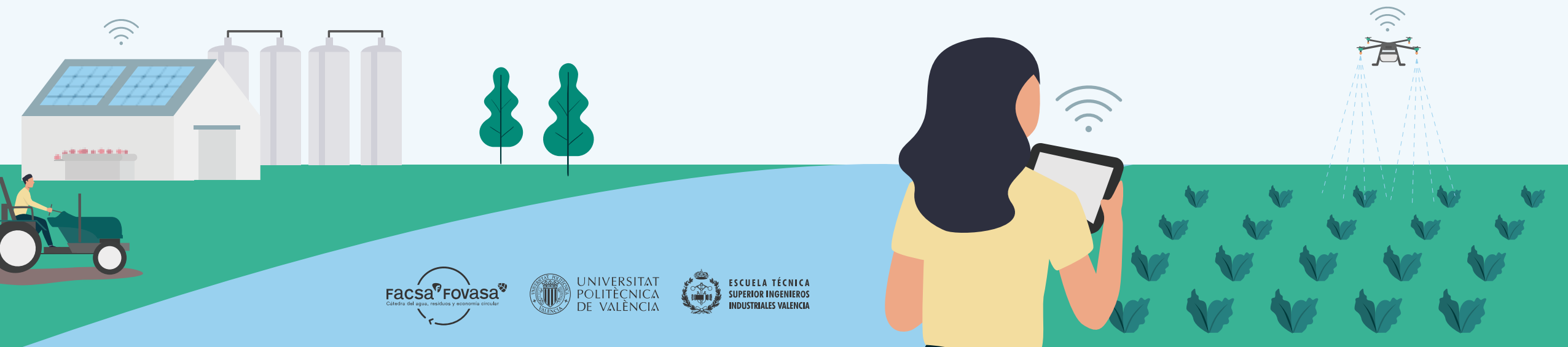


Separación y purificación de compuestos fenólicos a partir de residuos de las industrias derivadas de la aceituna

Silvia Álvarez Blanco

Instituto Universitario de Seguridad Industrial y Medio Ambiente (ISIRYM)



Equipo de investigación

- Silvia Álvarez Blanco
- Amparo Bes Piá
- Carlos Carbonell Alcaina
- Magdalena Soledad Cifuentes Cabezas
- Jose Antonio Mendoza Roca
- Carmen Sánchez Arévalo
- M^a Cinta Vincent Vela



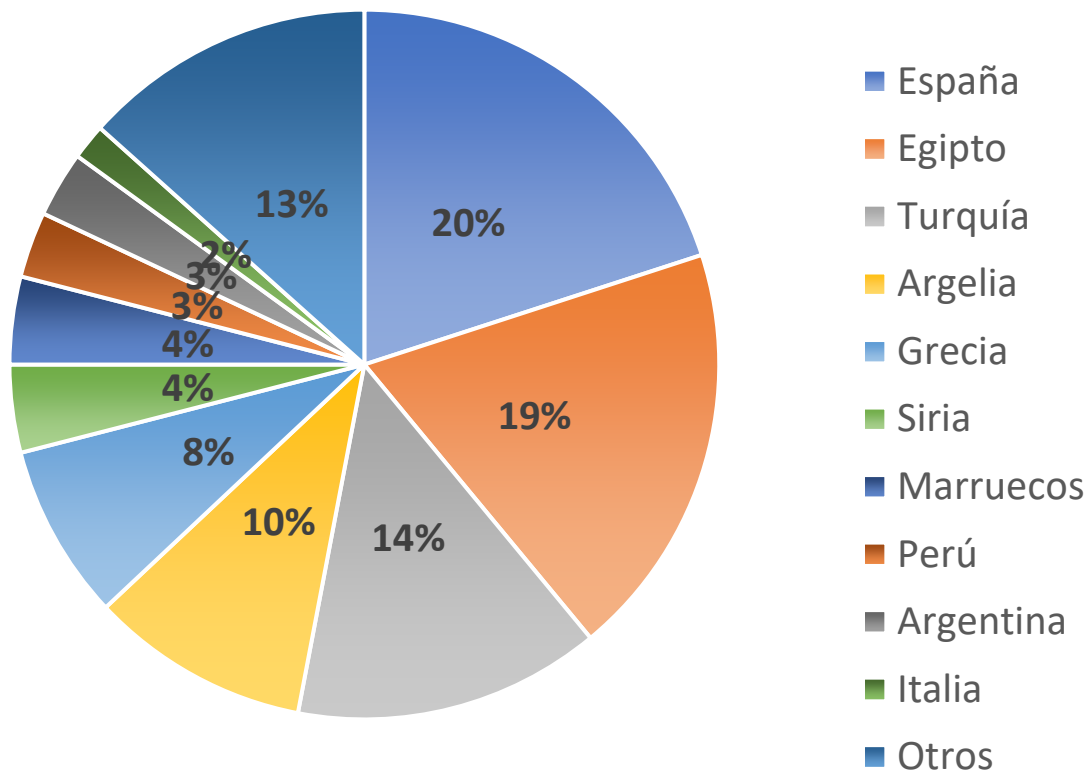
Introducción

- **Industrias derivadas de la aceituna:**
 - **Producción de aceitunas de mesa**
 - **Producción de aceite de oliva virgen**



