers. Physico-chimie du nettoyage de membranes en polyéthersulfone d'ultrafiltration de lait écrémé”, *Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, Rennes* (2004)
- **Biotrace** Ltd. “How Aqua-Trace® water hygiene test can be used in the Dairy Industry”. *Application Note. Issue Ref. MLM 147* (2001)

- **Bradford**, M. “A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding”, *Anal. Biochem.* 72:248-254 (1976)
- **Castillo**, S., “Técnicas de tratamiento de aguas residuales en las industrias lácteas: tratamiento de lactosuero”, *Gestión de la energía y del agua en la industria alimentaria*, 501 – 509, Casp A. y López, A. (Eds.), Pamplona (1996).
- **Costa Novella**, E. “Ingeniería Química 3. Flujo de Fluidos” Alambra, Madrid (1983).
- **Cheryan**, M. “Ultrafiltration and microfiltration handbook”. *Technomic Publishing Company, Lancaster*, EE.UU. (1998)
- **Condat-Ouillon**, C. “Étude du comportement des constituents laitiers en milieu fortement sodique et leurs interactions en filtration sur membrane: application à la régénération par filtration tangentielle des solutions alcalines de NEP de l’Industrie Laitière”. *PhD Thesis. Institut National Polytechnique de Toulouse*. Francia (1995)
- **Daufin**, G., et al., “Traitement et recyclage des effluents de l’ industrie laitière en Les separations à membrane dans les procédés de l’ industrie alimentaire“, *Tech. Doc.*, Lavoisier, París (1998).
- **Dresch**, M.; Daufin, G.; Chaufer, B. “Integrated membrane regeneration process for dairy CIP”. *Separation and Purification Technology*, Vol 22-23, N° 1-3, p. 181-191 (2001).
- **Dresch**, M.; Daufin, G.; Chaufer, B. “Membrane processes for the recovery of dairy cleaning-in-place solutions”. *Lait*, vol 79, p. 245-259 (1999)
- **Dresch**, M.; Ph D Thesis, “Membrane processes for the recovery of dairy cleaning-in-place solutions”, *National High School of Agriculture of Rennes*, (1998)

- **Espigares**, M., et al., “Aguas residuales y efluentes depurados de una industria láctea. Evolución de su calidad durante el tratamiento biológico terciario en planta piloto”, *Tecnología del agua*, 162, 47-52 (1997).
- **Forstmeier**, M.; Goers, B.; Wozny, G. “Product recovery and reduction of wastewater disposal costs in a detergent production facility”. *Engineering in Life Sciences*, vol. 3, nº 4, p. 181-185 (2003).
- **Forstmeier**, M.; Goers, B.; Wozny, G. “UF/NF treatment of rinsing waters in liquid detergent production plant”. *Desalination*, vol 149, p. 175-177 (2002).
- **Gésan-Guiziu**, G.; Boyaval, E.; Daufin, G. “Nanofiltration for the recovery of caustic cleaning-in-place solutions: robustness towards large variations of composition”. *Desalination*, vol 149, p. 127-129 (2002).
- **Goers**, B.; Mey, J.; Wozny, G. “Optimized product and water recovery from batch production rinsing waters”. *Waste Management*, vol 20, p. 651-658 (2000).
- **Griffith**, C.J.; Davidson C.A.; Peters A.C.; Fielding L.M., “Towards a strategic cleaning assessment programme: hygiene monitoring and ATP luminometry, an options appraisal”, *Food Science and Technology Today* 11 (1) (1997).
- **Held**, A. “Técnica moderna de reciclado de líquidos de limpieza en la industria láctea y de bebidas”. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, p. 83-86 (1995).
- **Henck**, M.A. “Recycling of caustic cleaning solutions using cross-flow filtration in the dairy industry”, *Ph.D. thesis, University of Zurich, Switzerland*, (1993).
- **Hersant**, D., “Robustesse de la nanofiltration appliquée a la régénération des solutions alcalines de nettoyage en place; efficacité de nettoyage des solutions régénérées“, Memb. Stage IESIEL, Rennes (1999).



- **Herzka**, A. “Food Industry Wastes: Disposal and Recovery”. *Applied Science Publishers*, (1981).
- **Ho**, W.S; Sirkar, K.K., “Membrane Handbook”, *Van Nostrand Reinhold, New York* (1992).
- **Honer**, C., “Recovering used CIP chemicals”, *Dairy Field* 175 (2): 40 - 41 (1992)
- **IDF**, “Design and use of CIP systems in the dairy industry”, *Bull. Int. Dairy Fed.* 117, 1-76 (1979).
- **IDF**, “Environmental influence of chemicals used in the dairy industry which can enter dairy waste water”, *Bull. Int. Dairy Fed.* 288, 17-31 (1993).
- **IDF**, “Design and use of CIP systems in the dairy industry”, *Bull. Int. Dairy Fed.* 117, 1-76 (1979).
- **Jacob**, D., et al., “Integrated membrane cleaning-in-place process: prediction of operation mode, performance and sizing”, *Food Sim* ‘2000, Nantes (2000).
- **Jung**, C. “The recovery of washing caustic from CIP waste water”. *Eur. Dairy Mag.*, 5, 32-34 (1996).
- **Junta de Saneamiento del Principado de Asturias** “¿Cuánto vale 1 m3 de agua?”, *Consejería de Medio Ambiente, Principado de Asturias* (2001).
- **López – Mateos**, F., et al., “Depuración de aguas residuales de centrales lecheras”, *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 81-90, Julio-Agosto (1986).
- **Lundinand**, A.; Thore A. “Analytical information obtainable by evaluation of the time course of firefly bioluminescence in the assay of ATP”. *Anal. Biochem.* 66, 47–63 (1975).

