

**ainia**



### E3.1 Resumen del estado del arte del tratamiento de membranas en salmueras industriales



**Título del proyecto:** Valorización de salmueras mediante la integración de tecnologías sostenibles a partir del concepto de economía circular

**Acrónimo:** GREEN BRINE

**Anualidad:** 2021

**Responsable:** María Magdalena Lorente Ayza

**Participantes:** Francisco Javier García Ten

**Fecha:** 31/10/2021

Este informe se compone de 8 páginas.

Financiado por:



UNIÓ EUROPEA

Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

Actuación cofinanciada por la Unión Europea a través del Programa Operativo del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Comunitat Valenciana 2014-2020

## ÍNDICE

1	Objetivos del documento.....	3
2	Antecedentes .....	3
3	Tratamiento de diferentes tipologías de salmueras mediante tecnología de membranas .....	3
4	Tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceitunas de mesa mediante tecnología de membranas .....	4
5	Tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva .....	4
6	Conclusiones .....	5
7	Bibliografía .....	6



## 1 Objetivos del documento

El principal objetivo de este documento es mostrar, a través de un estudio bibliográfico, el estado del arte del tratamiento de membranas cerámicas en salmueras industriales, especialmente de membranas basadas en materiales arcillosos, así como las características de las membranas empleadas y la efectividad de éstas en los tratamientos de separación. Para ello, el estudio bibliográfico comprenderá un barrido de las diferentes tipologías de membranas empleadas, así como de las características de las corrientes iniciales y la eficacia de los tratamientos realizados, para poder abordar el diseño de las membranas cerámicas basadas en materiales arcillosos que se desarrollan en el Paquete de Trabajo PT3 titulado “Extracción de compuestos bioactivos a partir de salmueras”.

## 2 Antecedentes

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica en diferentes motores de búsqueda, tales como Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)) y Scienedirect ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)), combinando diferentes términos, como por ejemplo “brine”, “table olive wastewater”, “olive mil wastewater”, “ceramic membrane” o “low-cost ceramic membrane”. En el presente documento se detallan los artículos científicos más relevantes aparecidos en dicha búsqueda, referente al tratamiento de salmueras mediante membranas cerámicas.

## 3 Tratamiento de diferentes tipologías de salmueras mediante tecnología de membranas

Dentro de este apartado se han analizado los estudios publicados sobre el uso de la tecnología de membranas empleando membranas cerámicas en diversas industrias que generan salmueras en su proceso productivo, tales como la industria conservera de pescados, la fabricación de quesos o la producción de agua potable para consumo humano.

La **industria conservera de pescados** genera salmueras procedentes del proceso de tratamiento del pescado y marinado. Existen numerosos estudios que han empleado la tecnología de membranas para el tratamiento de las corrientes generadas y la recuperación de los compuestos valiosos, tales como el ácido acético, el cloruro sódico, grasas, compuestos nitrogenados, etc. En gran parte de ellos se alcanzaron los mayores porcentajes de recuperación mediante la combinación de microfiltración (usando bolsas de polipropileno de tamaño de poro comprendido entre 100 y 1  $\mu\text{m}$ ) seguido de un tratamiento de ultrafiltración con membranas cerámicas de corte molecular entre 300 y 1 kDa (alúmina/titania/circona) [1–5] o de 40 nm (carburo de silicio) [6]. En esta aplicación, el uso de membranas cerámicas es prometedor, debido a sus propiedades hidrofílicas y elevada resistencia a condiciones extremas químicas y físicas, concentración salina, pH extremos y temperaturas. En líneas generales, en los estudios consultados se observó que el tratamiento membranal no alteraba el pH del retentado y del permeado, así como las concentraciones de sal y ácido acético.

En el trabajo de Skrzypek et al. [7] se analizó el caso práctico de tratamiento de salmueras procedentes de la **industria manufacturera de productos lácteos** (queso) mediante microfiltración con membranas de titania de tamaño de poro de 1,4  $\mu\text{m}$ , obteniendo un permeado con una elevada calidad microbiológica (elevada retención de moho, levaduras y bacterias coli).



El proceso de **tratamiento del agua superficial para obtener agua potable** se realiza habitualmente mediante un proceso de intercambio iónico para la eliminación de materia orgánica natural ("natural organic matter, NOM"), que genera una corriente de salmuera de regeneración del tratamiento de intercambio iónico, muy contaminante. Caltran et al. [8] emplearon en su estudio una membrana de alúmina con una capa selectiva de titanía de 0,9 nm de tamaño de poro y corte molecular de 560 Da para el tratamiento de estas salmueras, obteniendo un rechazo superior al 97% de NOM e inferior al 5% de cloruro sódico.