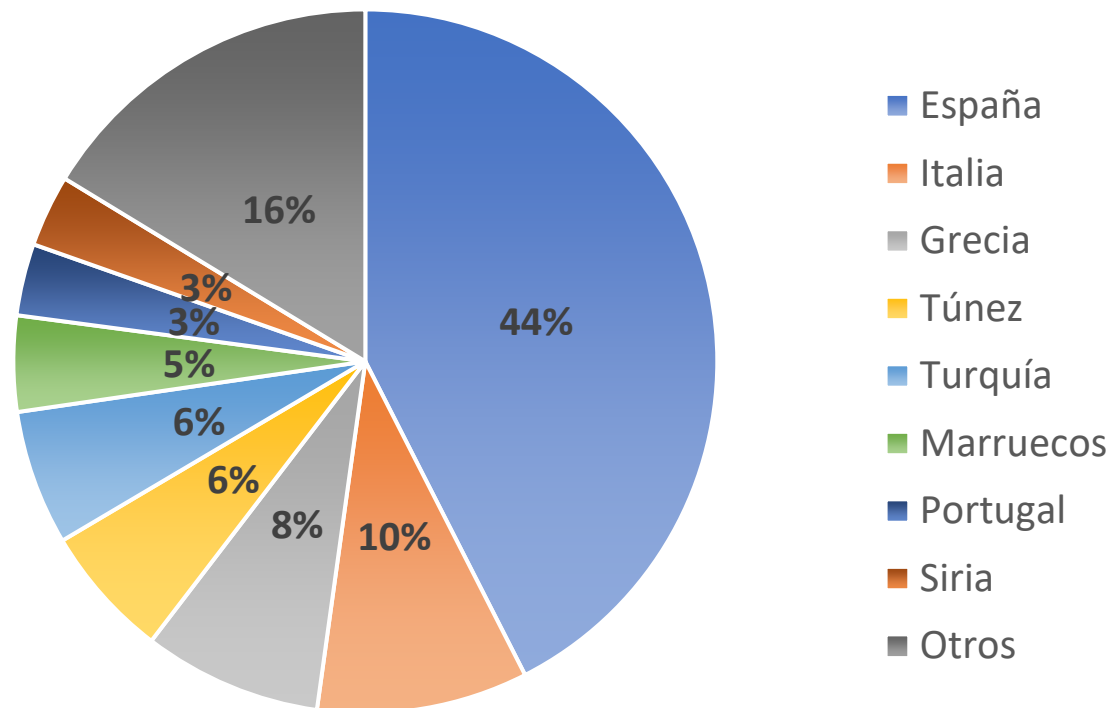
Datos producción campaña 2021/22

Aceitunas de mesa



- Producción España: 1.016.000 toneladas
- Producción C.V. (~ 1%): 9.779 toneladas
- Aguas residuales: 1.524.000 toneladas

Aceite de oliva



- Producción España: 1.479.178 toneladas
- Producción C.V. (~ 1,5%): 22.315 toneladas
- Residuos semisólidos: 5.916.712 toneladas
- Aguas residuales: 739.589 toneladas

Producción de aceitunas de mesa

Aguas residuales: 1.5 litros por 1 kg de aceituna



Tratamiento alcalino (cocido)
Lavado
Fermentación en salmuera
(NaCl)



Parámetro	Lejías de cocido	Aguas de lavado	Aguas de fermentación
pH	9.5 – 13.2	7.2 – 11.5	3.6 – 4.2
NaCl (% p/v)	–	–	10 – 12
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	11.1 – 13.0	10.0	50.0 – 94.0
NaOH (g·L ⁻¹)	6.9 – 11.0	0.9 – 2.0	–
SST (g·L ⁻¹)	0.1 – 3.4	0.03 – 0.10	0.08 – 2.00
DQO (g O ₂ ·L ⁻¹)	9.4 – 35.0	12.0 – 35.0	6.8 – 35.0
Azúcares reductores (g·L ⁻¹)	6 – 9	6 – 9	–
Ácido libre (g·L ⁻¹)	–	–	3.5 – 15.0
Compuestos fenólicos (g·L ⁻¹)	2.5 – 4.0	2.5 – 4.0	4.0 – 6.0