- **Madrid V. A.**, “Curso de Industrias Lácteas”. *Mundi-Prensa Libros, S.A., 1ª ed.*, (1996).
- **McElroy, W.D.; Deluca, M.A.** “Firefly and bacterial luminescence: Basic science and applications”. *J. Applied Biochem.* 5, 197–209 (1983).
- **McMurry, J.** “Química Orgánica”. *Grupo Editorial Iberoamérica.* 3ª edición, (1994).
- **Merin, Uzi; Gésan-Guiziuo, Geneviève; Boyaval, Evelyne; Daufin, Georges,** “Cleaning-in-place in the dairy industry: criteria for reuse of caustic (NaOH) solutions”. *Lait* 82, 357-366 (2002).
- **Miller, G. L.,** *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*, *Anal. Chem.*, 31: 426- 428 (1972)
- **Navarro, M.** “Efluentes en industrias lácteas. Caracterización y tratamiento”. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, p. 137-141 (1999).
- **Nonet, S., Roth, P.,** “Application des procédés membranaires pour le traitement d’eau usée chargée en tensioactifs“, *Journées Internationales d’Étude*, 160-170, París (2000)
- **Normas FIL,** “Métodos oficiales de análisis”, *International Dairy Federation*, Bruselas, Bélgica.
- **Normas ISO,** “Métodos oficiales de análisis”, *International Organization for Standarization.*
- **Novalic, S.; Dabrowski, A.; Kulbe, K.D.** “Nanofiltration of Caustic and Acidic Cleaning Solutions with High COD”. *J.Food Eng.*, vol. 38, p. 125-132. (1998).
- **Pascual Anderson, M.,** “Técnicas para el análisis microbiológico de alimentos y bebidas”. *Ministerio de Sanidad y Consumo*, (1990).

- **Pereda, J.**, et al., “Depuración aerobia de un agua residual láctea. Efectos de la supresión de la aireación al inicio del proceso”, *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 107-111, Octubre (1996).
- **Pérez, A.**, Tavani, E., “Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis”, *Desalination*, 126, 219 – 226 (1999).
- **Perry, R.H.**; Green, D.W. “*Manual del Ingeniero Químico*”. 7ª ed. McGraw-Hill, (1997).
- **Räsänen, E.**; Nyström, M.; Sahlestein, J.; Tossavainen, O. “Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration”. *Desalination*, vol 149, p. 185-190 (2002).
- **Romme, A. J. D.**, “CIP: cleaning in place”, The Soc. of Dairy Technology, Cambridge Shire (1990).
- **Rushton, J. H.** "Mixing of Liquids in Chemical Processing," *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 12, 2931-2936 (1952).
- **Sola, A.** “Nanofiltración: Una alternativa de futuro para el reciclaje continuado y la minimización de vertidos”. *Química e Industria*, Enero, p. 22-24 (1997).
- **Schmitt T. M.**, “Analysis of Surfactants”. *Surfactant Science Series*; volume 40. New York (1992).
- **Trägårdh, G.**; Johansson, D. “Purification of alkaline cleaning solutions from the dairy industry using membrane separation technology”. *Desalination*, vol 119, p. 21-29 (1998).
- **U.S. Department of the Interior.** “Membrane element autopsy material”. *Water Technology Treatment Program Report* nº 17. Diciembre (1996).
- **Valiente, A.** “Problemas de flujo de fluidos”. 2ª edición. Limusa, (1998).

- **Van Oss**, C.J., “Forces interfaciales en milieux aqueux”, *Masson, Paris*, (1996)
- **Van Oss**, C.J.; Good, R.J.; Chaudury, M.K.; “Additive and non-additive surface tension components and the interpretation of contact angles”. *Langmuir*, 4, 884-891 (1988)
- **Vatai**, G.; Bekassy-Molnar, E.; Goers, B.; Magda, S.; Wozny, G. “CIP water treatment and reuse with membrane separation”. *Hungarian J. Ind. Chem.*, vol 28, nº 4, p. 305-310. (2000).
- **Vázquez**, E., Aranda, N., “Digestión anaerobia de aguas residuales de una industria láctea”, *Tecnología del Agua*, 102, 27-33, Octubre (1992).
- **Wendler**, B.; Goers, B.; Wozny, G. “Nanofiltration of solutions containing surfactants. Prediction of flux decline and modelling of mass transfer”. *Desalination*, vol 147, p. 217-221 (2002).

- **OTRAS FUENTES**

[www.endress.com](http://www.endress.com)

[www.grundfos.com](http://www.grundfos.com)

[www.kochmembrane.com](http://www.kochmembrane.com)

[www.presupuesta.com](http://www.presupuesta.com)

[www.sefiltra.com](http://www.sefiltra.com)

