

QUÍMICA  
INDUSTRIAL  
2018/ 2019

**María** de la Santa Belda  
**Pepe** Torres Navarrete  
**José Luis** Centeno Gutiérrez

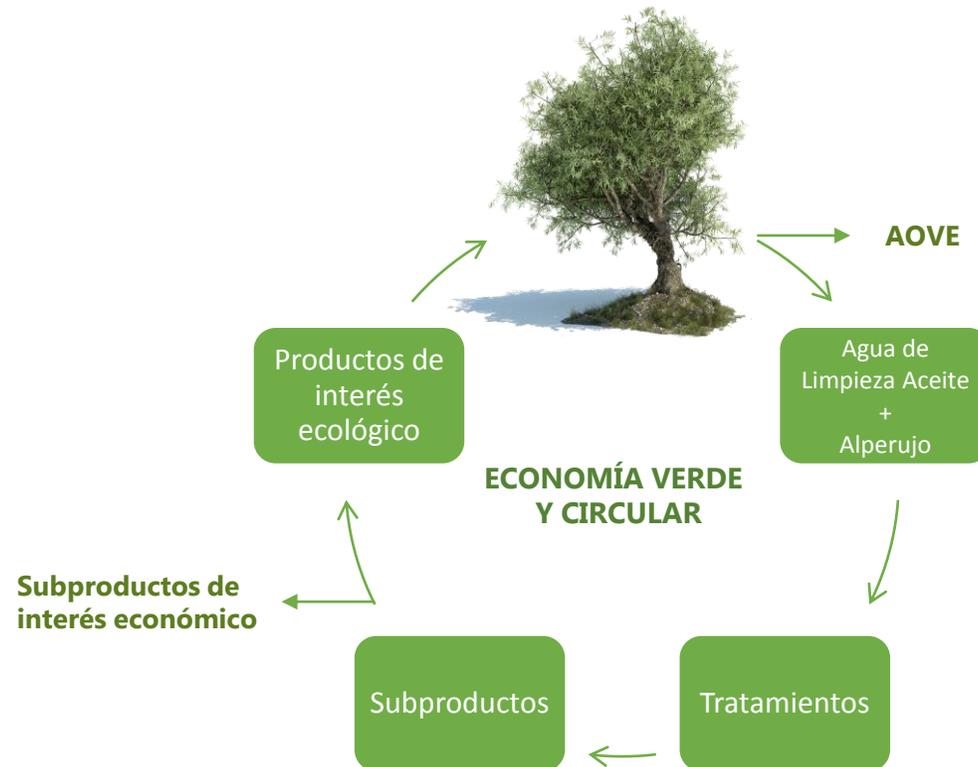


PROYECTO  
**AZZAYT**



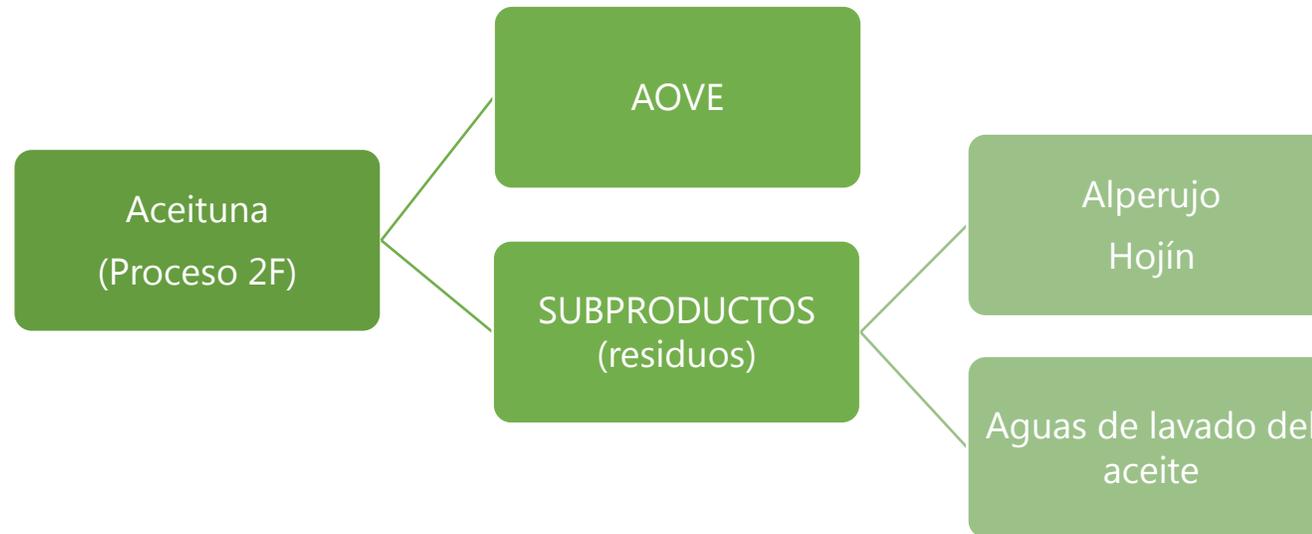
# 11. IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS

«Es necesario para la eficiencia de los recursos de la UE, desmarcarse de la economía lineal (donde se extraen los materiales de la tierra para fabricar los productos, usarlos y luego eliminarlos), hacia una economía circular (donde los residuos y los subproductos, del final de vida de los productos usados, entran de nuevo en el ciclo de producción como materias primas secundarias). En definitiva, el uso de residuos como la principal fuente de materia prima fiable es esencial para la Unión Europea»<sup>1</sup>.



# 11. IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS

- Nuevas Técnicas de Producción → Mejoras en la calidad de los aceites → subproductos diferentes a los tradicionales (Alpechín).
- Modificaciones en los sistemas de centrifugación → Se disminuye el consumo de agua y eliminación parcial o total de alpechín como fase líquida aislada.
- Pero el problema de residuos no desaparece. Se producen dos corrientes a tratar: el Alperujo y las Aguas de lavado del Aceite.



# 11. IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS

Corriente B: Alperujo.