Elevada concentración de
compuestos fenólicos

Contribución a la
carga contaminante
total final
80 – 85%

Producción de aceite de oliva virgen

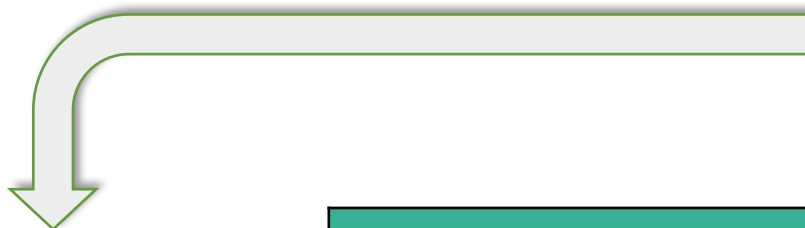


Sistema de
2 Fases

Molienda
Batido
Centrifugación horizontal
Centrifugación vertical



ALPERUJO (~ 800 kg/ton)



**ACEITE
(~ 200 kg/ton)**

Parámetro	Alperujo	Aguas de lavado
pH	4.5 – 6.3	4.2 – 6.3
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	–	1 – 4
Humedad (%)	55.6 – 74.5	–
Sólidos en suspensión (g·L ⁻¹)	–	2 – 5
DQO (g O ₂ ·L ⁻¹)	–	13 – 330
C. Orgánico total (g·kg ⁻¹)	250 - 270	–
Azúcares (g·kg ⁻¹)	5 – 6	1 – 6
Compuestos fenólicos (g·kg ⁻¹)	1 – 11	1 – 9



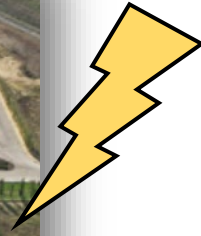
**AGUA DE LAVADO
(~ 100 L/ton)**

Tratamiento de los efluentes

EDAR



- Los compuestos fenólicos son tóxicos para los microorganismos



Compostage



- Los compuestos fenólicos son fitotóxicos



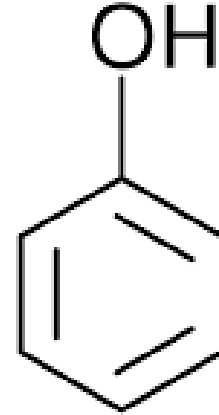
Balsas de evaporación



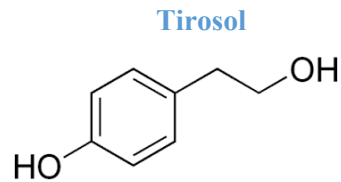
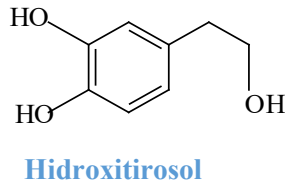
- Riesgo de filtraciones
- Malos olores
- Grandes extensiones
- Elevado impacto visual

¿Qué son los compuestos fenólicos?

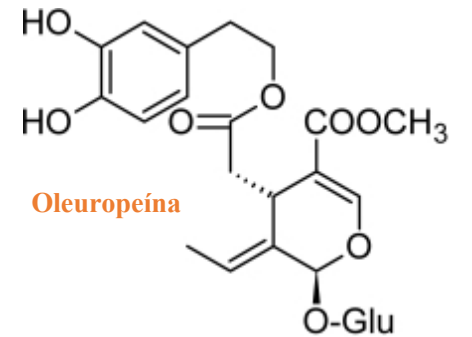
Anillo bencénico + OH



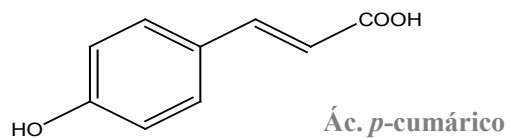
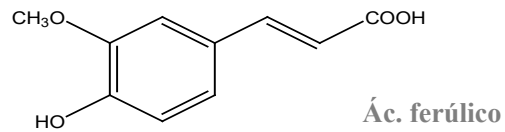
Fenoles simples