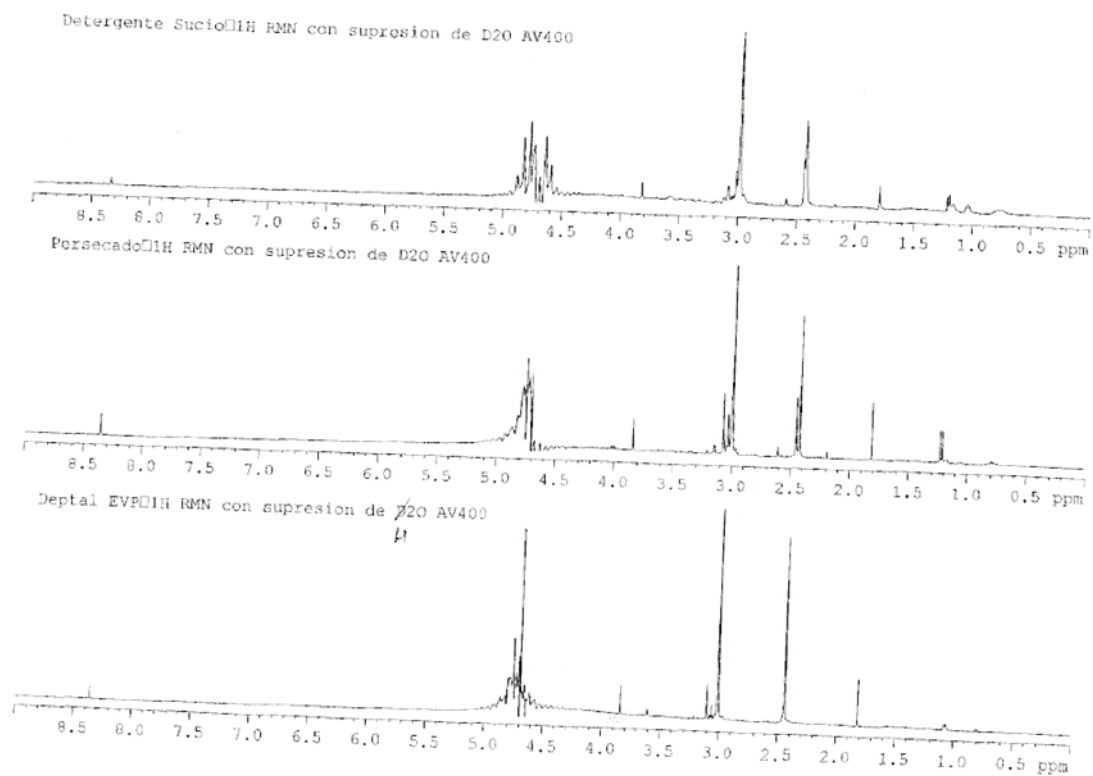
[www.vwr.com](http://www.vwr.com)