#### **4 Tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceitunas de mesa mediante tecnología de membranas**

Debido a la naturaleza de los productos a tratar en el marco del proyecto GREEN BRINE, se ha realizado una búsqueda bibliográfica de tratamientos específicos de membranas para la adecuación de las aguas residuales procedentes de la fabricación de aceitunas de mesa. Los resultados obtenidos no muestran trabajos en los que las membranas cerámicas hayan sido utilizadas. Sin embargo, sí se emplean membranas poliméricas, por lo que se ha considerado relevante hacer una breve mención. Los resultados publicados por diferentes autores [9–12] muestran el éxito de las membranas poliméricas en el pretratamiento de estas aguas residuales, especialmente ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Estas membranas presentan un tamaño de corte molecular (MCWO) inferiores a 50 kDa. Otros autores [13–15] han tratado estos residuos con sistemas de biorreactores de membrana (MBR) en diferentes configuraciones, empleando siempre membranas poliméricas.

#### **5 Tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva**

Las aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva han sido objeto de estudio continuado debido tanto a sus características, que las hacen difíciles de gestionar, como a la posibilidad de valorización de los compuestos que se pueden extraer de ellas. Debido a la común procedencia de las aguas residuales obtenidas entre los procesos de fabricación de aceitunas de mesa y aceite de oliva, se ha realizado una búsqueda bibliográfica específica de los tratamientos con membranas cerámicas empleados en la adecuación de estas corrientes, encontrando diversos estudios que emplean membranas cerámicas de diferentes materiales y características en el tratamiento de estas aguas, tal y como se detalla a continuación.

En el trabajo de Live Lozada et al. [16] se trataron estas corrientes mediante microfiltración, usando una membrana cerámica de alúmina (sobre un soporte de carburo de silicio), de tamaño de poro 0,8  $\mu\text{m}$ , sometiendo a la corriente a un tratamiento previo de biofloculación.

Diferentes autores [17,18] aplicaron un pretratamiento de filtración de 150-200  $\mu\text{m}$  seguido de una microfiltración con membranas cerámicas (alúmina, 0,2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro) previamente a la aplicación de un proceso de ósmosis inversa con membranas poliméricas para el tratamiento de esta tipología de corrientes, tecnología protegida según la patente GR 2012 0100569A [19].



Bazzarelli et al. [20] realizaron un estudio para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva mediante filtración con membranas cerámicas de circonita (tamaño de poro de 100 nm para ultrafiltración y de 20 nm para nanofiltración), desestabilizando previamente las suspensiones a tratar.

En el trabajo de Russo [21], se diseñó un sistema de diferentes procesos de membranas para tratar aguas procedentes de la molturación de olivas y, de este modo, extraer el máximo número de compuestos valorizables; empleando membranas de circonita (800 o 450 nm) en microfiltración y de circonita (1 kDa) en ultrafiltración. Este sistema se protegió mediante la patente internacional WO 2005/123603 A1 [22].

En diferentes estudios se emplearon para el tratamiento de estas corrientes MBRs cerámicos con las membranas externas, siendo las membranas cerámicas de diferentes materiales y propiedades: membranas de alúmina-zirconita (en el rango de microfiltración con un tamaño de poro de 0,1  $\mu\text{m}$  o en el de ultrafiltración con un tamaño de corte molecular de 150 kDa) [23–26] o membranas de carbono con una capa activa de circonita-titanita de tamaño de poro 140 nm [27,28].

Finalmente, en algunos trabajos se realizó una modificación de las membranas cerámicas para funcionalizarlas, tales como una modificación superficial (grafting) de membranas cerámicas de titanita, en los rangos de nanofiltración (tamaño de poro de 0,9 nm) y ultrafiltración (tamaño de poro de 30 nm), para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva [29]. Otro ejemplo es el trabajo de Martini et al. [30,31], donde se prepararon membranas cerámicas fotocatalíticas basadas en materiales arcillosos para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la fabricación de aceite de oliva, obteniendo resultados satisfactorios. La membrana estaba compuesta de un soporte, obtenido con materiales cerámicos arcillosos (arcilla, caolín, feldespato, cuarzo y carbonatos sódico y cálcico), conformado por colado y sintetizado a 900 $^{\circ}\text{C}$ , y una capa de titanita, obtenida con una suspensión de entre 10 y 30% en peso de P25 y cocida a 700 $^{\circ}\text{C}$ .