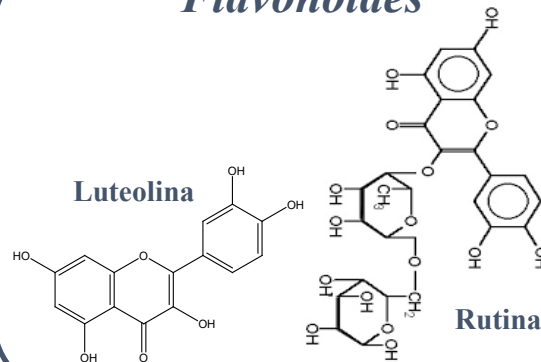
Secoiridoides



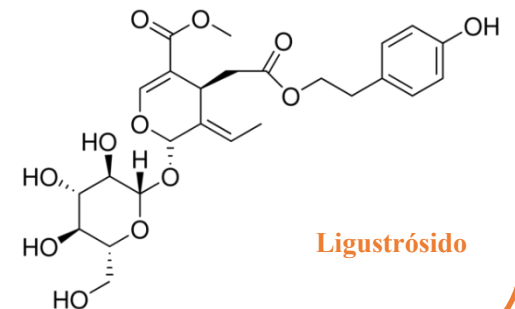
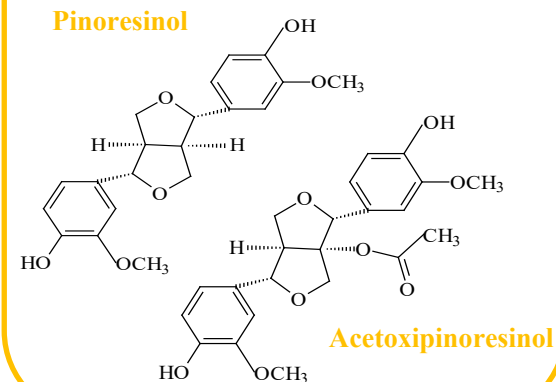
Ácidos fenólicos



Flavonoides

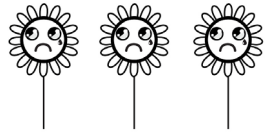


Lignanós



Propiedades de los compuestos fenólicos

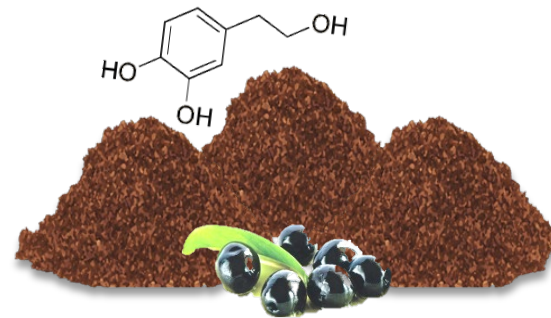
Fitotoxicidad



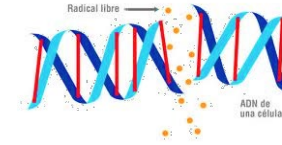
Daño a los microorganismos



Contaminación del agua



Beneficiosos para la salud



Antiinflamatorio
Vasodilatador
Antiarrítmico

Antioxidante

Antiproliferativo
Proapoptótico

Aplicaciones cosméticas

Concentrado de ácido ferúlico.
PVP: 77,50€



Suplementos alimentarios/nutracéuticos

PVP: 20€



PVP: 15€



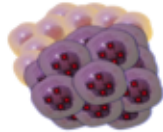
OBJETIVO

Recuperación de compuestos fenólicos presentes en los efluentes del procesamiento de la aceituna