## **6. ANEXOS**



**Anexo I: Espectros de RMN.**



**Figura 117. Espectros RMN de la alimentación, del permeado de NF y del detergente Deptal EVP 2% m/V.**



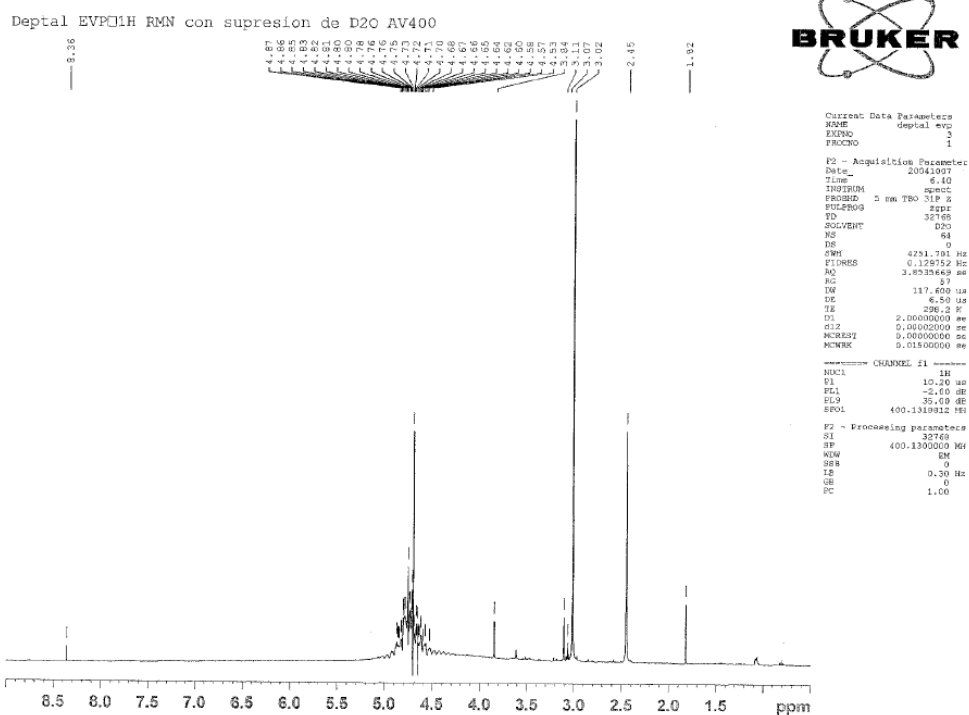


Figura 118. Espectro RMN del detergente Deftal EVP 2% m/V

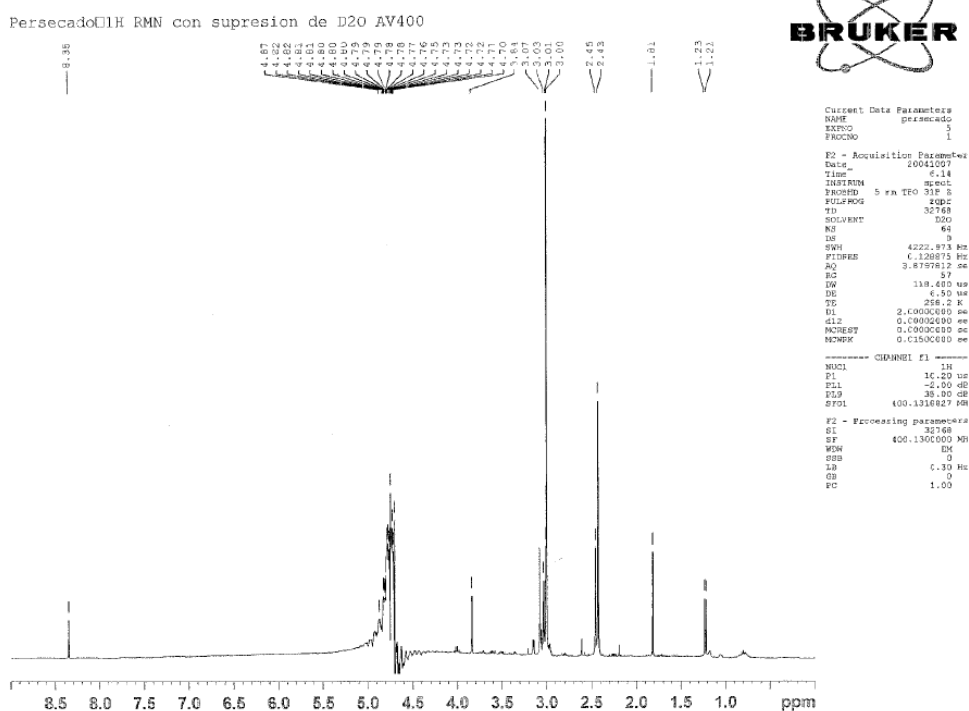


Figura 119 Espectro RMN del persegado de NF

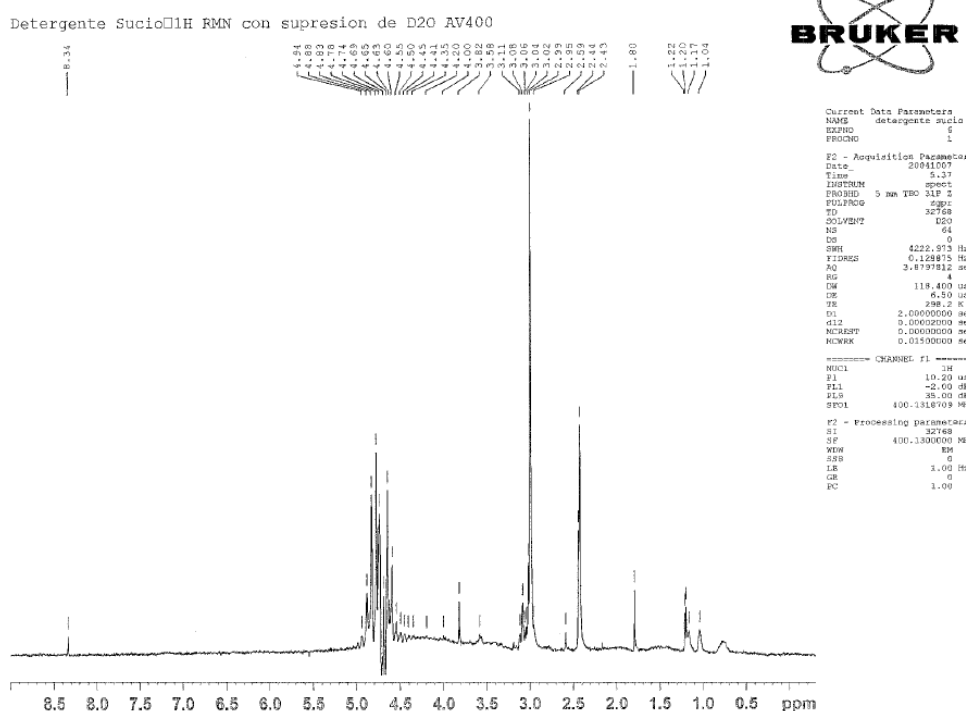


Figura 120. Espectro RMN de la alimentación

**Anexo II: Espectros de Infrarrojo.**

A todos los espectros mostrados en este apartado se les ha restado la contribución del agua al mismo:

