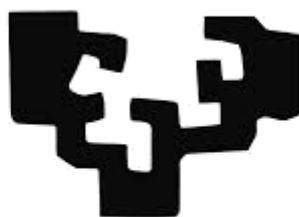


Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián



Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

eman ta zabal zazu



UPV EHU

Máster en Ingeniería de Materiales Renovables

**FRACCIONAMIENTO DEL LICOR GASTADO EN
PASTEADO AL SULFITO ÁCIDO MEDIANTE
ULTRAFILTRACIÓN**

AUTOR: JAVIER FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

DIRECTOR: JALEL LABIDI

Julio - 2014

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer al profesor Jalel Labidi la oportunidad brindada para realizar este trabajo, además de sus labores de dirección y apoyo en todo momento.

A todos los miembros del grupo de investigación en Procesos de Biorrefinería (Luis, Ara, Ane, René, Raquel, Xabi, Abdelkahder, Itzi, Ander, Patricia, Rafael, Gorka, Cris, Urru, Edu, Oihana y María). Gracias por soportar mi ruidosa experimentación, por los descansos, por las cenas que hubo y que vendrán, por dejarme aprender de vosotros.

A mis compañeros del Máster (Itsaso, Izaskun, Iñaki, Jon, Iban, Gorka, Olatz y Leire) por habérmelo pasado tan bien mientras aguantábamos un chaparrón tras otro. Siempre habrá hueco para más sagardotegias.

A todos ellos, muchas gracias por sencillamente haberme tratado como uno más. Eskerrik asko denoi eta etorkizunean zorte ona.

Al Labhydrolysis de la Universidad de Cantabria, por haberme facilitado tanto el trabajo que he llevado a cabo y su entera disposición siempre que les necesité.

A mis padres, por ser mis “mecenaz”, espero algún día poder devolveros algo de lo que me enseñáis día a día.

Y por último, a la razón de todo, la causa que mueve mis actos, gracias por haber estado ahí siempre, en especial en los malos momentos, tú me sostuviste. Por todo este año juntos, sea cual sea nuestro destino una parte de mi permanecerá siendo tuya, sea a 10 km o a 6000.

A todos ellos, gracias por haber formado parte de esta experiencia.

ÍNDICE

MARCO Y OBJETIVO DEL TRABAJO.....	2
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Industria de Pasta de Celulosa	4
1.1.1. Materia prima: madera.....	4
Celulosa.	6
Hemicelulosa.	7
Lignina.....	7
Sustancias de bajo peso molecular.	9
1.1.2. Pasta <i>dissolving</i> . Proceso al sulfito ácido.....	9
1.2. Biorrefinería forestal integrada	10
1.3. Valorización del licor gastado.	12
Lignosulfonatos.	13
Azúcares.	15
1.4. Fraccionamiento del licor.	15
Evaporación.....	16
Caustificación.	16
Extracción con disolventes orgánicos.....	16
Adsorción.	17
Intercambio iónico.....	17
Tratamientos con tecnologías de membrana: Ultrafiltración.	18
1.5. Fundamentos teóricos de la ultrafiltración.....	19
1.6. Fenómenos de reducción de flujo en ultrafiltración.	21
1.6.1. Polarización por concentración.	22
1.6.2. <i>Fouling</i>	22
1.6.3. Control de la polarización por concentración y <i>fouling</i> de membrana.....	23
1.7. Fundamentos matemáticos de la ultrafiltración.	24
1.7.1. Mejora del flujo.	26
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
2.1. Materiales.....	28
2.2. Equipo.....	28

2.3. Experimentos.....	30
2.4. Análisis.....	32
3. RESULTADOS.....	35
3.1. Caracterización del licor.....	35
3.2. Resultados de ultrafiltración.....	37
3.2.1. Evaluación de membranas: selectividad de separación.....	37
3.2.2. Evaluación de membranas: rendimientos.....	42
3.3. Ultrafiltración: sistemas en serie.....	48
3.3.1. Selectividad de separación en sistemas en serie.....	49
3.3.2. Rendimientos de separación en sistemas en serie.....	52
3.3.3. Elección del sistema óptimo en serie.....	54
4. CONCLUSIONES.....	63
5. BIBLIOGRAFÍA.....	67