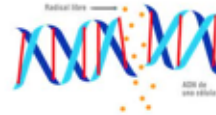


Obtención de compuestos de alto valor añadido

Antiproliferativo
Proapoptótico



Antioxidante



Antiinflamatorio

Vasodilatador

Antiarrítmico

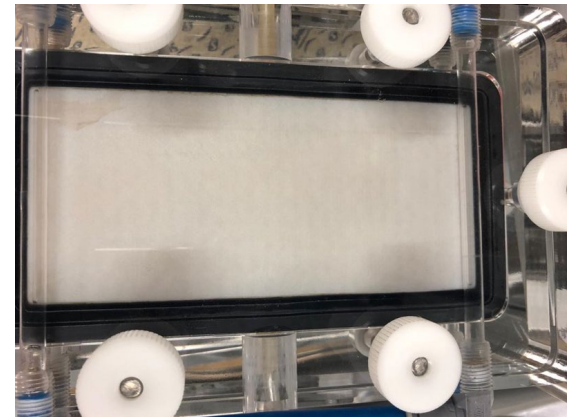
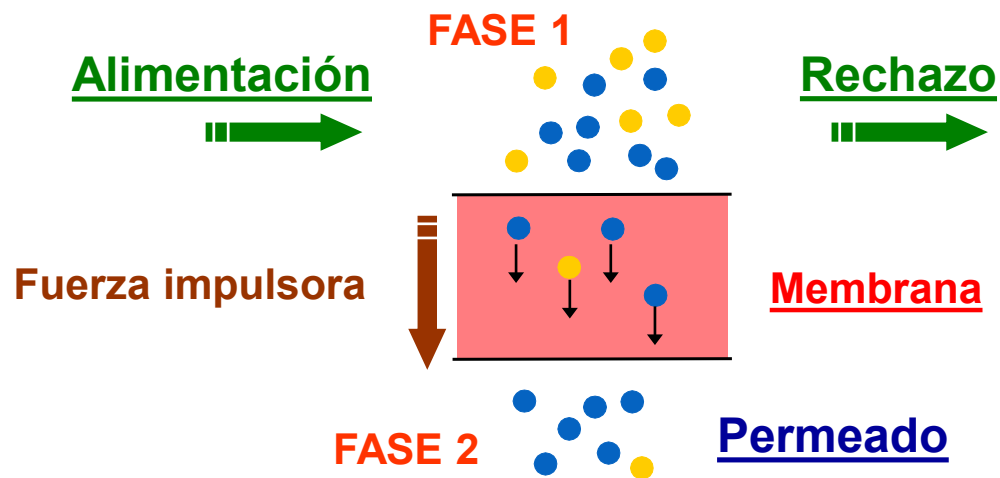


Disminución de la carga contaminante



Metodología

- Procesos de separación con membranas
 - Ultrafiltración
 - Nanofiltración
 - Ósmosis directa
- Extracción con disolventes asistida por ultrasonidos
- Adsorción con resinas

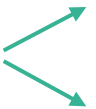


Módulo de membranas Rayflow (Orelis, Francia)

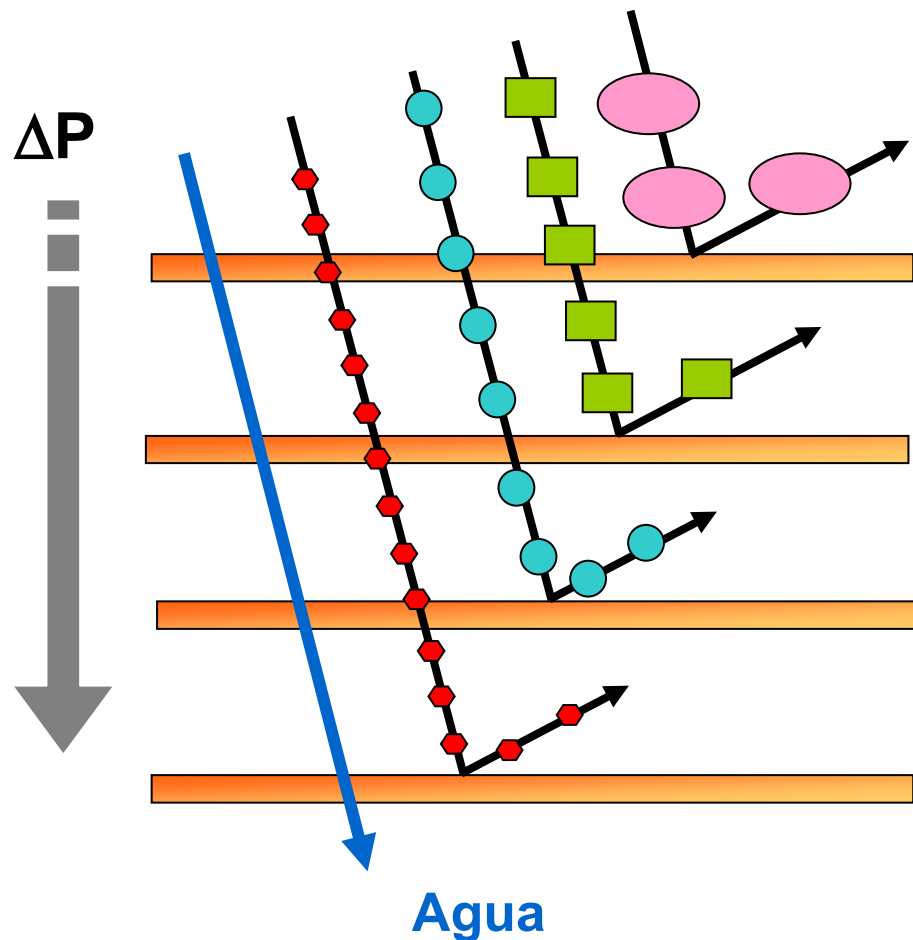
Ventajas de los procesos de separación con membranas

- **Bajo coste energético**, ya que no hay cambio de fase.
- Funcionamiento en **condiciones suaves** (temperatura). Los compuestos sensibles al calor se pueden separar.
- **Sin adición de productos químicos** (procesos limpios).
- El proceso puede operar en un **modo continuo**.
- **Fácil de automatizar**.
- Se pueden utilizar para un **gran número de aplicaciones**, ya que existe un gran número de membranas con diferentes propiedades.
- **Plantas pequeñas**, ya que el equipamiento necesario suele ser pequeño.
- **Fáciles de escalar**, ya que el equipo es modular.
- **Fáciles de instalar, desinstalar y operar**.
- Se pueden **combinar fácilmente** con otros procesos: procesos híbridos.