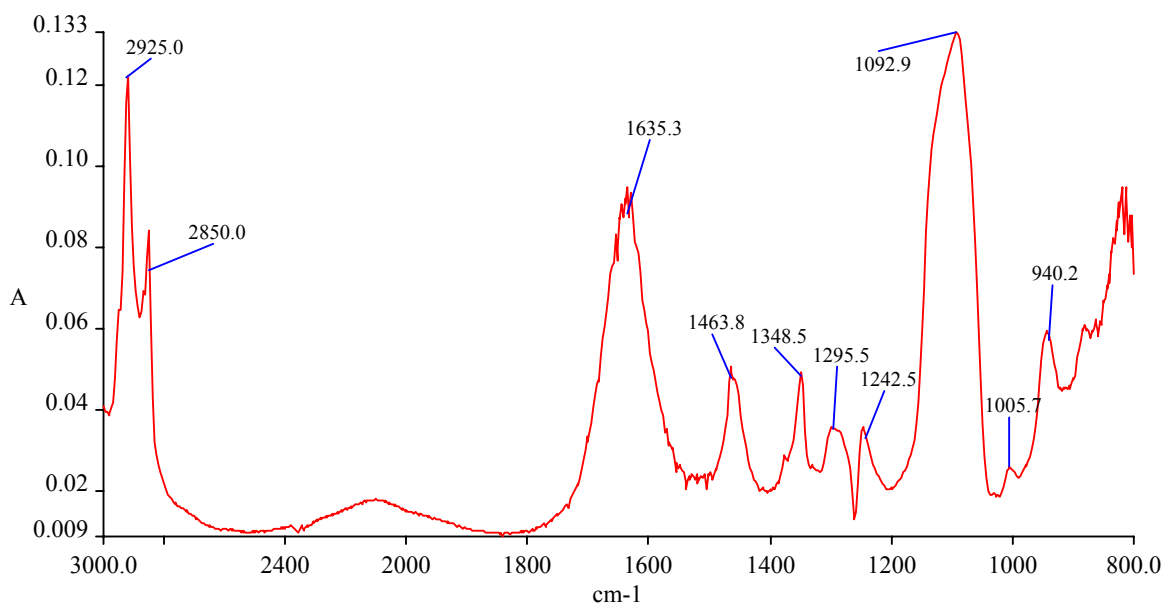
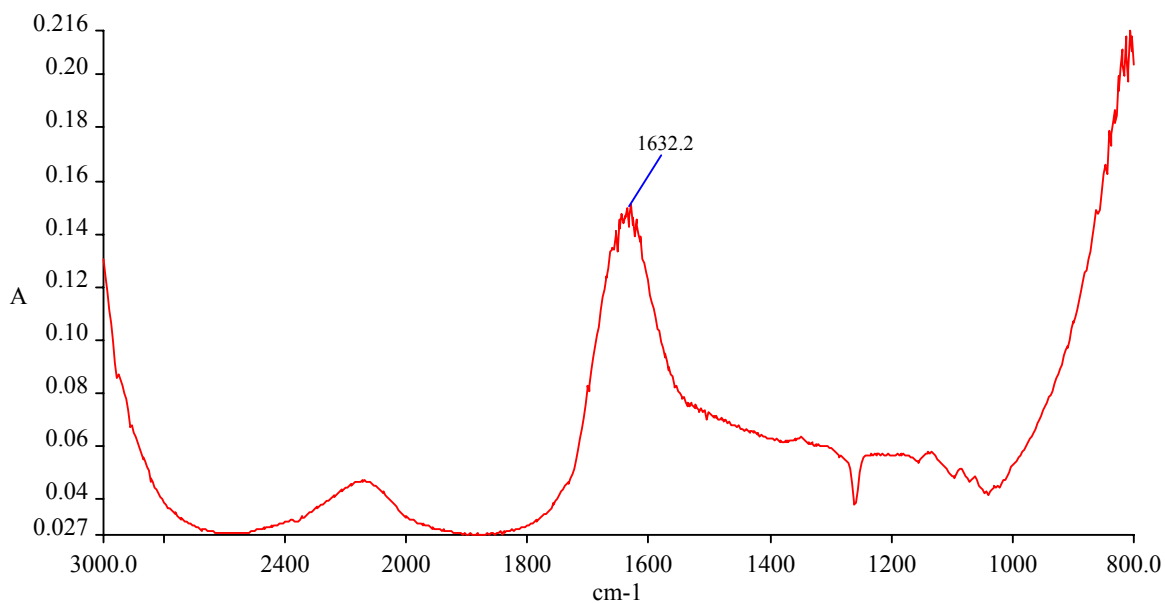
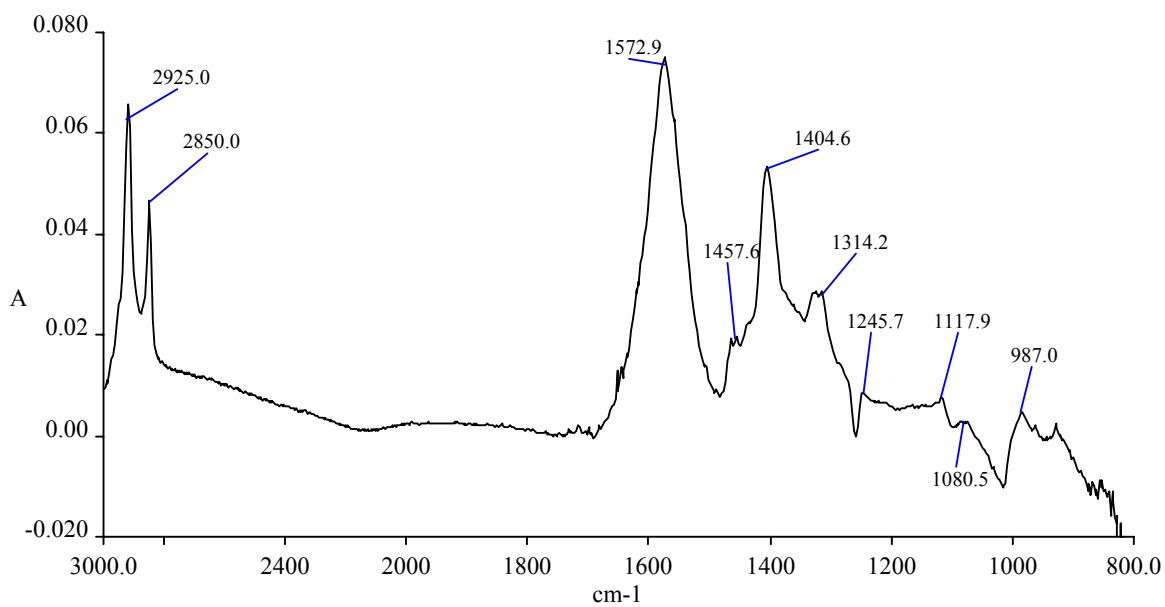


Figura 121. Espectro del detergente Ultraclean II (Koch, EE.UU.)



**Figura 122. Espectro del surfactante Tween 20,  $C_{58}H_{114}O_{26}$  (Acros Organics, Bélgica)**



**Figura 123. Espectro del concentrado de NF**

## **Anexo III: Ficha de Seguridad del detergente Deptal EVP**



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

### 1 IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA EMPRESA

Designación	<b>DEPTAL EVP</b>
Utilización del producto	
Sector y tipo de utilización	<b>INDUSTRIAS AGRO-ALIMENTARIAS ALCALINO FUERTEMENTE COMPLEJANTE PARA LA LIMPIEZA DE LOS EVAPORADORES</b>
Identificación de la empresa	
Fabricante	<b>HYPRED S.A. 55, Boulevard Jules Verger B.P 10180 35803 DINARD Cedex - FRANCE Tél : +33 (0)2 99 16 50 00 Fax : +33 (0)2 99 16 50 20 e-mail : hypred@hypred.fr</b>
Distribuidor	<b>HYPRED IBERICA SL Polig.Ind ARAZURI - ORCOYEN CALLE C, N° 32 31160 ORCOYEN (NAVARRA) Tel:(948) 324500 Fax : 948 32 40 26 NRS: 37.005991/NA N° HCM - 0017 e-mail : hypred@hyprediberica.com</b>
Teléfono de urgencia	<b>INSTITUTO NACIONAL DE TOXICOLOGIA Luis Cabrera, 9 28002 MADRID Tél : (91) 562 04 20</b>



DEPTAL EVP

Código: 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**2 COMPOSICIÓN / INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES**