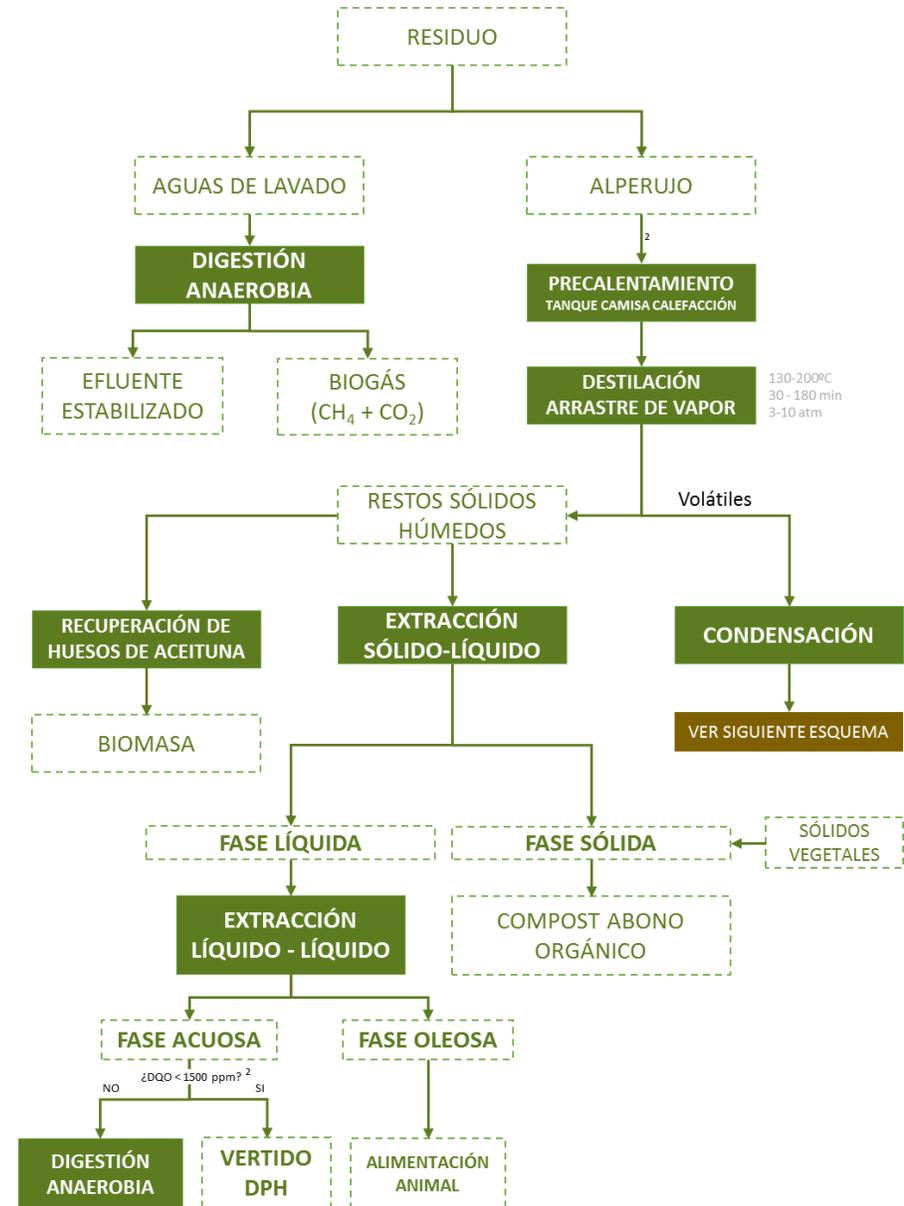
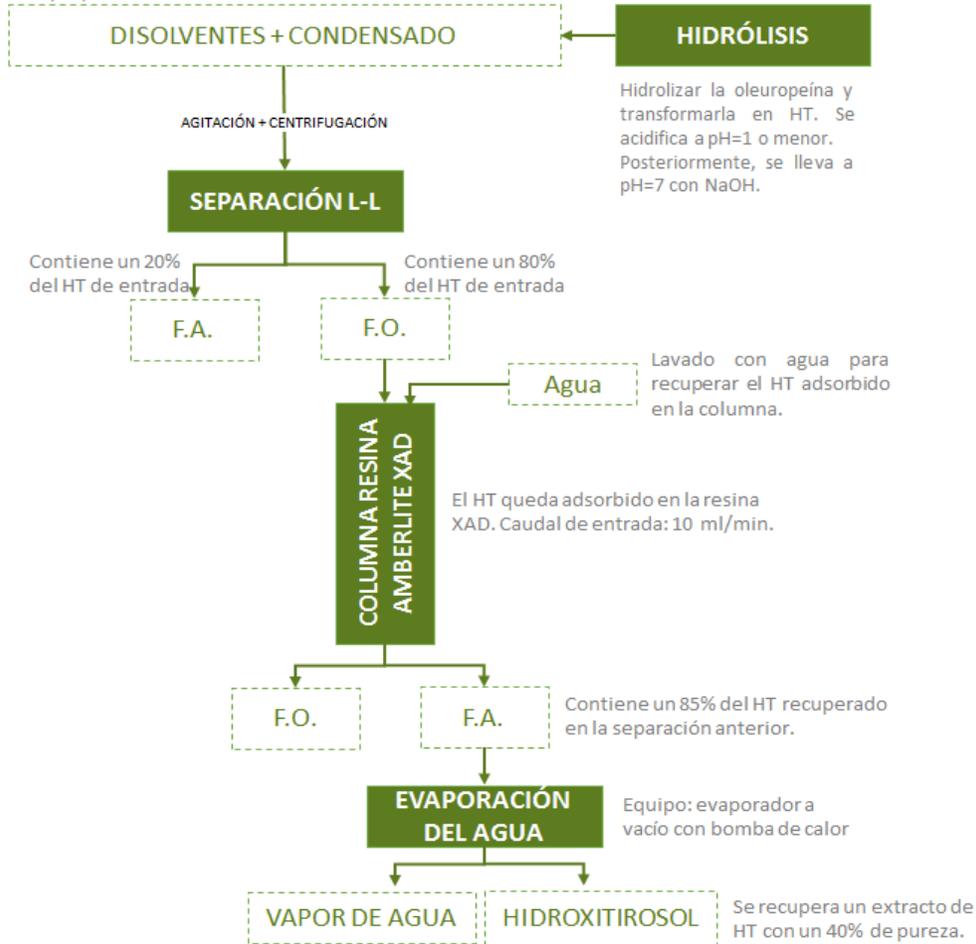
Componente	Cantidad (ppm)
Azúcar total	15.500
S. Nitrogenadas	2.500
Ác. Orgánicos	3.500
Polialcoholes	4.000
Polifenoles	5.500
Grasas	5.200

Corriente C: Agua de lavado de aceite

Propiedad/componente	Cantidad (g/l)
pH	5'0
DQO	3'5
Sól. Totales	1'69
Sól. Min.	0'24
Sól. Volátiles	1'45
Sól. Suspensión Totales	0'52
Sól. Suspensión Minerales	0,38
Sól. Suspensión Volátiles (SSV)	0,14
Ac. Volátil (CH <sub>3</sub> COOH)	0'25
Fenoles totales	0'08
Orto-difenoles	0,005
Alcalinidad (CaCO <sub>3</sub> )	0'12

# 12. VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS

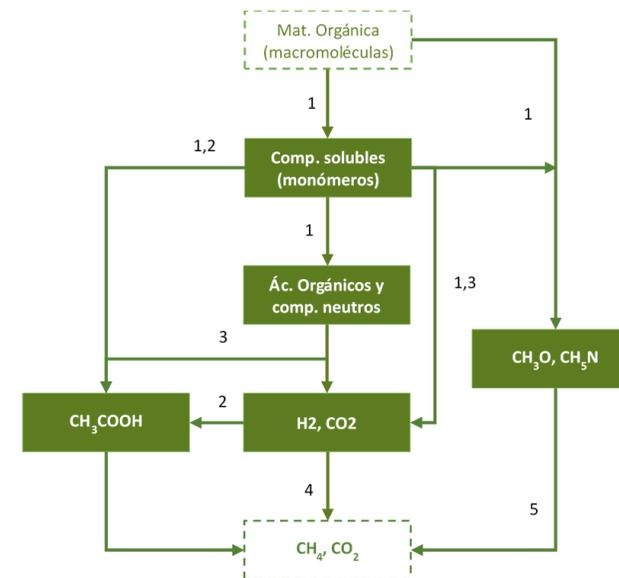
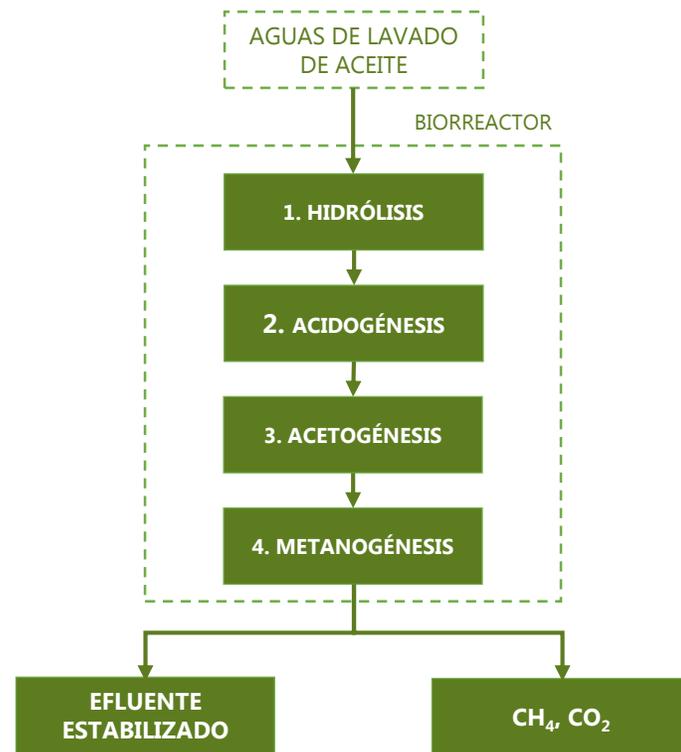
Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



# 13. TRATAMIENTO DE AGUAS DEL LAVADO DEL ACEITE

**Digestión anaerobia:** «Mecanismo de degradación realizado en condiciones de rigurosa ausencia de  $O_2$ , por el que moléculas orgánicas complejas son descompuestas por microorganismos, obteniéndose un producto final inerte con liberación de gases»<sup>1</sup>

Se produce en varios pasos, con reacciones en serie y paralelas.



1. Bacterias hidrolíticas-acidogénicas.
2. Bacterias homoacetogénicas.
3. Bacterias acetogénicas.
4. Bacterias metanogénicas.
5. Bacterias metanogénicas-acetoclásticas.