Inconvenientes

- **Ensuciamiento** de las membranas: 
 - **Selección adecuada** de las membranas y condiciones de operación (presión, velocidad tangencial, temperatura, etc.)
 - **Limpieza** periódica

Procesos con membranas gobernados por la presión



Microfiltración (R_p : 0,1 a 10 μm)

Microorganismos, sólidos en suspensión, glóbulos de grasa

Ultrafiltración (R_p : 0,002 a 0,1 μm)

Macromoléculas, pigmentos, coloides, virus

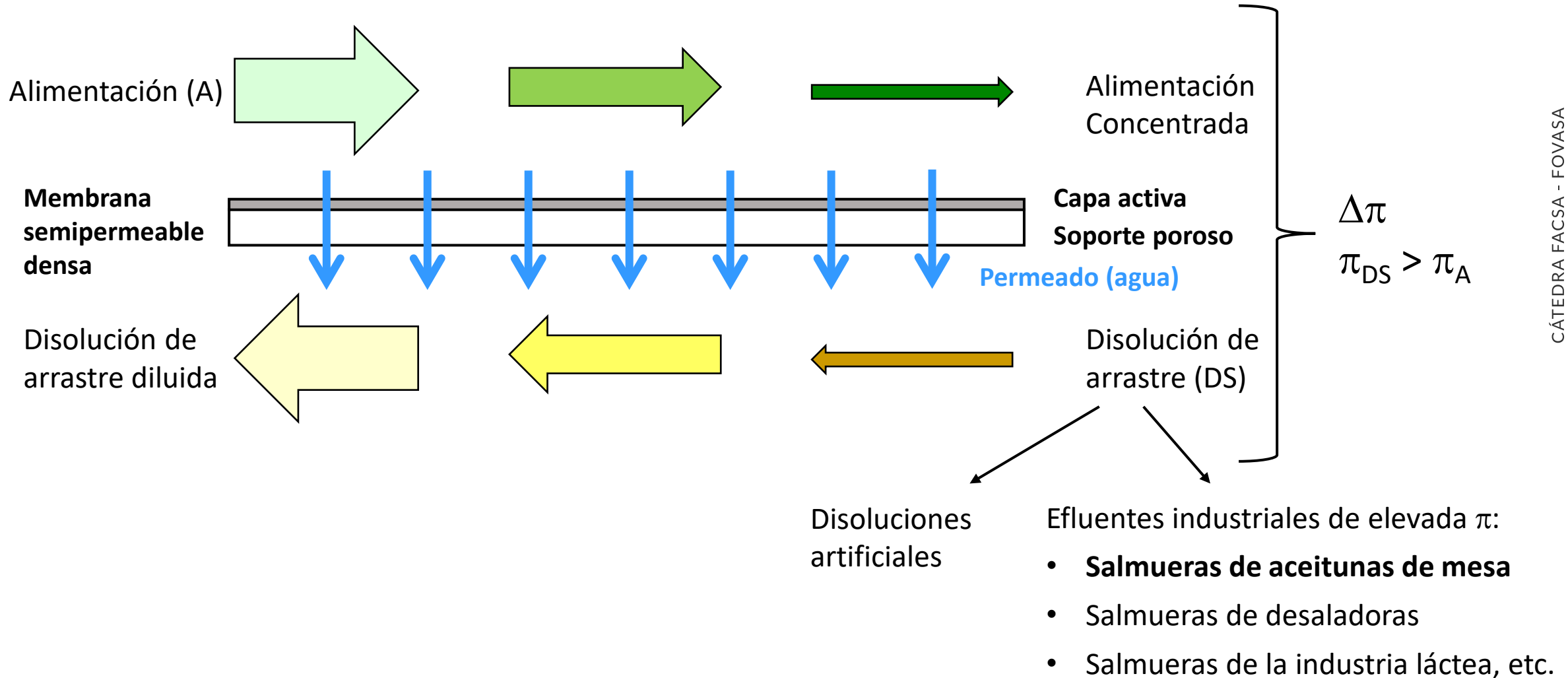
Nanofiltración (R_p : 0,0005 a 0,002 mm)