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
PHB	Polihidroxi-butiratos
PBS	Polibutil-succianatos
Da	Daltons
HMF	Hidroximetilfurfural
LS	Lignosulfonatos
PHA	Polihidroxi-alcanoatos
R_{obs}	Rechazo observado
R_{tr}	Rechazo real
C_p	Concentración en el permeado
C_b	Concentración en la solución <i>bulk</i>
C_m	Concentración en la superficie de la membrana
J	Flujo
ΔP	Presión transmembrana
η_p	Viscosidad dinámica
$\Delta \pi$	Diferencia de presión osmótica
R_m	Resistencia de la membrana
R_c	Resistencia adicional por la capa de gel
C_0	Concentración en la alimentación
C_r	Concentración en el rechazo
VR	Volumen de reducción
V_p	Volumen de permeado
V_0	Volumen inicial
k	Coefficiente de transferencia de materia
Y	Rendimiento de operación
UF	Ultrafiltración
SSSL	Licor gastado concentrado
$OH_{fenólicos}$	Grupos hidroxilo de estructuras fenólicas
GPC	Cromatografía de permeación de gel
M_w	Distribución molecular media en peso
M_n	Distribución molecular media en número
I	Índice de polidispersidad
Q_p	Caudal de permeado

MARCO Y OBJETIVOS

MARCO Y OBJETIVO DEL TRABAJO

El trabajo que se presenta a continuación se enmarca dentro del proyecto europeo BRIGIT (www.brigit-project.eu) cuyo principal objetivo es la obtención de materiales de alto valor añadido a partir de biomasa lignocelulósica. Más detalladamente, obtener biopolímeros generados por fermentación de monosacáridos como el PHB y PBS, para su empleo en la formulación de composites con aplicaciones en el sector automovilístico, concretamente en interiores de camiones y autobuses.

Este proyecto se diferencia de otros de similar índole en cuanto a su materia prima, pues dentro de biomasa lignocelulósica se ha optado por una corriente residual del proceso de fabricación de pasta de celulosa, dado que es una corriente que se produce en cantidades abundantes y de la que se considera que actualmente no se ha aprovechado su gran potencial de valorización.

En este punto entra en juego la empresa Sniace S.A., una empresa dedicada a la producción de pasta de celulosa, ubicada en Torrelavega (Cantabria) y que genera como subproducto de dicha actividad un licor gastado, rico en componentes procedentes de la degradación de la madera (lignosulfonatos y monosacáridos principalmente).

Dentro de las instalaciones que posee la empresa, se ha emplazado un laboratorio dirigido por la Universidad de Cantabria, denominado Labhydrolysis, encargado del estudio del proceso de pasteado así como de diferentes técnicas de fraccionización para la maximización del potencial de valoración de dicha corriente.

A partir de esta situación, surge la colaboración entre el Labhydrolysis y el grupo de Procesos de Biorefinería, de la Escuela Politécnica de Donostia/San Sebastián, perteneciente a la Universidad del País Vasco en cuyas instalaciones se ha desarrollado una de las técnicas propuestas por el proyecto europeo para la fraccionización del licor gastado producido en Sniace S.A. Concretamente, la técnica empleada ha sido la ultrafiltración, un proceso basado en la tecnología de membranas y cuyo fenómeno de separación se fundamenta en el diferente tamaño de partículas involucradas en el proceso.

A lo largo de este documento se presentará el estudio realizado sobre la etapa de ultrafiltración tomando como materia prima el licor gastado producido por Sniace S.A., caracterizando tanto la materia inicial como los productos obtenidos. A pesar del que el proyecto europeo Brigit se centra principalmente en la obtención de monómeros fermentables, tiene una vertiente de investigación encargada del estudio de la otra fracción importante de esta corriente, los lignosulfonatos. Por lo tanto, se ha planteado este proyecto con vistas, no sólo al estudio de una etapa para la purificación de monosacáridos fermentables, sino también como una caracterización de los lignosulfonatos separados por esta técnica de tal forma que pueda maximizarse el potencial de valoración en las dos corrientes obtenidas, monómeros fermentables por un lado y lignosulfonatos por otro.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Industria de Pasta de Celulosa

La pasta celulósica es una de las materias primas más abundantes en el mundo, cuyo principal destino es su utilización en la producción de papel y cartón, con un incremento notable dentro de la variedad de producto de celulosa en la industria textil, de alimentación y farmacéutica.

El proceso de pasteado trata básicamente de extraer las fibras de celulosa del resto de componentes de la madera a través de procesos mecánicos y/o químicos (Sjöström, 1993).

Las etapas características en que se puede dividir el proceso de obtención de pasta celulósica se muestran a continuación (Sixta, 2006):

- Preparación de la materia prima: en esta etapa se procesa la materia prima de acuerdo a las condiciones que ha de cumplir para poder entrar al proceso de pasteado. Son operaciones como: lavado de troncos, descortezado y astillado que facilitan el tratamiento posterior.
- Pasteado: empleando diferentes técnicas, clasificadas en mecánicas, químico-mecánicas y químicas.
- Lavado: fase en la que se eliminan impurezas que acompañan la pasta.
- Depuración y acondicionamiento: las fibras se tratan para dejarlas sin sustancias extrañas y con un tamaño y espesor específico para facilitar etapas posteriores.
- Blanqueo: eliminación de componentes coloreados de la pasta, principalmente lignina. El nivel de blanqueo será definido en función de la utilidad final que se quiera dar al producto.