# 13. TRATAMIENTO DE AGUAS DEL LAVADO DEL ACEITE

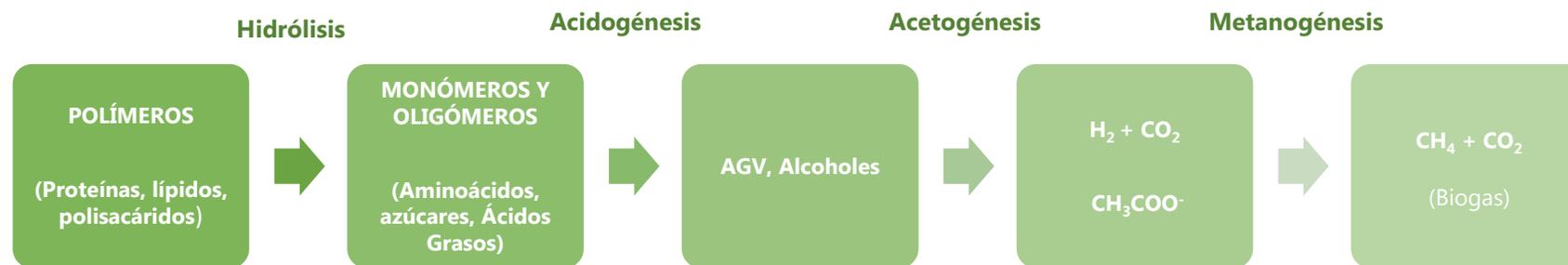
## 13.1 Etapas

**13.1.1 Hidrólisis:** En esta etapa los compuestos orgánicos son solubilizados por enzimas excretadas por bacterias hidrolíticas que actúan en el exterior celular por lo que se consideran exoenzimas. La hidrólisis es, por tanto, la conversión de los polímeros en sus respectivos monómeros. *Peptostreptococcus*, *Propionibacterium*, *Bacteroides*, *Micrococcus* y *Clostridium* que interactúan con algunas bacterias de la familia *Enterobacteriaceae*.

**13.1.2 Acidogénesis:** En esta etapa los compuestos orgánicos solubles, productos de la hidrólisis son convertidos en ácidos orgánicos tales como acético, propiónico y butírico, fundamentalmente, son metabolizados intracelularmente por un consorcio de microorganismos fermentativos acidogénicos, como *Propionibacterium acidipropionici*.

**13.1.3 Acetogénesis:** Se le conoce también como acidogénesis intermediaria, en la cual las bacterias realizan la oxidación de los productos generados en la fase acidogénica en  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_3COO^-$ . Las bacterias que actúan en esta fase son: *Clostridium Aceticum*, *Clostridium Formicoaceticum* y *Acetobacterium Woodii*.

**13.1.4 Metanogénesis:** En esta etapa metabólica el  $CH_4$  es producido a partir del ácido acético o de mezclas de  $H_2$  y  $CO_2$ . Las bacterias, que son estrictamente anaerobias, responsables de este proceso aproximadamente unas 90 especies de metanógenas distribuidas en 5 clases distintas: *Methanobacteria*, *Methanococci*, *Methanomicrobiota*, *Methanopyri* y *Methanosarcinales*.



Proceso de la degradación anaerobia de materia orgánica

# 13. TRATAMIENTO DE AGUAS DEL LAVADO DEL ACEITE

## 13.2 Digestor anaerobio (con fermentación húmeda):

### 13.2.1 Parámetros de diseño:

- Biorreactor MC, con una fase de arranque de aproximadamente 1 mes, cambiando la alimentación y el tiempo de residencia hidráulico.
- **T<sub>op</sub>**: 35°C (mesófilo);
- **T<sub>r,H</sub>**: 1,1-5,0 días;
- **Sólidos en suspensión** < 10% (tenemos un 7,82%);
- **Concentración Biomasa**: 10,8 g SSV/l;
- **Soporte biomasa** de partículas de Sepiolita<sup>1</sup> (0,4-0,8 mm);
- **Agitación** con baja velocidad, para evitar la destrucción flóculos de microorganismos y facilitar las relaciones sintróficas;
- Responde a una **Ec. cinética** tipo Michaelis-Menten<sup>2</sup>;
- **Nutrientes**: C: N: P = 100:1,75: 0,25 en base a la DQO
  - **Macronutrientes**: C, H, N, P, S, Ca, Mg. nitrógeno está en exceso puede producirse mucho amoníaco lo cual puede inhibir el proceso anaerobio por encima de ciertos niveles (3 kg/m<sup>3</sup>).
  - **Micronutrientes**: Fe, Mn, Zn, Mo, Co, Cu, Ni, B, Cl, Na, Se, Si, W. Aminoácidos, purinas, pirimidinas y vitaminas. Su carencia ataca la cadena de degradación microbiana (crecimiento y biosíntesis de CH<sub>4</sub>).

- **Tóxicos e inhibidores**: Algunos son producidos por el sistema y otros aportados como micronutrientes para la digestión anaerobia.

- <sup>3</sup>**Metales pesados**: Fe > Zn > Ni > Co = Mo > Cu.

- **Metales ligeros**:

Metales ligeros	Concentración nutriente (mg/l)	Concentración tóxica (mg/l)
Na	100-200	5600-53000
K	400	39000
Ca	≤8000	>8000
Mg	12-243	>243
Al	≤250	>250

### 13.2.2 Parámetros de control:

- **pH**: 6,5-7,5 (cercano a la neutralidad);
- **AGV**: 500 mg/l (aunque si el pH es estable puede llegar a variar de 500-13000 mg/l);
- **Carga orgánica** volumétrica máxima (q): 15-24 kg/m<sup>3</sup>·d;
- **T<sub>op</sub>**: **35°C**. Variación de 2°C, puede suponer desequilibrio en el sistema;

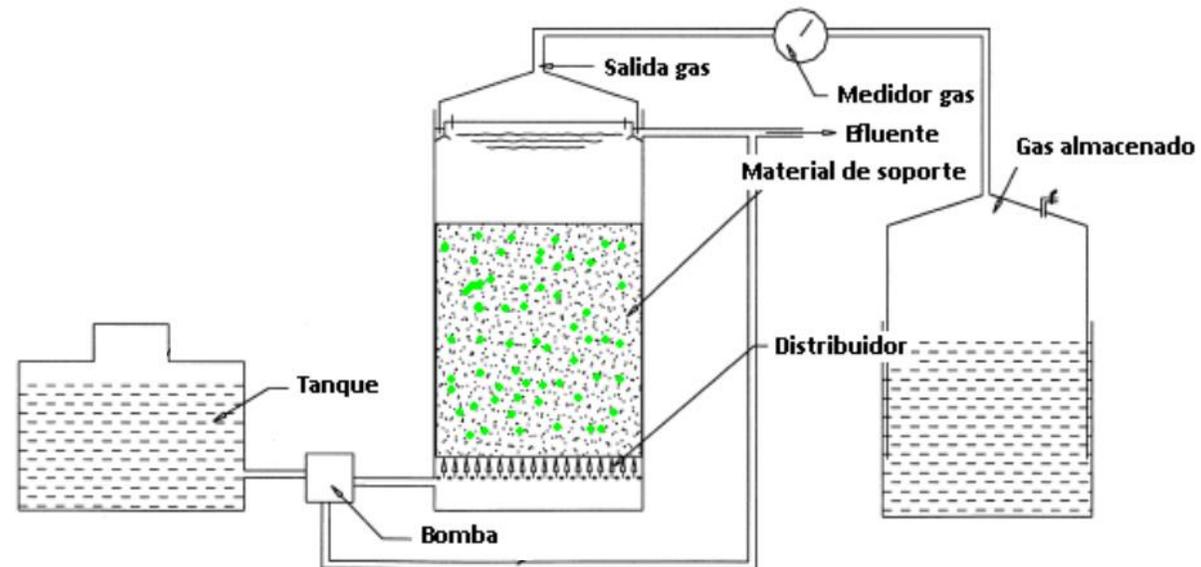
<sup>1</sup>Sepiolita (Mg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O): mineral. Alta porosidad (baja densidad). Es utilizada como adsorbente industrial de Hidrocarburos ya que se mantiene en flotación. *Wikipedia*.

<sup>2</sup>Ec. Cinética Michaelis-Menten:  $R_s = \frac{K \cdot S_b}{(K_s + S_b)}$ ;  $S_b$ : concentración de sustrato biodegradable (g DQO/l).