**NATURALEZA QUÍMICA DEL PRODUCTO : ALCALINO FUERTEMENTE COMPLEJANTE**

**Sustancia(s) que contribuye(n) a los peligros :**

Hidróxido de sodio  $\geq 5\% + 2\% \leq$  Hidróxido de potasio  $< 5\%$

**Otra(s) sustancia(s) peligrosa(s) de acuerdo con la Directiva 1999/45/CE :**

$5\% \leq$  Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético  $< 15\%$

**Sustancia(s) / Número(s) de CASOS/ Número(s) EINECS :**

Hidróxido de sodio / 1310-73-2 / 215-185-5

Hidróxido de potasio / 1310-58-3 / 215-181-3

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético / 64-02-8 / 200-573-9

**Símbolo(s)- Frase(s) R :**

Hidróxido de sodio : C; R35;

Hidróxido de potasio : C; R22;R35;

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético : Xi; R36/38;

**3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS**

**El producto está considerado como una preparación peligrosa según la Directiva 1999/45/EC.**

**Símbolo(s) de peligro(s) :**

C : CORROSIVO

**Riesgos principales :**

Provoca quemaduras graves.

**Riesgos para el medio ambiente :**

Ningún efecto peligroso para el entorno cuando se respetan las precauciones de empleo.



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**4 PRIMEROS AUXILIOS**

**Contacto con la piel :**

Quitese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.  
Lavar inmediatamente y abundantemente con agua durante 15 minutos por lo menos.  
Consultar un dermatólogo.

**Contacto con los ojos :**

Aclarar inmediatamente y abundantemente con un ligero chorro de agua durante 15 minutos por lo menos manteniendo los párpados bien abiertos.  
Consultar inmediatamente un oftalmólogo incluso en ausencia de lesiones aparentes.

**Ingestión :**

Enjuagarse la boca.  
No hacer vomitar.  
Hospitalizar.

**Inhalación :**

Llevar al aire fresco.  
Abrir inmediatamente las vías respiratorias si es necesario y llamar inmediatamente a un médico.

**5 MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS**

**Riesgos particulares :**

Entre tanto en presencia de ciertos metales (aluminio, zinc) desprendimientos de hidrógeno inflamable y/o explosivo si se prende fuego  
DEPTAL EVP es ininflamable.

**Medios de extinción recomendados :**

Agentes compatibles con los otros productos implicados en el incendio.

**Medios de extinción que se deben evitar :**

Ninguna que sepamos.

**Medidas de protección :**

Portar un aparato respiratorio autónomo y una combinación de protección.



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

---

**6 MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL**

**Precauciones personales :**

Respetar las medidas de protección mencionadas a la sección 8.  
Respetar las medidas de protección mencionadas a la sección 5.

**Precauciones para la protección del medio ambiente :**

Intervención limitada al personal cualificado.  
No verter el producto directamente en el desagüe o en el entorno.  
Separar lo más rápidamente posible toda materia incompatible.

**Método(s) de limpieza :**

**Pequeño derrame :**

Lavar con una gran cantidad de agua.

**Gran derrame :**

Balizar, poner un dique por medio de un absorbente (arena, serrín) y bombear en una reserva de secorro.

**7 MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO**

**Manipulación :**

No mezclar con un producto ácido.  
Quítese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.  
Evitar las proyecciones que el transcurso de la utilización.

**Almacenamiento :**

Dejar preferentemente en el envase de origen.  
Mantener el envase cerrado.  
Almacenar en lugar limpio y seco.  
Mantener lejos de los productos sensibles a los alcalinos.

**Materiales de envase o de dosificación :**

Polietileno de alta densidad.



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**8 CONTROL DE LA EXPOSICIÓN / PROTECCIÓN PERSONAL**

**Valores límite de la exposición :**

D - Hidróxido de sodio (100%) - MAK : 2 mg/m<sup>3</sup> - IUCLID  
F - Hidróxido de sodio (100%) - VME : 2 mg/m<sup>3</sup> - INRS  
GB - Hidróxido de sodio (100%) - OES (15 min) : 2 mg/m<sup>3</sup> - Health and safety commission  
NL - Hidróxido de sodio (100%) - MAC (Ceiling value) : 2 mg/m<sup>3</sup> - IUCLID  
USA - Hidróxido de sodio (100%) - TLV-C : 2 mg/m<sup>3</sup> - ACGIH  
F - Hidróxido de potasio (100%) - VLE : 2 mg/m<sup>3</sup> - INRS  
GB - Hidróxido de potasio (100%) - OES (15 min) : 2 mg/m<sup>3</sup> - Health and safety commission  
NL - Hidróxido de potasio (100%) - MAC : 2 mg/m<sup>3</sup> - IUCLID  
USA - Hidróxido de potasio (100%) - TLV-C : 2 mg/m<sup>3</sup> - ACGIH

**Equipo de protección individual :**

**Protección de la manos :**

Llevar guantes de protección con resistencias química (tipo PVC).

**Protección de ojos / cara :**

Llevar gafas de protección.

**Protección de la piel y cuerpo :**

Llevar botas y una ropa de protección con resistencia química (tipo PVC).

**Medidas de higiene específicas :**

Ducha y fuente ocular en las proximidades de los lugares de trabajo.  
Después de cada uso, lavar sistemáticamente los equipos de protección individual.





DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**9 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**

**Estado físico** : Líquido ligeramenta turbio

**Color** : Amarillento

**Olor** : Inodoro

**Punto de congelación** : -10 °C

**Punto de inflamación** : No aplicable

**Solubilidad** : Soluble en agua

**pH puro** : No informado

**pH a 10 gr/l**: 12,7+/- 0,2

**Densidad** : 1,31+/- 0,01 g/cm<sup>3</sup>

**10 ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD**

**Reaccion(es) peligrosa(s)** :  
Reacción exotérmica con los ácidos.

**Condicion(es) que deben evitarse** :  
Ninguna que sepamos.

**Materia(s) que deben evitarse** :  
Metales ligeros y/o colorados.  
Acidos.

**Producto(s) de descomposición peligroso(s)** :  
En presencia de ciertos metales (aluminio, Zinc), desprendimiento de hidrógeno inflamable y/o explosivo si se prende fuego.