1.1.1. Materia prima: madera.

Para la mejor comprensión del proceso de obtención de pasta de celulosa, es necesario conocer la materia prima empleada, puesto que en función de dicha materia variarán las condiciones, rendimientos, etc; así como para comprender las etapas *downstream* que se han de desarrollarse posteriormente.

La pasta de celulosa fabricada en la empresa Sniace S.A. utiliza como materia prima madera. La madera puede considerarse como biomasa lignocelulósica en base a su composición en diferentes macrocomponentes, descrita por la Figura 1. Los componentes principales son la celulosa, hemicelulosa y lignina, aunque también existen componentes de bajo peso molecular en relación a los primeros denominados comúnmente extraíbles y cenizas o sustancias minerales.

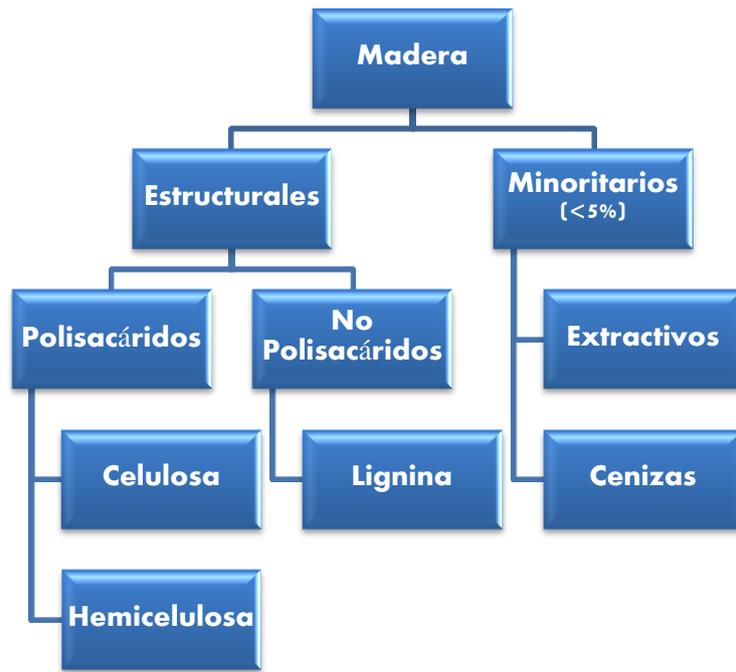


Figura 1. Clasificación de los macrocomponentes de la madera.

La composición de cada uno de estos grupos en la madera varía principalmente en función del tipo de madera, clasificada en *softwood* o *hardwood*. En el caso de Sniace S.A la madera utilizada es madera *hardwood* de la especie *Eucalyptus globulus*. En la Tabla 1 se presenta la composición en macrocomponentes de la madera empleada en la factoría según estudios previos del grupo Labhydrolysis (Rueda et al., 2014).

Tabla 1. Composición del *Eucalyptus globulus*.

Macrocomponentes	%
Celulosa	42,25
Hemicelulosas	24,92
Lignina	26,98
Extractivos	1,50
Otros	4,00

A continuación se describen las características y propiedades de estos macrocomponentes:

Celulosa.

Se trata del polímero más abundante en la naturaleza, su principal misión en la madera es como componente estructural. Puede definirse como un homopolímero completamente lineal, es decir, sin ramificaciones, constituido por unidades de β -D-glucosa, unidas entre ellas mediante enlaces β -glucosídicos (1 \rightarrow 4), donde dos moléculas de glucosa se combinan entre sí eliminando una molécula de agua entre dos hidroxilos de los carbonos 1 y 4 (Figura 2). El grado de polimerización que puede alcanzar la celulosa oscila en un amplio rango en función de su origen, no obstante, para maderas se considera un valor aproximado de 10.000.