<sup>3</sup>Fuente: Takashima y Speece (1989)

# 13. TRATAMIENTO DE AGUAS DEL LAVADO DEL ACEITE

## 3.3 Biorreactor:

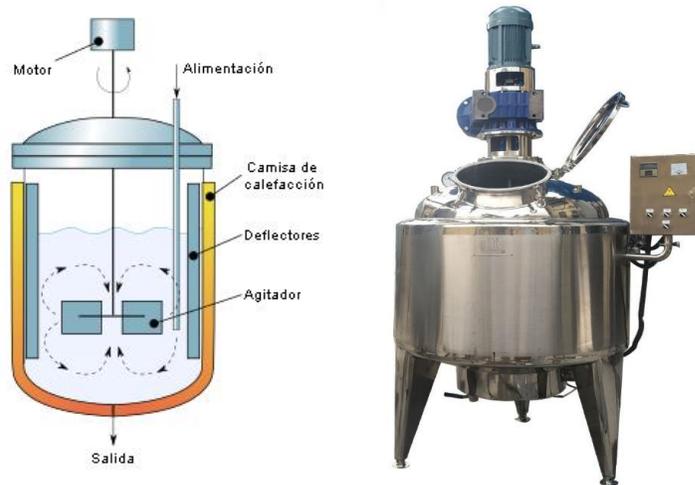


Conseguimos la eliminación de un 92% de  $DQO_i$ :

3.500 ppm  $\rightarrow$  280,92 ppm

# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO

**Precalentamiento** → tanque mezclador de sólidos con camisa calefactora.

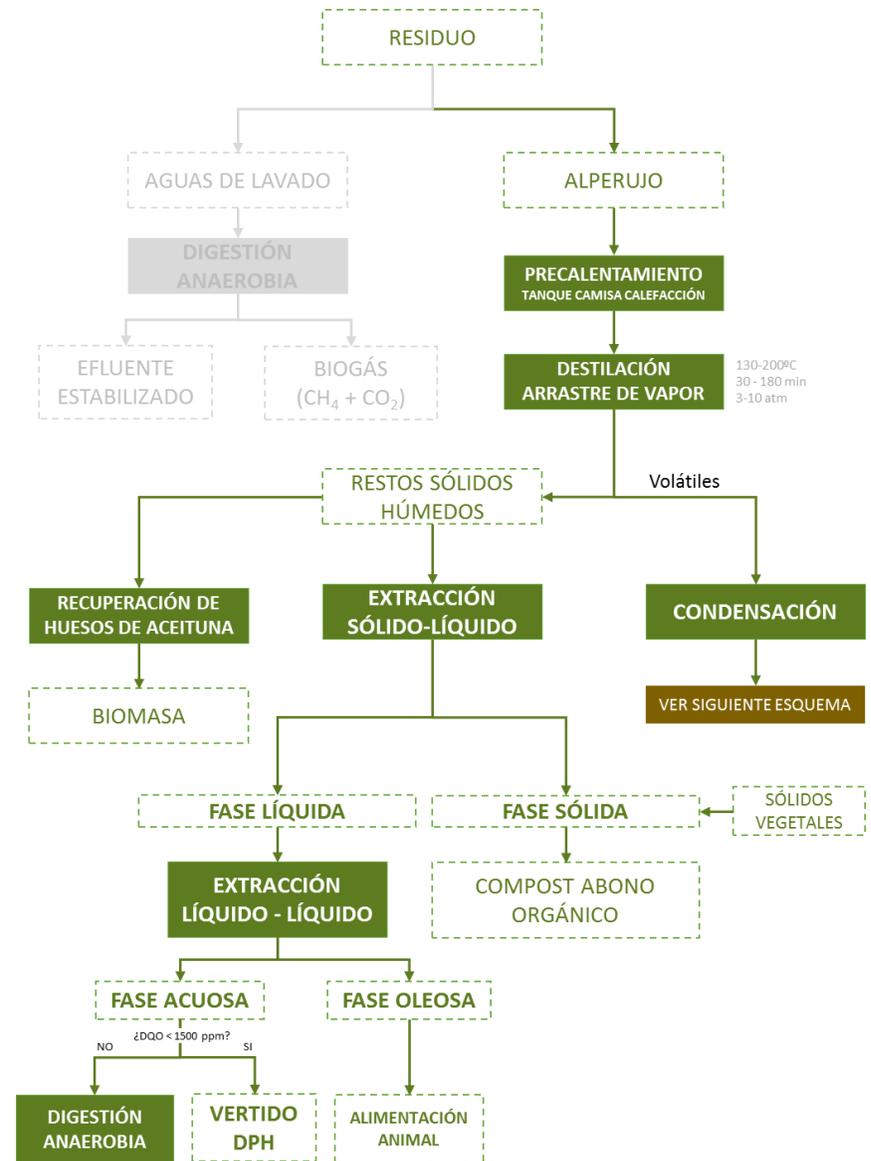


Tanque agitador con camisa de calefacción para el precalentamiento.

Se añade un 5% de agua correspondiente a la cantidad de alperujo a tratar.

Temperatura entre 50-70°C

Tiempo entre 30-180 minutos

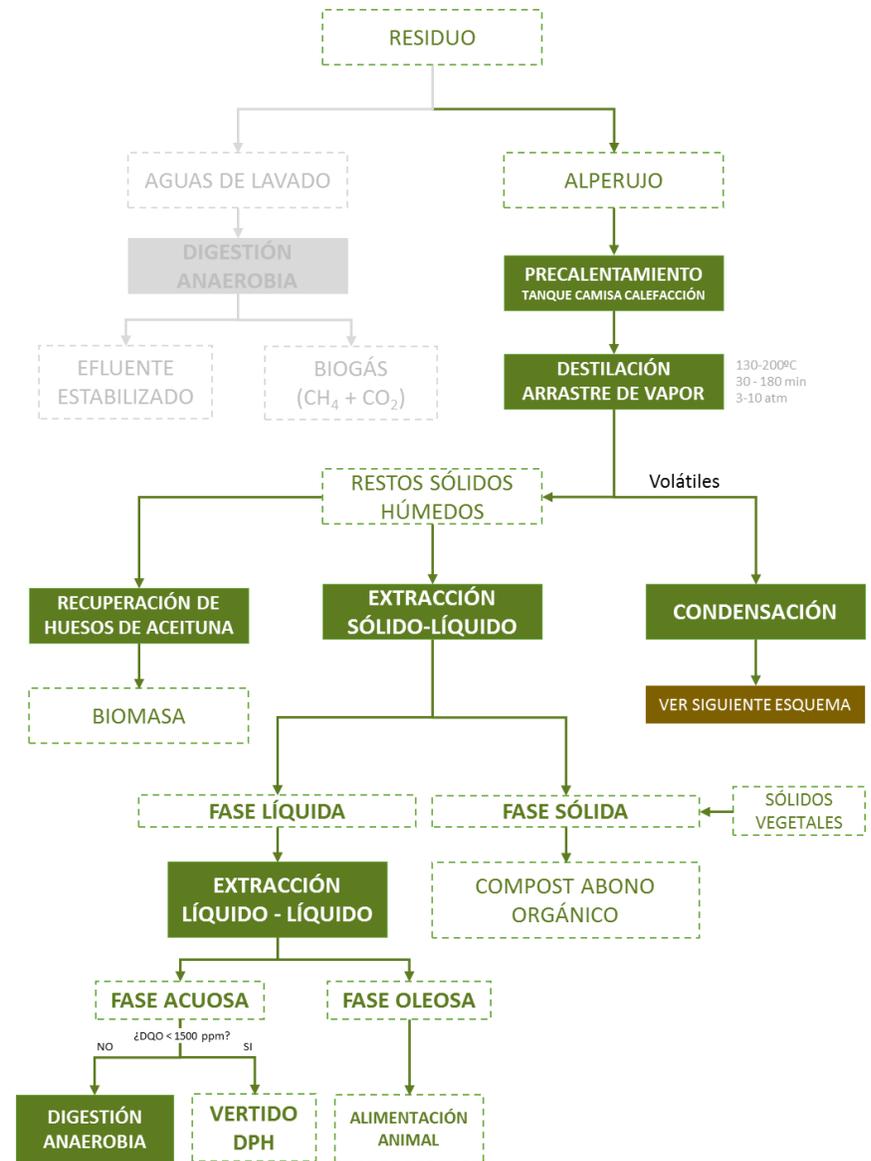


# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO

**Destilación por arrastre de vapor.** Las temperaturas de aplicación rondarían entre 130 – 200°C y tiempos de ejecución de entre 30 y 180 min. El vapor debe ir a una presión entre 3-10 atm.



Equipo industrial para la destilación por arrastre de vapor.