## 6 Conclusiones

Los resultados de la búsqueda bibliográfica muestran el éxito obtenido en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la fabricación de aceitunas de mesa mediante procesos membranales; sin embargo, en ninguno de los estudios consultados se emplean membranas cerámicas. Es al ampliar la búsqueda a otras tipologías de corrientes residuales, tales como salmueras procedentes de otros sectores industriales o aguas procedentes de la fabricación de aceite de oliva, cuando se aprecia el gran potencial que la tecnología de membranas, concretamente de membranas cerámicas, tiene en el tratamiento, recuperación y valorización de estas corrientes.

Se observa que muchos estudios se realiza un tratamiento previo al proceso membranar, con el objetivo de adecuar las corrientes a tratar y aumentar el rendimiento del proceso membranar posterior. Este proceso puede ser tanto una filtración con elementos de tamaño de poro elevado (100-200  $\mu\text{m}$ ) como una desestabilización o floculación del sistema.

Respecto a la característica de las membranas cerámicas empleadas en el tratamiento (naturaleza y tamaño de poro) y el rango de aplicación (micro, ultra o nanofiltración), se observa un gran abanico: el rango de tamaños de poros empleados abarca entre 1,4  $\mu\text{m}$  y 1 kDa, siendo los materiales más ampliamente empleados alúmina, titanía y circonita, si bien también existen algunos estudios en los que se emplean membranas de carburo de silicio.

Finalmente, solamente se ha encontrado una línea de investigación en la que se emplean membranas cerámicas basada en materiales arcillosos, obteniendo resultados satisfactorios.

## 7 Bibliografía

- [1] A. Nędzarek, The use of membrane filtration to acetic acid recovery in the fish industry, 2018.
- [2] A. Nędzarek, A. Drost, A. Tórz, E. Bogusławska-Wąs, The use of a micro- and ultrafiltration cascade system for the recovery of protein, fat, and purified marinating brine from brine used for herring marination, *Food Bioprod. Process.* 106 (2017) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.001>.
- [3] A. Drost, A. Nędzarek, A. Tórz, Reduction of proteins and products of their hydrolysis in process of cleaning post-production herring (*Clupea harengus*) marinating brines by using membranes, *Membr. Water Treat.* 7 (2016) 451–462. <https://doi.org/10.12989/mwt.2016.7.5.451>.
- [4] M. Kuca, D. Szaniawska, Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing, *Desalination.* 241 (2009) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.068>.
- [5] D. Szaniawska, U. Gabriel-Polrolniczak, M. Kramarczyk, Multistage ultrafiltration treatment of brine from fish processing in the aspect of regeneration and reuse in the production cycle, *Desalin. Water Treat.* 128 (2018) 421–429. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22879>.
- [6] N. Gringer, S.V. Hosseini, T. Svendsen, I. Undeland, M.L. Christensen, C.P. Baron, Recovery of biomolecules from marinated herring (*Clupea harengus*) brine using ultrafiltration through ceramic membranes, *Lwt.* 63 (2015) 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.001>.
- [7] M. Skrzypek, M. Burger, Isoflux® ceramic membranes - Practical experiences in dairy industry, *Desalination.* 250 (2010) 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.116>.
- [8] I. Caltran, L.C. Rietveld, H.L. Shorney-Darby, S.G.J. Heijman, Separating NOM from salts in ion exchange brine with ceramic nanofiltration, *Water Res.* 179 (2020) 115894. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115894>.
- [9] J.C. Aldana, J.L. Acero, P.M. Álvarez, Membrane filtration, activated sludge and solar photocatalytic technologies for the effective treatment of table olive processing wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105743. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105743>.
- [10] B. Ozbey-Unal, C. Balcik-Canbolat, N. Dizge, B. Keskinler, Treatability studies on optimizing coagulant type and dosage in combined coagulation/membrane processes for table olive processing wastewater, *J. Water Process Eng.* 26 (2018) 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.023>.