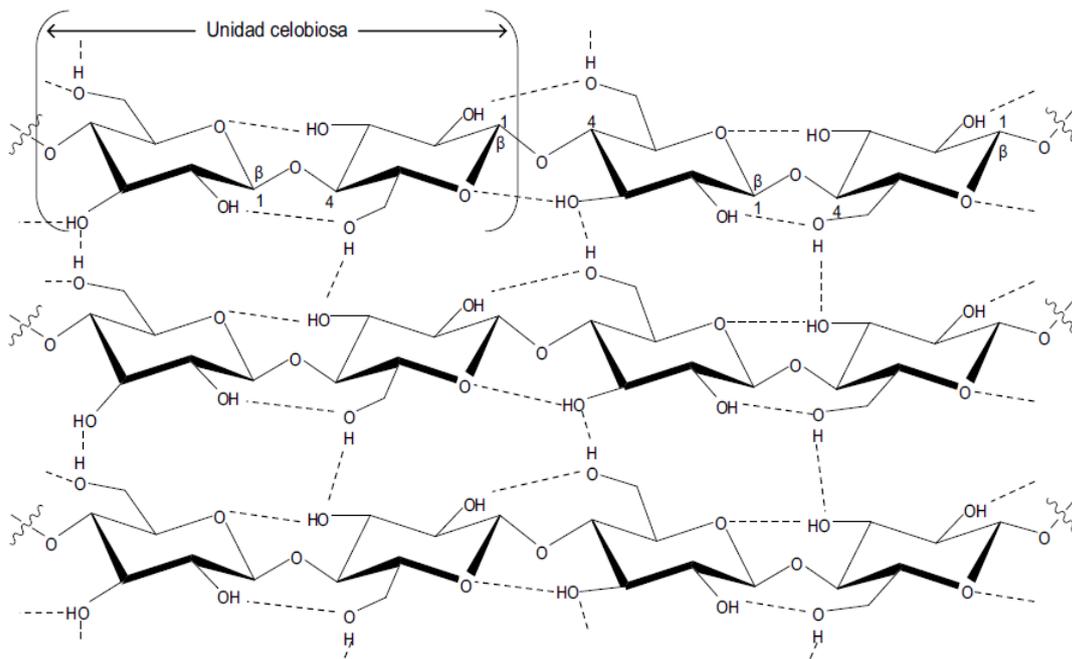


Figura 2. Estructura de la celulosa donde se muestra la unidad de celobiosa, la conformación β (1 \rightarrow 4) y los enlaces por puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares (Marqués, 2010).

Los numerosos grupos hidroxilos que componen esta macromolécula permiten la formación de puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares. La unión de cadenas en un mismo plano o con cadenas en planos superiores o inferiores permite la formación de microfibrillas, y la unión de éstas entre sí genera la fibra de celulosa, cuyos agregados forman la pared celular (Lennholm y Henriksson, 2007).

En cuanto a su disposición espacial, la celulosa se organiza en zonas cristalinas y amorfas. Los enlaces de hidrógeno son los encargados de generar una estructura altamente ordenada que generan un alto grado de cristalinidad. Cuanto mayor sea la densidad de estos enlaces mayor será el índice de cristalinidad en esa región. Por el contrario, en las zonas en las que donde existe un menor número de estos enlaces, la estructura es más desorganizada, produciéndose zonas amorfas que son más susceptibles a sufrir ataque químico (Annergren, 1996; García Hortal, 2007).

Hemicelulosa.

Se considera el segundo polisacárido más abundante, tan sólo por detrás de la celulosa. Al contrario que ésta, se trata de un polímero con ramificaciones, amorfo y heterogéneo, que constituye entorno al 15-35% de la biomasa lignocelulósica y que posee un grado de polimerización de 80 a 200. Su función se basa en formas interfaces en la matriz de la pared celular generando la unión entre celulosa y lignina mediante interacciones covalentes y no covalente (Christopher, 2013).

La hemicelulosa está constituida por heteropolisacáridos complejos ramificados, formados por pentosas (β -D-xilosa, α -L-arabinosa) y hexosas (β -D-manosa, β -D-glucosa, α -D-galactosa). La parte principal de la cadena está constituida principalmente por unidades de xilosa, unidas mediante enlace β -(1 \rightarrow 4) glucosídico donde los grupos hidroxilos de azúcares pueden ser parcialmente sustituidos por arabinosa, ácidos urónicos (ácido α -D-glucurónico, α -D-4-O-metilgalacturónico y α -D-galacturónico) y grupos acetilo (Egüés et al., 2013).

Los xilanos constituyen el principal heteropolisacárido en la hemicelulosa para maderas duras, formado principalmente de xilosa, arabinosa y ácido glucurónico. La hemicelulosa se diferencia de la celulosa por su mayor velocidad de hidrólisis en medio ácido y solubilidad en álcali, además del grado de polimerización (200-300 para hemicelulosa y en torno a 10000 para la celulosa) (Toledano, 2012).