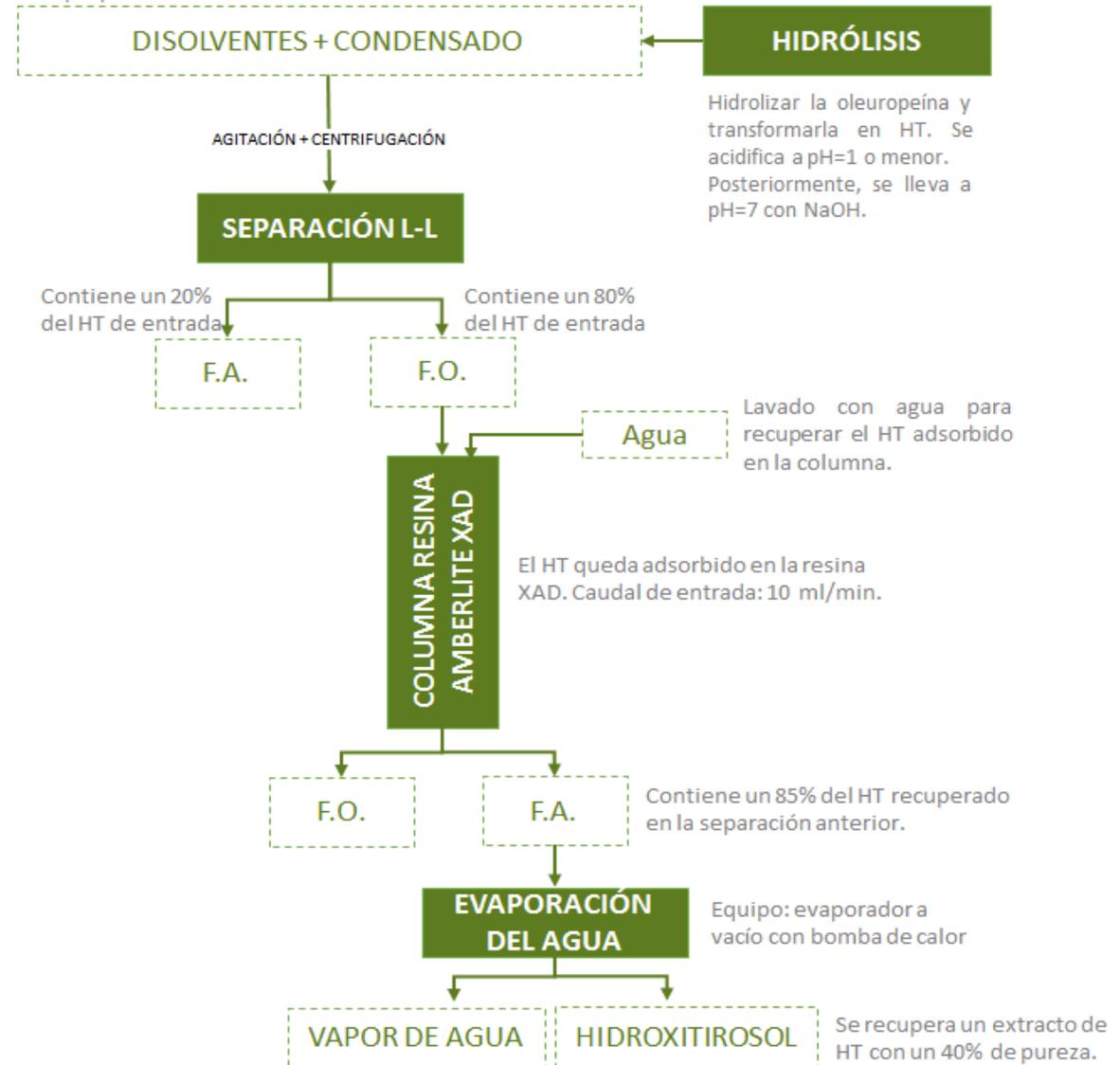
# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO OBTENCIÓN DEL HIDROXITIRO SOL

**Hidrólisis** Acidificar con  $H_2SO_4$  a un pH 1 , para hidrolizar la oleuropeína todavía existente en Disolución, transformándola en hidroxitirosol. A continuación, el pH se ajusta a 7 con NaOH.



Reactor de hidrólisis.

Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



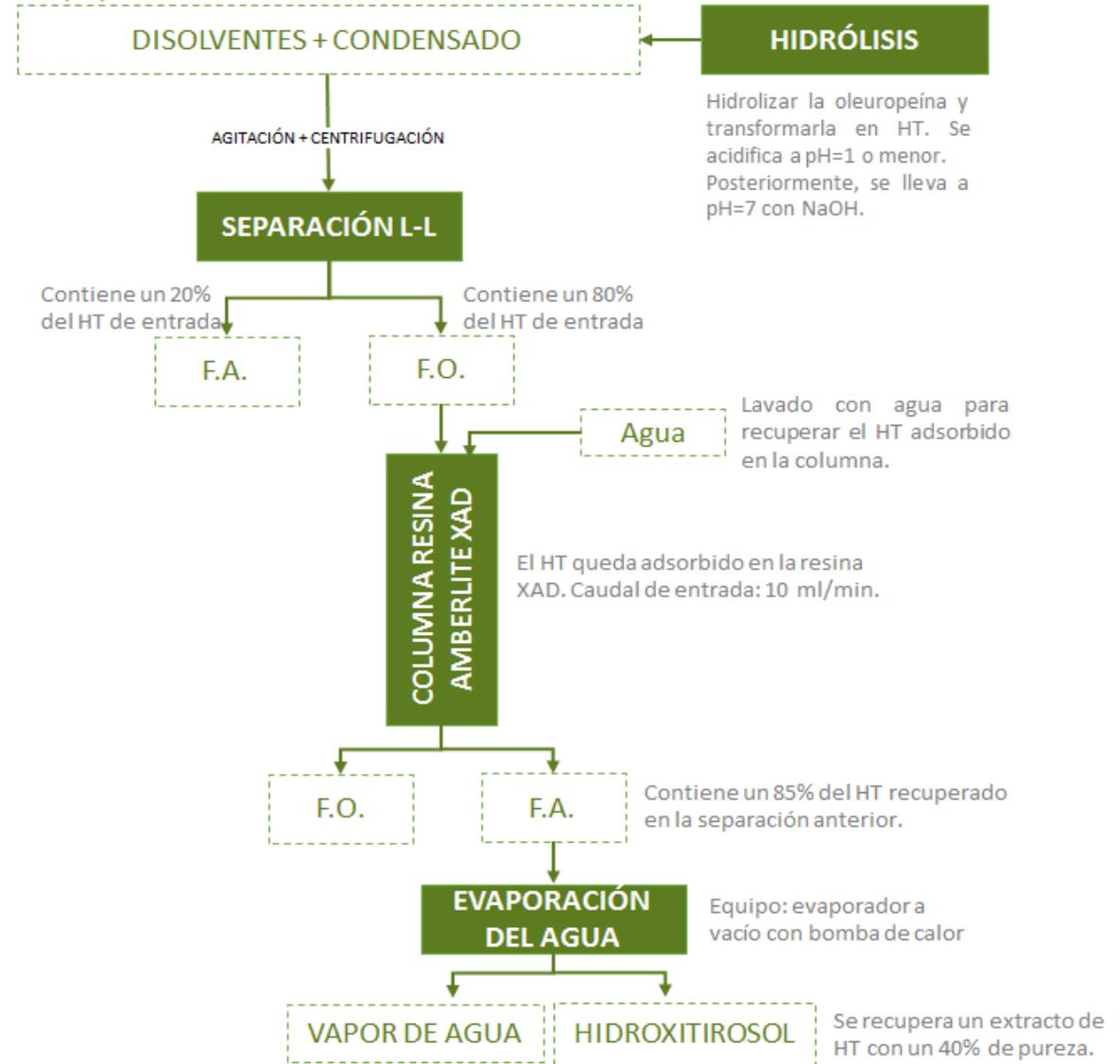
# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO OBTENCIÓN DEL HIDROXITIRO SOL

**Separación L-L.** En una centrifuga vertical obtenido una FA y una FO que contiene un 80% de HT respecto a la corriente de entrada.



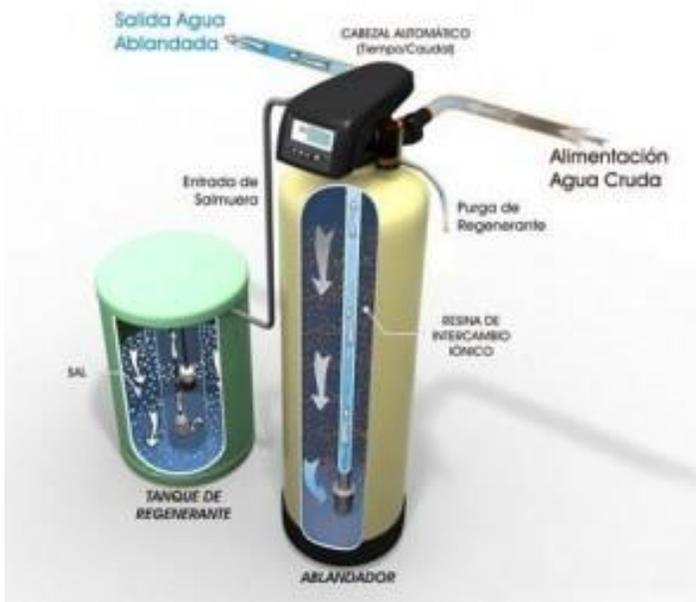
Centrifugadora vertical para la separación L-L.

Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO OBTENCIÓN DEL HIDROXITIRO SOL

## Columna resina Amberlite® XAD.

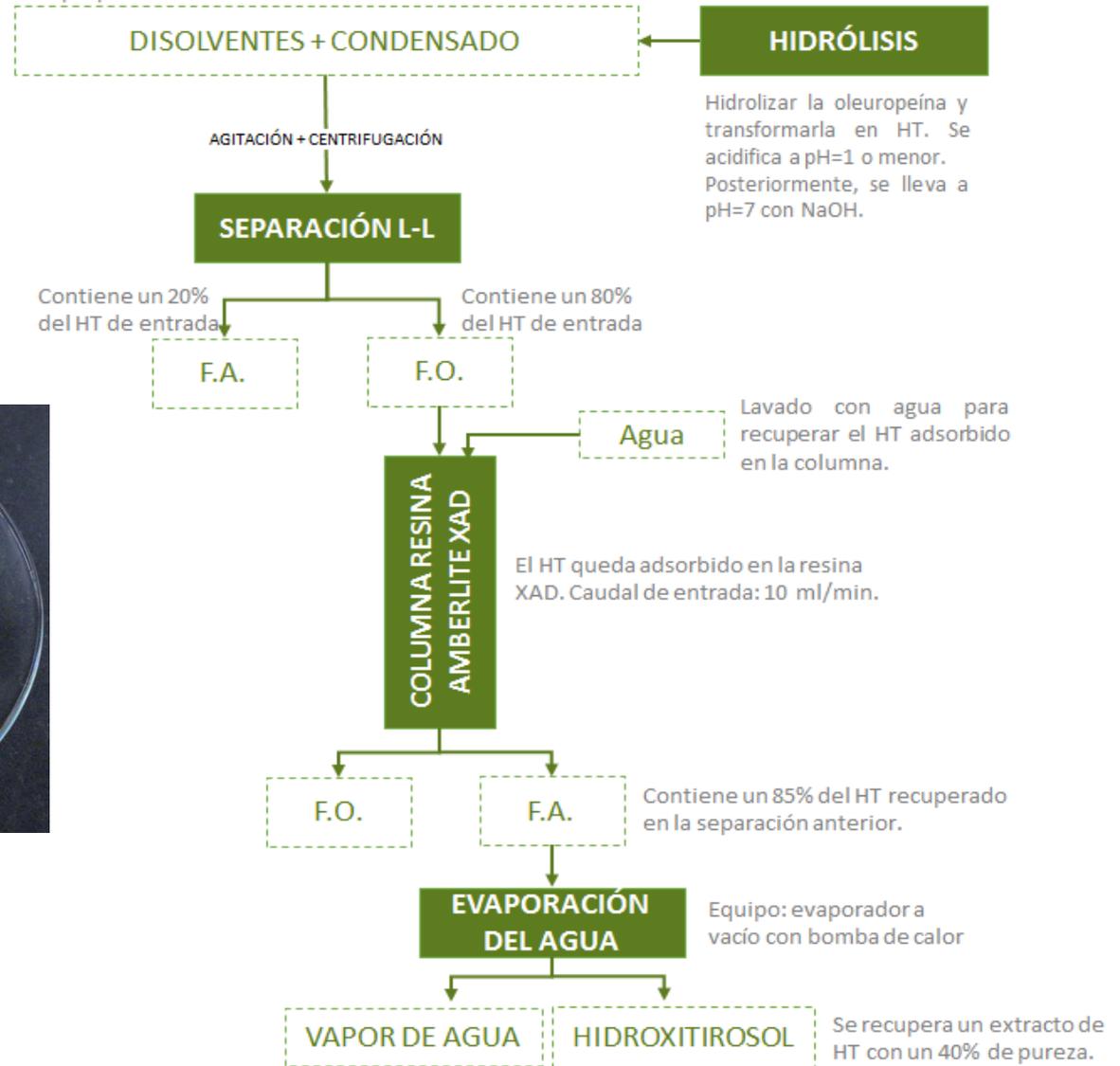


Columna resina iónica.