Azúcares, iones polivalentes

Ósmosis inversa (R_p : < 0,0005 mm)

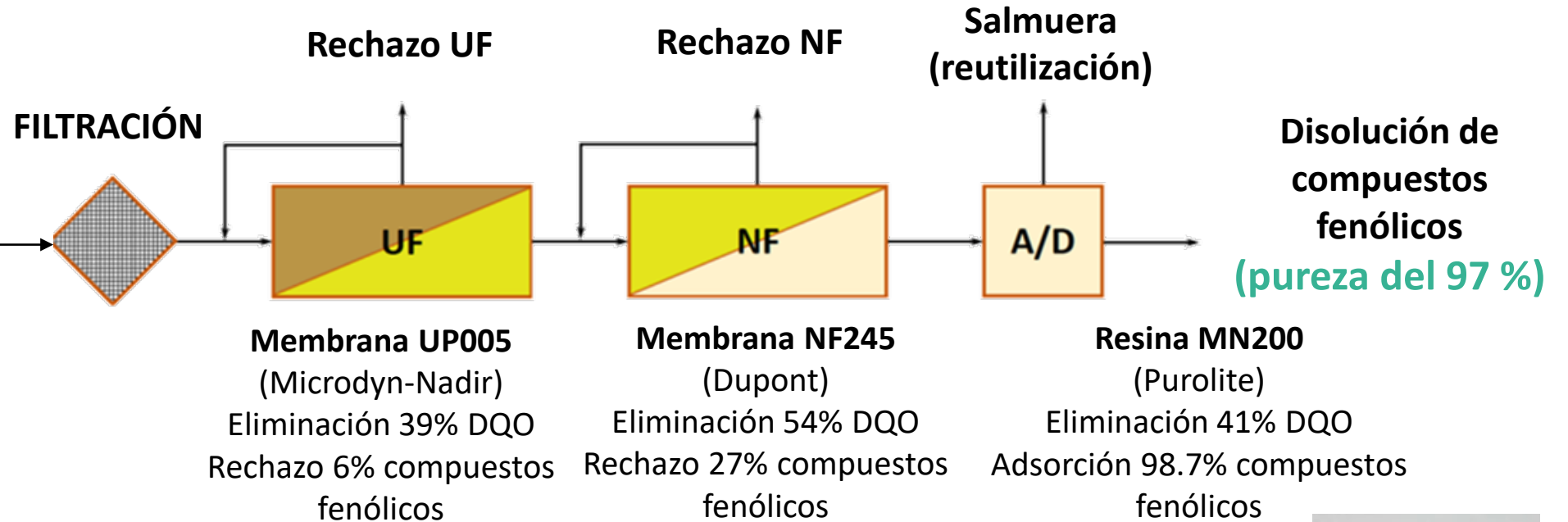
Sales, iones monovalentes, minerales

Procesos con membranas gobernados por la presión osmótica: ósmosis directa



Recuperación de compuestos fenólicos a partir de salmueras de fermentación de aceitunas de mesa

Salmuera residual



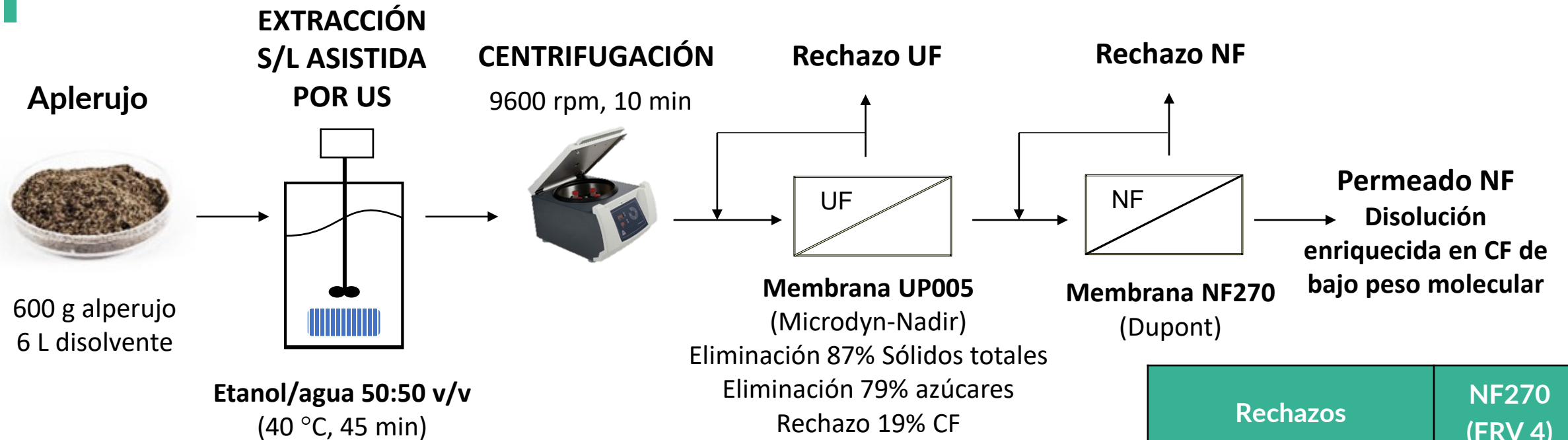
Parámetro	Salmuera residual	Salmuera final
pH	4.1	5.3
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	67.8	58.7
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	16 800	2713
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹)	1230	12