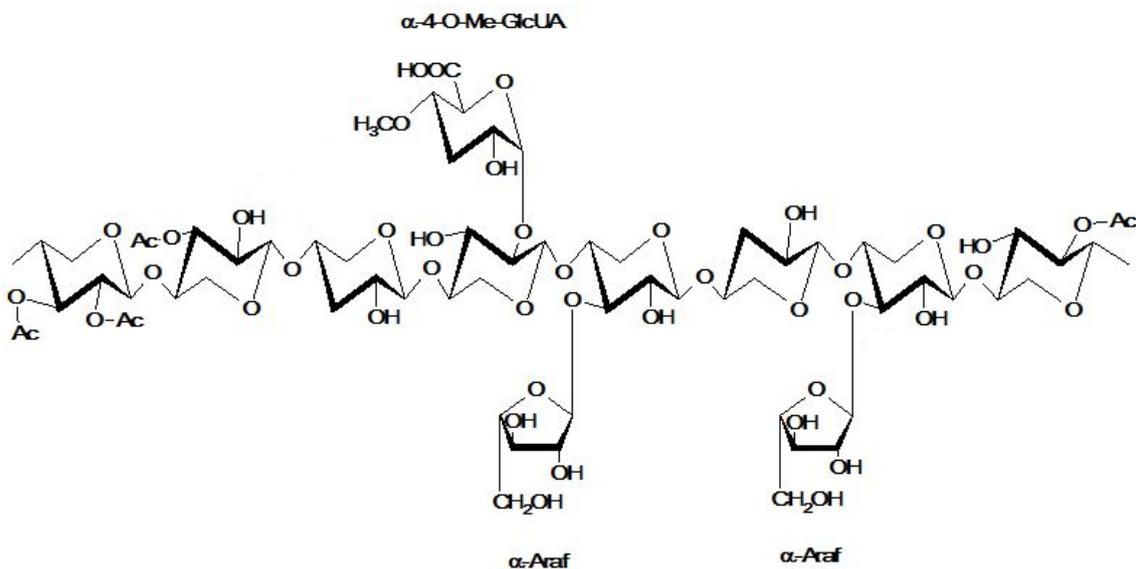


Figura 3. Ejemplo de estructura de xilano. Ac: grupo acetilo; α -Araf: α -arabinofuranosa; α -4-O-Me-GlcA: α -4-O-ácido metilglucurónico (Sunna y Antranikian, 1997).

Lignina.

Es el segundo polímero más abundante en la naturaleza, confiere soporte mecánico y rigidez a las plantas además de transporte interno de agua, nutrientes y protección contra el ataque de microorganismos. La principal función de la lignina en las plantas es la de

barrera biológica, así como material de unión que enlaza las hemicelulosas y la celulosa conformando así la pared celular.

Su estructura química es difícil de definir porque su estructura y propiedades están directamente relacionadas con el proceso de extracción y el tipo de materia prima empleada por lo que no es posible conocer con exactitud su peso molecular, se estima que puede variar entre 1.000 y 20.000 Da. Generalmente, es una macromolécula amorfa de polifenoles, compuestos por un gran número de grupos funcionales polares (Gordobil et al., 2014). Dentro de esta estructura, existen tres unidades principales de fenilpropano (monolignos), cuyos precursores son el alcohol coniferílico (G), alcohol sinapílico (S) y alcohol p-coumarílico (H), dichos componentes se muestran en la Figura 4 y se diferencian entre sí en el número de grupos metoxilo sustituyentes (Toledano, 2012).

Consiste en una red tridimensional aleatoriamente enlazada a las hemicelulosas. Las hemicelulosas están asociadas a la lignina a través de las unidades de arabinosa, xilosa y galactosa por enlaces de tipo glucosídico, éter bencílico y éster bencílico formando complejos lignina-polisacáridos (Watanabe 2003).

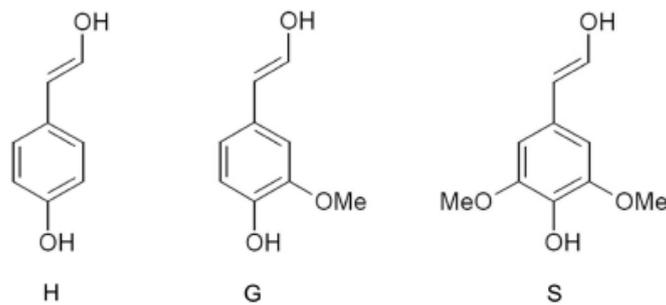


Figura 4. Monolignos más comunes en la lignina. H: p-coumarílico. G: alcohol coniferílico. S: alcohol sinapílico (Toledano, 2012).

Dependiendo de cuál sea el origen de la lignina la estructura que presente puede tener variaciones en lo concerniente a la composición de monolignos. En el caso de la lignina de la madera dura, intervienen predominantemente dos unidades que se repiten, la unidad guayacilo (G) y la unidad siringilo (S) en unas proporciones que van desde 4:1 hasta 2:1 (Alonso Rubio, 2002). Existen varias teorías que pretenden describir la molécula de la lignina, todas ellas con diferencias entre sí. En la Figura 5 se muestra uno de los ejemplos más establecidos en diversos estudios bibliográficos, la molécula de lignina propuesta por Adler (1977).