- [11] J. Garcia-Ivars, M.I. Iborra-Clar, M.I. Alcaina-Miranda, J.A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz, Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds, *J. Hazard. Mater.* 290 (2015) 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.02.062>.
- [12] A. El-Abbassi, H. Kiai, J. Raiti, A. Hafidi, Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment, *J. Clean. Prod.* 65 (2014) 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.016>.
- [13] S.I. Patsios, S. Michailidou, K. Pasentsis, A.M. Makris, A. Argiriou, A.J. Karabelas, Analysis of microbial community dynamics during the acclimatization period of a membrane bioreactor treating table olive processing wastewater, *Appl. Sci.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/app9183647>.
- [14] M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, J.L. Soler-Cabezas, A. Bes-Piá, M.C. Vincent-Vela, B. Cuartas-Uribe, L. Pastor-Alcañiz, Management of table olive processing wastewater by an osmotic membrane bioreactor process, *Sep. Purif. Technol.* 248 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117075>.
- [15] S.I. Patsios, K.N. Kontogiannopoulos, N. Pouliou, A.J. Karabelas, Performance of a membrane bioreactor and a moving bed biofilm reactor–membrane bioreactor treating table olive processing wastewater: a comparative study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 96 (2021) 1030–1039. <https://doi.org/10.1002/jctb.6614>.
- [16] G.S.L. Lozada, A.I.G. López, A. Martínez-Férez, J.M. Ochando-Pulido, Boundary flux modelling of ceramic tubular microfiltration towards fouling control and performance maximization for olive-oil washing wastewater treatment and revalorization, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107323. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107323>.
- [17] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, A. Jezowska, M. Pagliero, C. Costa, R. Firpo, Treatment of olive mill wastewater through integrated pressure-driven membrane processes, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/membranes10110334>.
- [18] K.B. Petrotos, M.I. Kokkora, C. Papaioannou, P.E. Gkoutosidis, Olive mill wastewater concentration by two-stage reverse osmosis in tubular configuration, in a scheme combining open and tight membranes, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 20621–20630. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1123198>.
- [19] K.V. PETROTOS, G.G. MARTEMUCCI, A.G.I. D ALESSANDRO, Method for the production of nano-encapsulated polyphenols powder from oil-press vegetable waters - use of same as a raw material for fodder production or as an additive for animal's drinking water, GR20120100569A, 2012.
- [20] F. Bazzarelli, T. Poerio, R. Mazzei, N. D'Agostino, L. Giorno, Study of OMWWs suspended solids destabilization to improve membrane processes performance, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.040>.
- [21] C. Russo, A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW), *J. Memb. Sci.* 288 (2007) 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.020>.



- [22] M. Pizzichini, C. Russo, Process for recovering the components of olive mill wastewater with membrane technologies, WO2005123603A1, 2005.
- [23] Y. Jaouad, M. Villain-Gambier, L. Mandi, B. Marrot, N. Ouazzani, Comparison of aerobic processes for olive mill wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 81 (2020) 1914–1926. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.247>.
- [24] Y. Jaouad, M. Villain-Gambier, L. Mandi, B. Marrot, N. Ouazzani, Key process parameters involved in the treatment of olive mill wastewater by membrane bioreactor, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 40 (2019) 3162–3175. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464064>.
- [25] N. Değermenci, İ. Cengiz, E. Yildiz, A. Nuhoglu, Performance investigation of a jet loop membrane bioreactor for the treatment of an actual olive mill wastewater, *J. Environ. Manage.* 184 (2016) 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.014>.
- [26] Y. Jaouad, M. Villain, N. Ouazzani, L. Mandi, B. Marrot, Biodegradation of olive mill wastewater in a membrane bioreactor: acclimation of the biomass and constraints, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 8109–8118. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1025435>.
- [27] H. Dhaouadi, B. Marrot, Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process stability and fouling aspects, *Environ. Technol.* 31 (2010) 761–770. <https://doi.org/10.1080/09593331003636621>.
- [28] H. Dhaouadi, B. Marrot, Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process feasibility and performances, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.017>.
- [29] G. Mustafa, K. Wyns, A. Buekenhoudt, V. Meynen, Antifouling grafting of ceramic membranes validated in a variety of challenging wastewaters, *Water Res.* 104 (2016) 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.057>.
- [30] E. Martini, M. Tomassetti, L. Campanella, Monitoring photocatalytic treatment of olive mill wastewater (OMW) in batch photoreactor using a tyrosinase biosensor and COD test, 2014. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-00684-0\\_32](https://doi.org/10.1007/978-3-319-00684-0_32).
- [31] E. Martini, M. Tomassetti, L. Campanella, A. Fortuna, Reducing the pollutant load of olive mill wastewater by photocatalytic membranes and monitoring the process using both tyrosinase biosensor and COD test, *Front. Chem.* 1 (2013). <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00036>.