- **Ultrafiltración + nanofiltración:**
 - Eliminación del 73% de DQO
 - Rechazo del 31% de CF
- **UF + NF + A/D:**
 - Eliminación del 84% de DQO
 - Eliminación del 99% de CF



Permeado NF

Recuperación de compuestos fenólicos a partir de alperujo



Parámetro	Extracto
pH	5.7
Sólidos totales (g·L ⁻¹)	7.0
Azúcares (mg·L ⁻¹)	1700
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹)	2000



Extracto



Permeado
UF



Permeado
NF

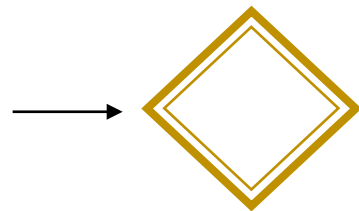
Rechazos	NF270 (FRV 4)
Ácidos orgánicos	60 %
Azúcares	80 – 100 %
Ácidos grasos libres	100 %
CF alto peso molecular	100 %
Tirosol	0 %
Hidroxitirosol	0 %
Ácido cafeico	18 %
Ácido p-cumárico	30 %

Recuperación de compuestos fenólicos a partir de agua de lavado del aceite de oliva

Agua de lavado

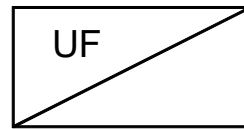


PRETRATAMIENTO

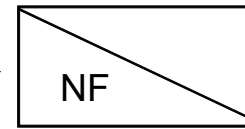


Flotación/
Sedimentación
Filtración 60 micras

Rechazo UF



Membrana UP005
(Microdyn-Nadir)
Eliminación 61.2 % DQO
Rechazo 8% CF



Membrana NF270
(Dupont)
Rechazo 83 % DQO
Rechazo 94% CF



Permeado NF

pH:	5.3
Turbidez:	0 NTU
DQO:	2748 mg·L ⁻¹
CF:	57 mg/L
Azúcares:	329 mg/L

Concentrado
 $RFV = \frac{V_0}{V_f} = 50$

Disolución de arrastre
(salmuera residual)

Disolución de arrastre diluida

Membrana HFFO.6
(Aquaporin Inside)

Concentrado NF



Resina MN200
(Purolite)

Disolución de compuestos fenólicos

Recuperación del 90% de los CF
Menos del 5% de azúcares

Parámetro	Agua de lavado
pH	4.98
DQO (mg·O ₂ ·L ⁻¹)	53 450
Azúcares (mg·L ⁻¹)	4475
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹)	1180

Conclusiones

- La tecnología de membranas ha demostrado ser una tecnología eficiente para recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en residuos del procesamiento de la aceituna:
 - **Salmuera residual de elaboración de aceitunas de mesa: UF + NF + A/D**
 - Disolución de compuestos fenólicos con 97 % de pureza
 - Salmuera regenerada que se puede reutilizar
 - **Alperujo: Extracción S/L asistida por US + UF + NF**
 - Disolución enriquecida en compuestos fenólicos de bajo peso molecular
 - **Agua del lavado del aceite de oliva: UF + NF/OD + A/D**
 - Disolución de compuestos fenólicos con 95 % de pureza
 - El permeado de la NF se puede reutilizar en el proceso



Agradecimientos

Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI)

- Proyecto IPT-20111020 del programa INNPRONTA

Ministerio de Ciencia e Innovación

- Proyecto CTM2017-88645-R
- Contrato FPI PRE2018-085245

Generalitat Valenciana

- Contrato FPI ACIF-2018/166
- Subvención BEFPI-2021



Facsa^f FOVasa^f

Cátedra del agua, residuos y economía circular