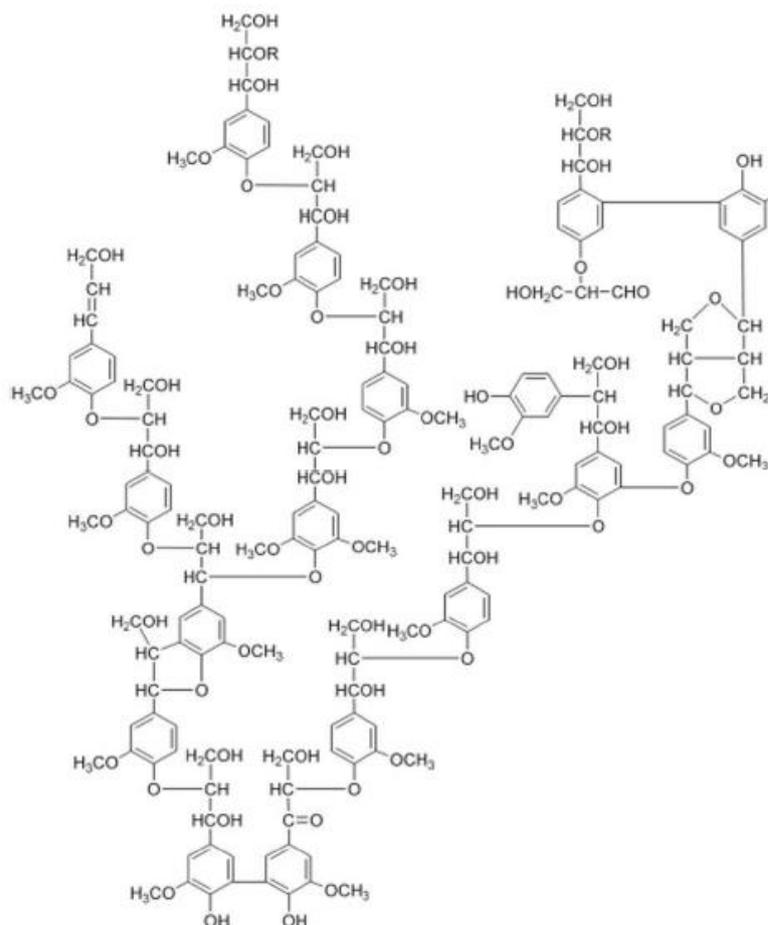


Figura 5. Modelo estructural de la molécula de la lignina propuesto por Adler en 1977.

Sustancias de bajo peso molecular.

Más allá de los componentes estructurales ya descritos, existen también otros componentes minoritarios orgánicos e inorgánicos. El contenido en estos componentes puede variar significativamente según, tanto el origen, debido a factores genéticos y ambientales, como fisiología y morfología del material en cuestión.

En cuanto a los componentes orgánicos minoritarios, comúnmente son oligómeros, denominados extractivos, formados por un carbohidrato, proteínas, hidrocarburos, aceites, aromáticos, lípidos, almidones, fenoles, ceras... de bajo peso molecular y que son sintetizados por la propia planta para un fin específico (aporte de elasticidad o permeabilidad, propiedades antifúngicas, etc) (García, 2013).

1.1.2. Pasta *dissolving*. Proceso al sulfito ácido.

Es un proceso químico ácido de pastado donde se utilizan sulfitos y bisulfitos para la deslignificación. Es más fuerte que el proceso alcalino y permite una mejor separación de la celulosa. El licor de cocción es una disolución de ácido sulfitos y bisulfitos que se prepara disolviendo dióxido de azufre en agua y haciéndola reaccionar con una base.

de mercado a la vez que mantenga su principal actividad, la producción de pasta de celulosa y papel.

La biorrefinería forestal integrada, consiste en un modelo de planta que puede procesar biomasa de base forestal como madera y restos forestales para la producción de biocombustibles y bioproductos, incluyendo la producción de fibra celulósica de pasta y papel, tal y como se muestra en la Figura 7 (Fernández-Rodríguez, 2013).