Estas indicaciones se facilitan para la preparación concentrada. La aplicación de la preparación en forma diluida debe efectuarse conforme a las indicaciones dadas por la ficha técnica y el asesor técnico.



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**11 INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA**

**Datos toxicológicos relativos a las sustancias peligrosas :**

**TOXICIDAD AGUDA**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : DL 50 - cutánea (conejo) : > 5000 mg/kg - FDS proveedor

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : DL 50 - oral (rata) : > 2000 mg/kg - FDS proveedor

Hidróxido de potasio (100%) : DL50-oral (rata) : 365 mg/kg - Ficha toxicológica INRS 35

Hidróxido de potasio (10%) : Irritación de la piel (conejo) : Corrosivo - IUCLID

Hidróxido de sodio (50%) : Irritación de la piel (hombre) : Corrosivo - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : Irritación del aparato respiratorio : Irritante para las vías respiratorias - FDS proveedor

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : Irritación de los ojos (conejo) : Irritante - FDS proveedor

Hidróxido de potasio (5%) : Irritación de los ojos (conejo) : Corrosivo - IUCLID

Hidróxido de sodio (50%) : Irritación de los ojos (conejo) : Lesiones oculares graves - FDS proveedor

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : Sensibilización : No sensibilizante - FDS proveedor

**TOXICIDAD CHRÓNICA**

Hidróxido de sodio (50%) : Inhalación (rata) : Corrosivo para las vías respiratorias - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : Vía oral (rata) : Corrosivo para el sistema gastrointestinal - FDS proveedor

**CANCEROGÉNESIS**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : No cáncer observado en los animales de laboratorio - FDS proveedor

**MUTAGÉNESIS**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : No mutagénico - FDS proveedor

**TOXICIDAD PARA LA REPRODUCCIÓN**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : No efecto sobre la reproducción - FDS proveedor



DEPTAL EVP  
Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**Conclusión :**

Al estudio de los resultados de toxicidad aguda de la o de las sustancias peligrosas y según la Directiva 1999/45/EC :  
DEPTAL EVP no está considerado como :  
- preparación nociva por contacto con la piel.  
- preparación nociva por ingestión  
- preparación nociva por inhalación, pero tiene propiedades corrosivas cuyos locales efectos están presentados más abajo.

**Efectos locales**

**Contacto con la piel :** Corrosivo : Provoca graves quemaduras.

**Contacto con los ojos :** Corrosivo : Provoca graves quemaduras.  
Riesgo de lesiones oculares graves si no son tratados inmediatamente.

**Ingestión :** Provoca quemaduras graves en la boca y tracto digestivo.

**Inhalación :** Los aerosoles pueden provocar una irritación de las vías respiratorias.

**12 INFORMACIONES ECOLÓGICAS**

**Datos ecotoxicológicos relativos a las sustancias peligrosas :**

**TOXICIDAD AGUDA**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : (bacterias) : >100 mg/l - FDS proveedor

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (100%) : EC 50 - 48h (daphnia) : > 100 mg/l - FDS proveedor

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : CL 50 - 96h (peces)(Leuciscus idus) : > 100 mg/l - FDS proveedor

Hidróxido de potasio (100%) : CL 50 - 96h (peces)(Gambusia affinis) : 80 mg/l - IUCLID

Hidróxido de sodio (50%) : : CL50/CE50/CI50 entre 10 y 100 mg/L para los organismos acuáticos más sensibles - FDS proveedor

**DEGRADABILIDAD**

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (100%) : Biodegradabilidad : No fácilmente biodegradable - FDS proveedor



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

### Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

Hidróxido de sodio (50%) : Biodegradabilidad (aerobia) : No aplicable - FDS proveedor  
 Hidróxido de sodio (50%) : Biodegradabilidad (anaerobia) : No aplicable - FDS proveedor

#### DEGRADABILIDAD ABIÓTICA

Hidróxido de sodio (50%) : agua : Ionización instantáneo ; Productos de degradación : sal - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : Suelo : Ionización/neutralización - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : Tiempo de media vida aire : 13 secondes Producto de degradación=carbonato de sodio - FDS proveedor

#### COMPORTAMIENTO EN EL MEDIO AMBIENTE

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : : La introducción de concentraciones debiles en estaciones de depuración biológicas no perturbe el ciclo de acción biológica de los barros activados - FDS proveedor

#### MOBILIDAD

Hidróxido de sodio (50%) : agua : Solubilidad y movilidad importantes - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : aire : Degradación instantánea - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : suelo/sedimentos : Solubilidad y movilidad importantes ;

Contaminación de la capa freática en caso de lluvia - FDS proveedor

#### BIOACCUMULACIÓN

Sal de sodio del ácido etileno diamina tetracético (40%) : : No bioacumulable puesto que FBC<100 y log Pow <3 - FDS proveedor

Hidróxido de potasio (50%) : : No bioacumulable - FDS proveedor

Hidróxido de sodio (50%) : : No bioacumulable - FDS proveedor

#### Conclusión :

Alestudiodelosresultadosdelaecotoxicidadagudadelao las sustancia(s) peligrosa(s) y según la Directiva 1999/45/EC :

DEPTAL EVP no está considerado como :

- preparación peligrosa con respecto al medio ambiente.

#### Otras indicaciones :

De acuerdo con las directivas conciernientes a la biodegradabilidad de los tensioactivos contenidos en los detergentes (Directiva 73/404 CEE,...., Directiva 86/94/CEE).