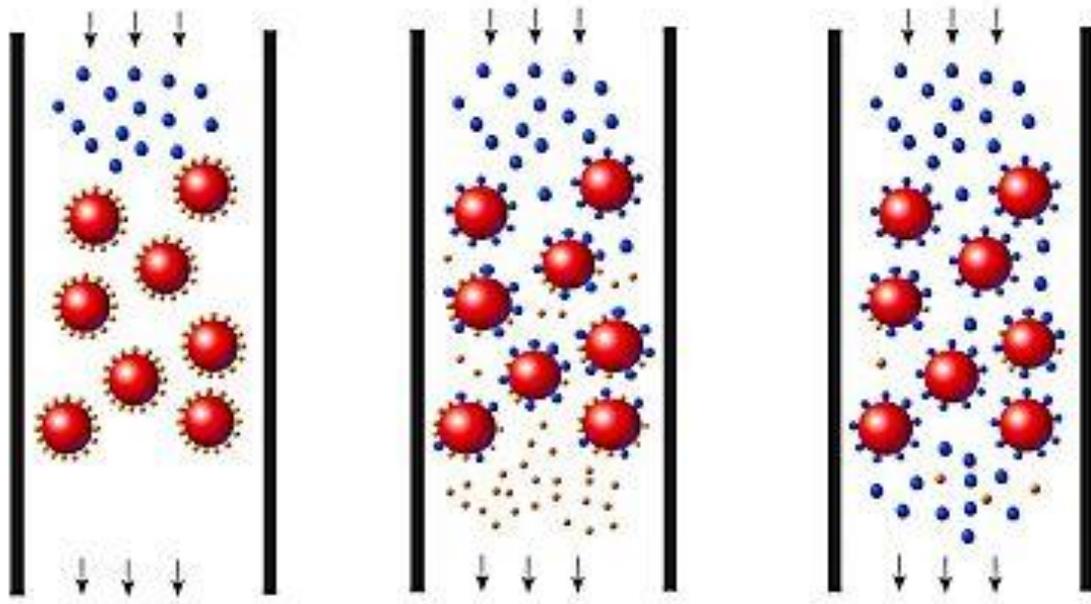
resina Amberlite XAD

Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



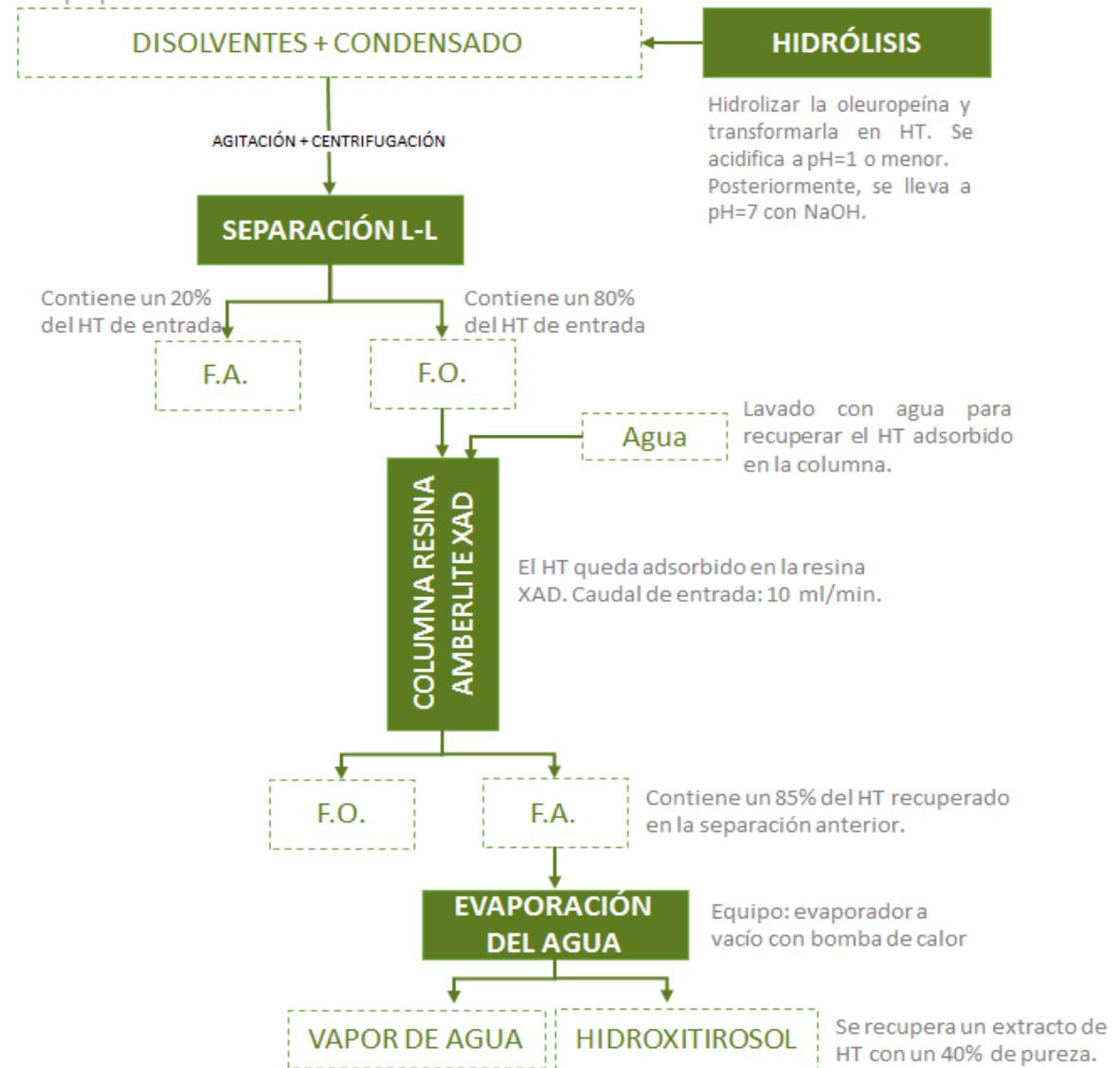
# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO OBTENCIÓN DEL HIDROXITIROSOLO

**Columna resina Amberlite® XAD.** Se obtiene una FA, con un contenido de un 85% de HT con respecto a la corriente de FO obtenida tras la separación L-L



**Intercambio iónico**

Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



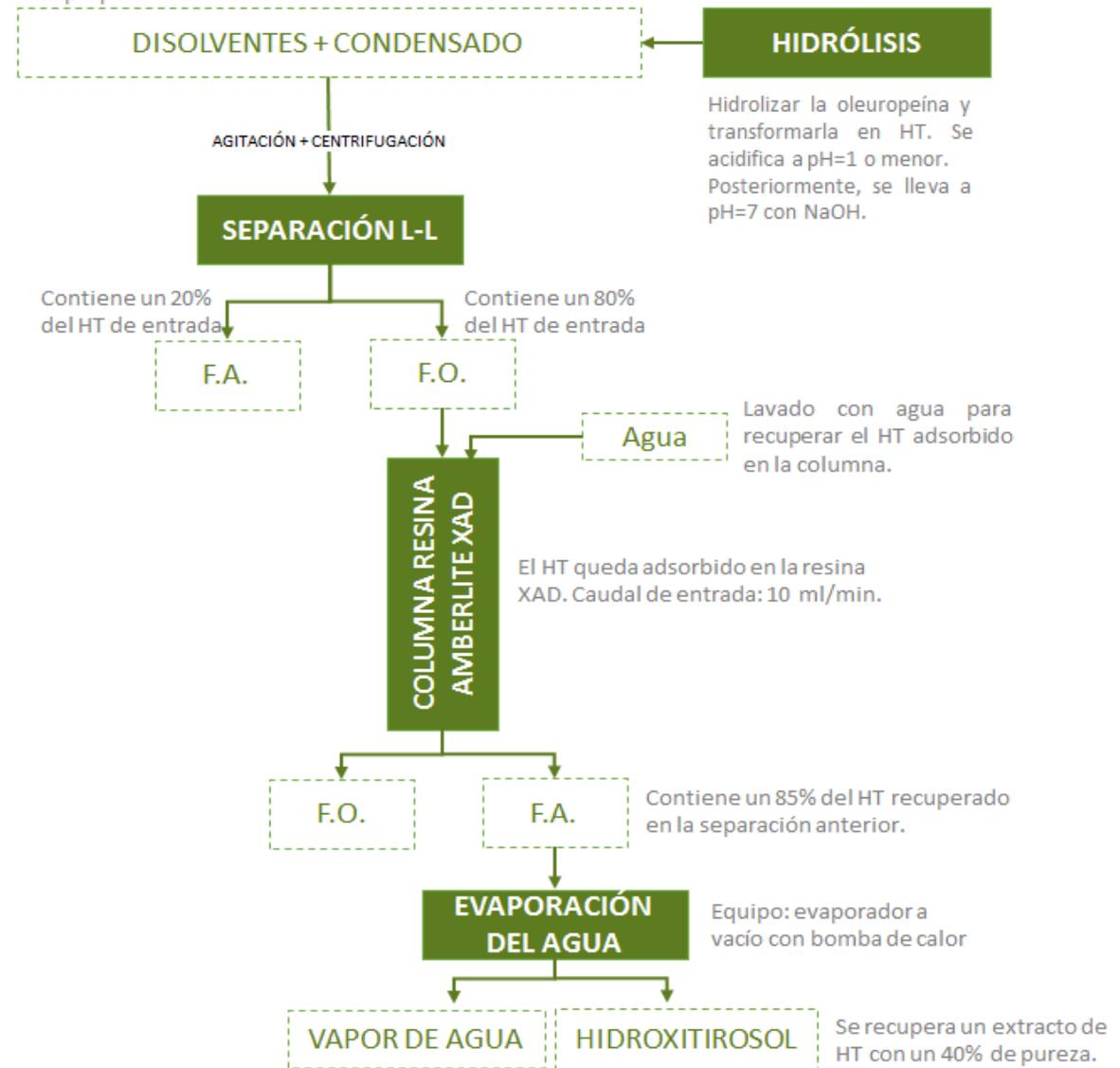
# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO OBTENCIÓN DEL HIDROXITIRO SOL

**Evaporación del agua a vacío y con bomba de calor y obtención del extracto.** Con una pureza del 40%.



*Evaporador a vacío con bomba de calor.*

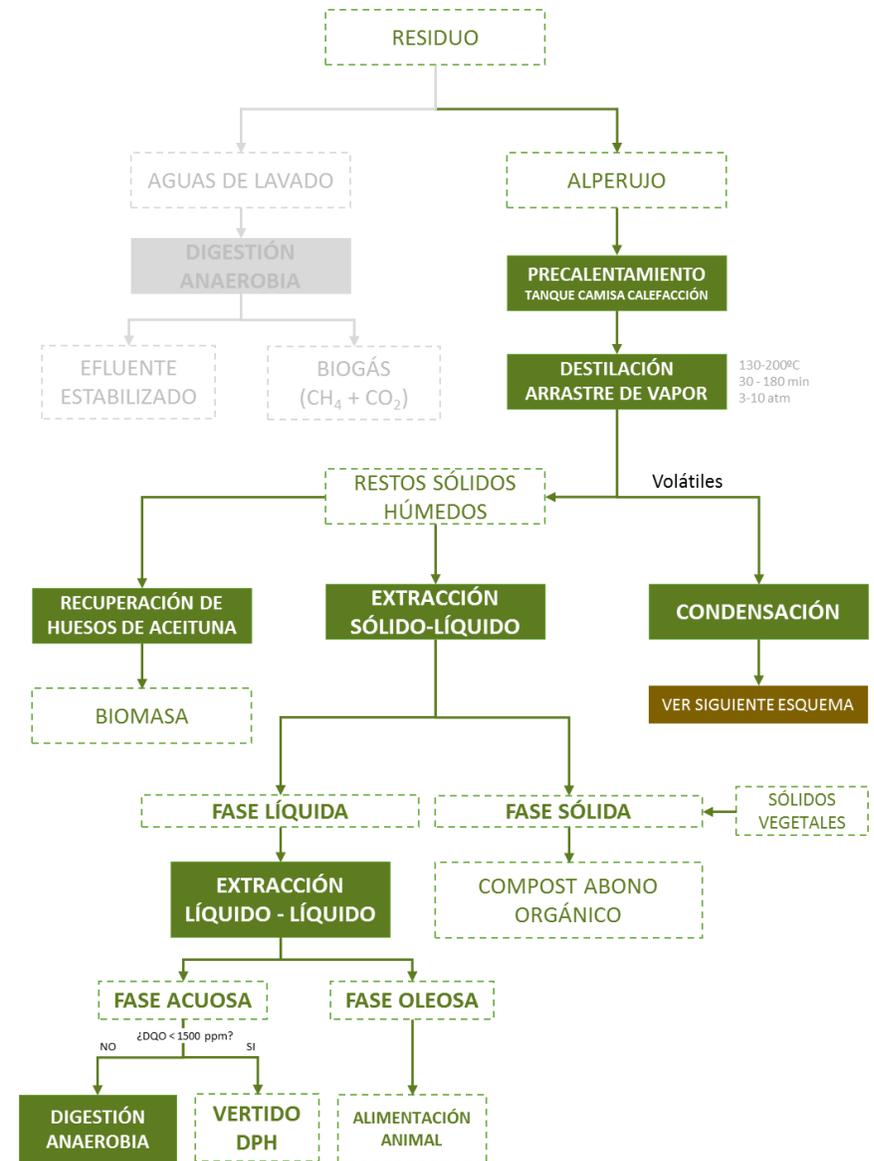
Disolventes: Acetato de etilo, alcohol etílico y agua con una proporción 5:4:1.



# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO

**Recuperación de huesos.** Se emplea un equipo denominado separadora de pulpa-hueso.

Se favorece el proceso de compostaje del alperujo ya que la parte del hueso tiene mayor dificultad en la fermentación por su mayor contenido en lignina.



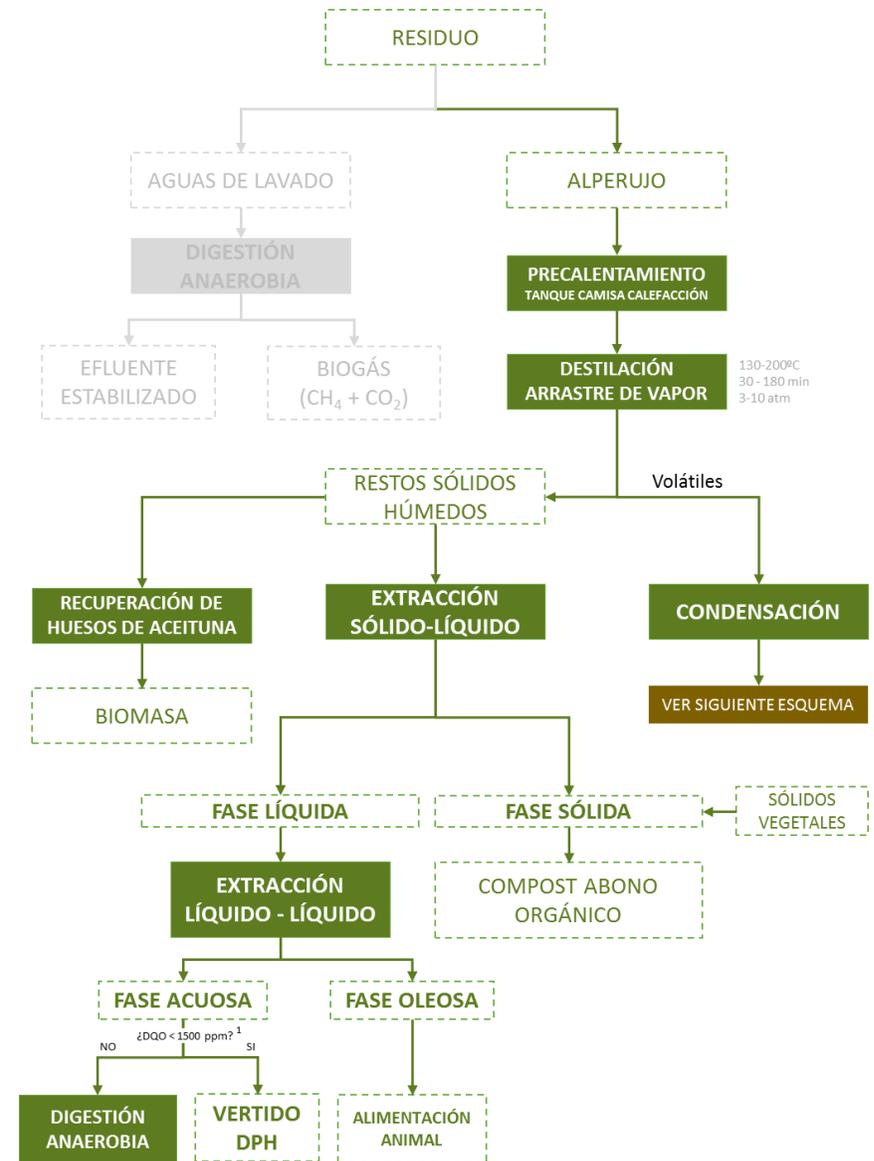
# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO

**Separación sólido-líquido** → Se emplea una centrifugadora para tal fin. En ella se obtiene por un lado la pulpa, para el posterior compost, y una fase líquida.

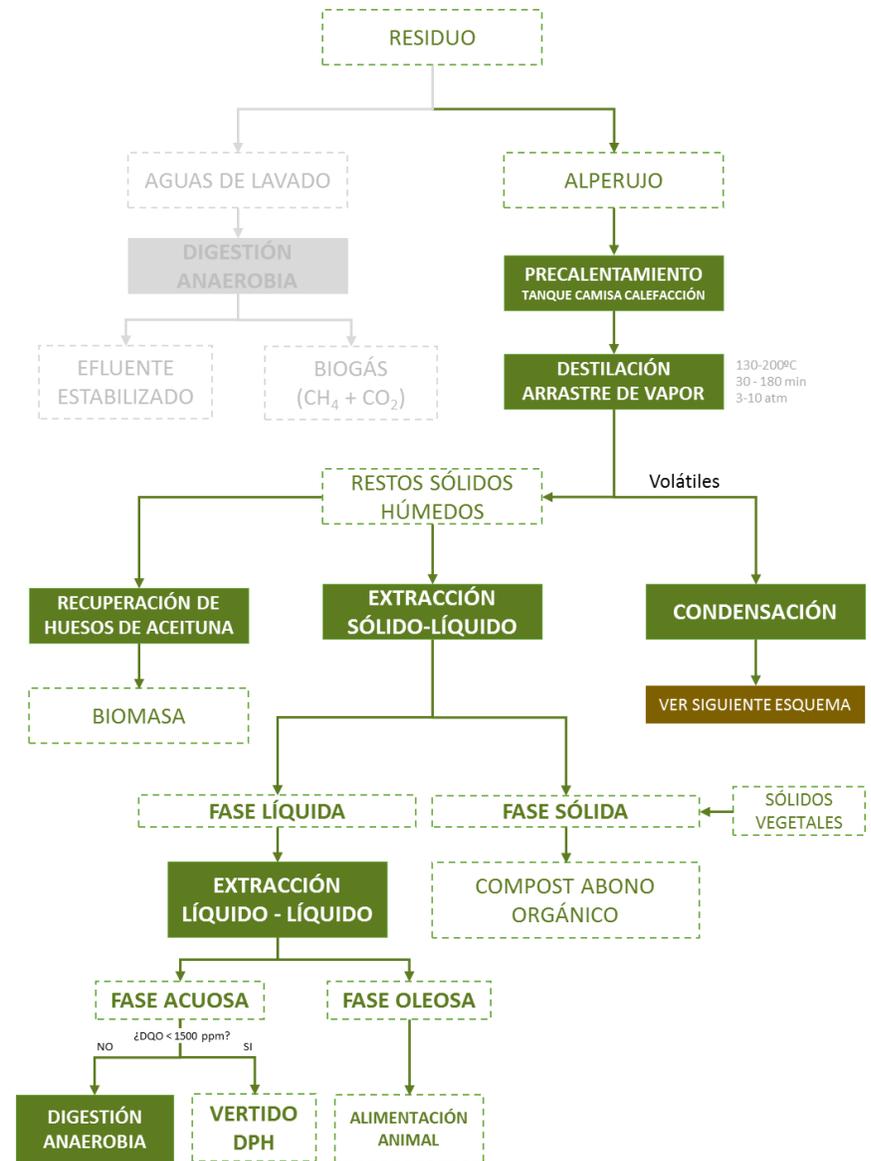
Existen dos formas de disponer la mezcla para la fermentación:

- **Pila dinámica al aire libre (sistema tradicional)**
- **Sistema de biorreactores cerrados con aireación forzada**

Lo siguiente: **cribado a fino** (<10mm) del compost y puesta en el mercado. (Economía circular).



# 13. TRATAMIENTO DEL ALPERUJO





**GRACIAS**

PROYECTO  
**AZZAYT**