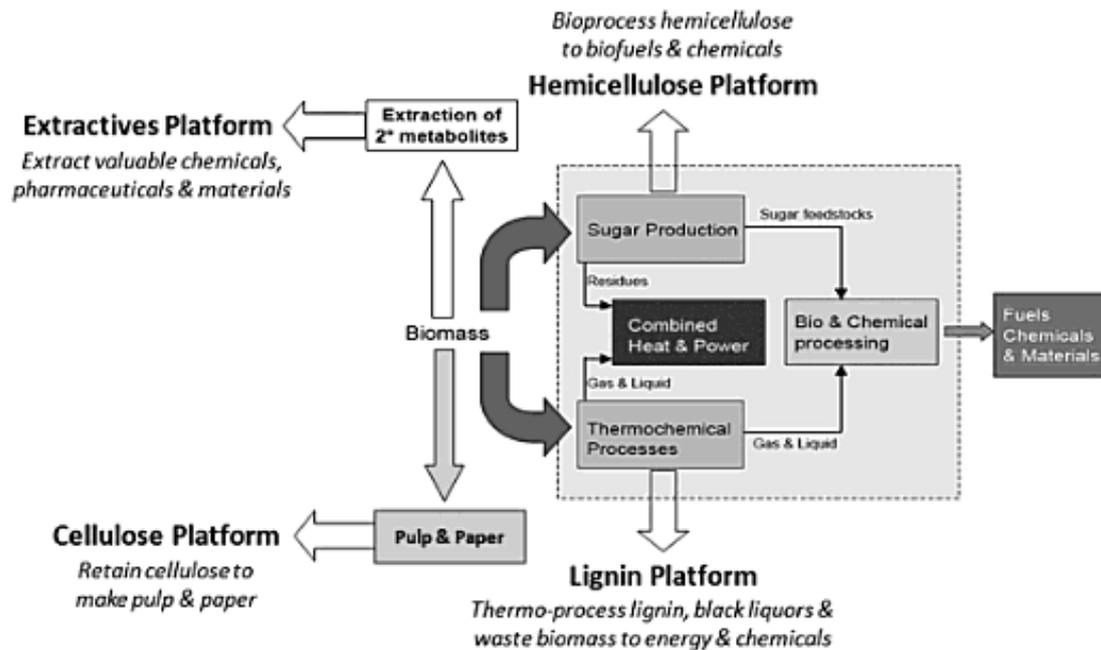


Figura 7. Esquema de funcionamiento de una Biorrefinería Forestal Integrada (Christopher, 2013).

La biorrefinería aprovecha, por tanto, las ventajas de los numerosos componentes de la biomasa y sus intermedios, maximizando de este modo el valor de los derivados de biomasa. Para ello emplea un enfoque multidisciplinar que integra métodos físicos y mecánicos, conversiones químicas y biológicas, catálisis y biocatálisis, todo ello para obtener procesos de alta eficiencia, de bajo coste, y con reducido consumo energético (Ramaswamy et al., 2013).

La etapa de cocción en una planta de pasteado al sulfito ácido puede considerarse como un proceso de hidrólisis ácido en el que no interesa la completa desintegración de los polímeros iniciales de la madera, pues se deben mantener las fibras de celulosa para la fabricación de la pasta.

La hemicelulosa bajo estas condiciones ácidas se hidroliza a sus respectivos monómeros. Parte de estos azúcares monoméricos al encontrarse a alta temperatura y presión y condiciones ácidas se descomponen en diferentes productos como furfural, hidroximetil furfural (HMF), ácido levulínico, etc. Por otro lado, ocurren dos reacciones en la formación de lignosulfonatos: fragmentación y sulfonación. El resultado de estas reacciones es una lignina sulfonada (lignosulfonatos) soluble en agua (Rueda et al.,

2014). Esto significa que el licor que se elimina de la pasta contiene lignina sulfonada de distintos tamaños moleculares (los lignosulfonatos), azúcares monoméricos, productos de descomposición, sales inorgánicas y pequeñas cantidades de extractivos procedentes de la madera.

1.3. Valorización del licor gastado.

En el caso de Sniace S.A., el licor gastado tras pasar por un proceso de concentración por evaporación, se envía a las instalaciones de Lignotech Ibérica, donde será procesado para la venta como lignosulfonatos (Figura 8).

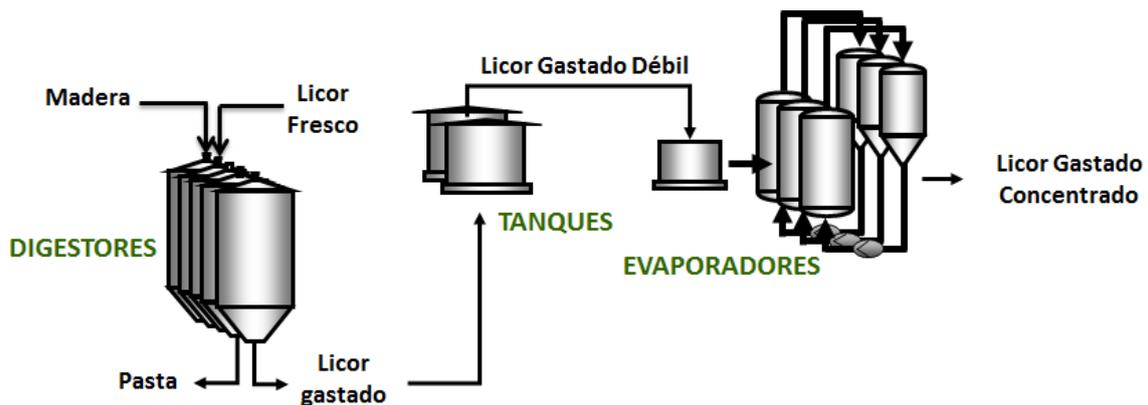


Figura 8. Esquema de obtención del licor gastado en la planta de SNIACE SA.