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**13 CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN**

**Tratamiento de los residuos :**

La eliminación debe ser efectuada de acuerdo con la legislación local, regional o nacional.

No tirar el producto directamente al desagüe o al entorno.

**Tratamiento de los envases :**

Aclarar el envase abundantemente con agua y tratar el efluente como los residuos.

Los acondicionamientos no pueden ser utilizados (excepto en caso de derogación y en conformidad con las reglamentaciones en vigor).

**14 INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE**

**TRANSPORTE TERRESTRE:**

*Rail/Ruta (RID/ADR)*

**Denominación de expedición :** LÍQUIDO ALCALINO CAUSTICO, NSA (Hidróxido de sodio + Hidróxido de potasio)

**Clase:** 8

**N° ONU :** 1719

**Grupo de embalaje :** II

**N° de identificación de peligro :** 80

**Etiqueta :** 8

**TRANSPORTE MARÍTIMO :**

*IMDG*

**Denominación de expedición :** LÍQUIDO ALCALINO CAUSTICO, NSA (Hidróxido de sodio + Hidróxido de potasio)

**Clase :** 8

**N° ONU :** 1719

**Grupo de embalaje :** II

**N° Ficha de seguridad :** 8-06

**Contaminante marino :**



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

**15 INFORMACIÓN REGLAMENTARIAS**

**El producto está considerado como una preparación peligrosa según la Directiva 1999/45/EC.**

**Simbolo(s) de peligro(s) :**

C : CORROSIVO

**Sustancia(s) que ha motivado la clasificación de la preparación :**

Hidróxido de sodio  $\geq 5\% + 2\% \leq$  Hidróxido de potasio  $< 5\%$

**Frase(s) R - Frase(s) S :**

R35 : Provoca quemaduras graves.

S26 : En caso de contacto con los ojos lávense inmediatamente y abundantemente con agua y acúda a un médico.

S36/37/39 : Úsense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara.

S45 : En caso de accidente o malestar, acúda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrele la etiqueta)

S50a : No mezclar con un producto ácido.

**16 OTRAS INFORMACIONES**

Esta ficha completa la nota técnica de aplicación, pero no la sustituye. Las informaciones que contiene están basadas en nuestros conocimientos sobre el producto en la fecha de puesta al día y están dadas de buena fe. El usuario debe prestar atención a los posibles riesgos en que podrían incurrir en caso de utilizar el producto en aplicaciones diferentes de las conocidas.

En ningún caso dispensa al usuario de conocer y aplicar el conjunto de textos que reglamentan su actividad. Tomará bajo su exclusiva responsabilidad las precauciones exigidas por el empleo que él haga del producto.

El conjunto de prescripciones reglamentarias citadas sólo tiene el objetivo de ayudar al destinatario a cumplir con las obligaciones que le incumben al utilizar un producto. Esta enumeración no debe considerarse exhaustiva. No exime al usuario de asegurarse de que cumple con otras obligaciones que le incumban diferentes a las ya citadas que rigen la posesión y utilización del producto y de las que sólo él será responsable.



DEPTAL EVP

Código : 0 234 2

**Ficha de datos de seguridad conforme a la Directiva 2001/58/CE**

VERSIÓN 2.0

FECHA DE ACTUALIZACIÓN : 11/12/02

FECHA DE IMPRESIÓN : 23/12/02

---

**Otras informaciones :**

**Lista de frases R visadas a los puntos 2 y 3 :**

R22: Nocivo por ingestión.  
R35: Provoca quemaduras graves.  
R36/38: Irritante para los ojos y la piel.

**Fuentes de los principales datos utilizados por el establecimiento de la fecha :**

ACGIH  
FDS proveedor  
Ficha toxicológica INRS 35  
Health and safety commission  
INRS  
IUCLID

**Histórico :**

Versión : 2.0  
Anula y sustituye la versión anterior 1.3  
Refundición de la ficha de datos de seguridad en conformidad con la Directiva 2001/58/EC.



**C: Corrosivo**

**DEPTAL EVP**

**2 – 2,5 %**

E: Contiene Hidróxido de sodio + Hidróxido de potasio

R35: Provoca quemaduras graves

S26: En caso de contacto con los ojos lávense inmediatamente y abundantemente con agua y acuda a un médico

S36/37/39: Úsense indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara

S45: En caso de accidente o malestar acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstresele la etiqueta)

S50a: No mezclar con un producto ácido



***Anexo IV: Resultados obtenidos con la membrana MPS-34 (Koch, EE.UU.) tras 2000 horas de operación***

***Anexo V: Resultados obtenidos con la membrana MPS-36 (Koch, EE.UU.) tras 50 horas de operación***

---

***Anexo VI: Resumen de publicaciones, comunicaciones orales y patentes***

- ✓ **Fernández, P.; Riera, F. A.; Álvarez, R.;** “Recuperación de agentes de limpieza utilizados en instalaciones CIP mediante técnicas con membranas”. Póster. *Congreso Nacional de Biotecnología*. Oviedo. Julio 2004.
- ✓ **Fernández, P.; Riera, F. A.; Álvarez, R.;** “Procedimiento para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza *in situ*”. Solicitud de Patente N°: P200502719”. *Oficina Española de patentes y marcas*. Fecha solicitud: 8-noviembre-2005.
- ✓ **Fernández, P.; Álvarez, S.; Álvarez, R.; Riera, F. A.;** “Recovery and reuse of detergents in the dairy industry by nanofiltration. A pilot experience”. Comunicación Oral. *6º Congreso Internacional de Química de la ANQUE*. 5-7 diciembre de 2006. Puerto de la Cruz (Tenerife.).
- ✓ **Fernández P.; Riera F. A.; Álvarez R.; Álvarez S.; Iglesias J. R.;** “Recovery of spent single-phase detergents used in dairy industry by nanofiltration”. *Chemosphere*. Pendiente de publicación.