La empresa Lignotech Ibérica, empresa perteneciente en parte al grupo Sniace S.A en un 40 % (60 % restante Borregaard LignoTech) es la encargada de la gestión de esta corriente. El lignosulfonato cálcico de partida tiene un alto contenido en carbohidratos e impurezas, de modo que en primer lugar se centrifuga para su empleo de forma directa o se trata con NaOH a 90 °C para convertir los azúcares a ácidos carboxílicos. Se puede realizar otra etapa de refinado mediante intercambio iónico por adición del sulfato del catión que se pretende incorporar pues el calcio se separa como sulfato al ser muy insoluble en ese medio. El único metal que no se puede retirar es el magnesio, derivado del uso de dolomita en el proceso de papeo, ya que en su sulfato es bastante soluble (Alonso, 2002). En la Figura 9 se describe el diagrama de este proceso añadiendo los nombres comerciales de los productos que pueden obtenerse en función de dónde se detenga el proceso.

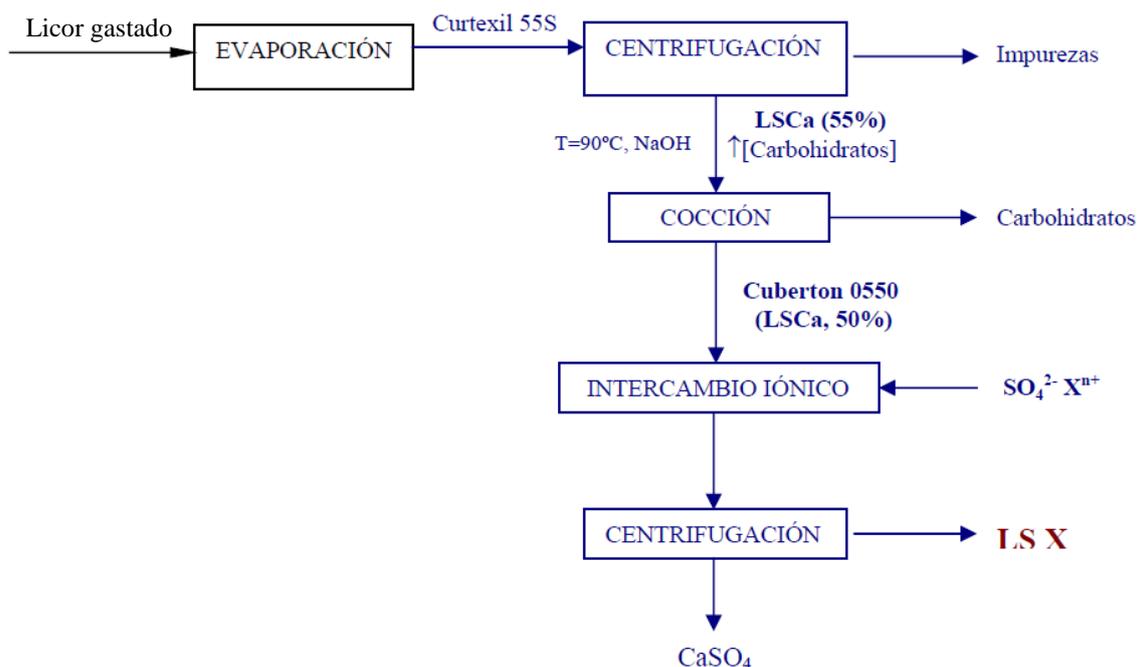


Figura 9. Esquema del tratamiento de licor gastado concentrado por parte de LignoTech Ibérica (Alonso, 2002).

Actualmente estos lignosulfonatos tienen como aplicación más común la de aditivo en morteros debido a su alto poder higroscópico. No obstante, son considerados como un subproducto de bajo valor añadido que eran comercializados en forma de licor negro no purificado y concentrado para reducir el coste de transporte.

La composición de esta corriente se muestra en porcentajes aproximados referidos a la materia orgánica en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición en materia orgánica del licor gastado

Componente	Composición (%)
Lignosulfonatos	60-70
Azúcares monoméricos	25-35
Productos de descomposición	0,5-1,5

Partiendo del concepto de biorrefinería para la valorización de esta corriente, se destaca como interesante tanto el contenido en lignosulfonatos como en azúcares que, al encontrarse ya en estado monomérico, pueden ser convertidos en biocombustibles o bioproductos de alto valor añadido mediante procesos biotecnológicos.

Lignosulfonatos.

Pueden ser definidos como polielectrolitos hidrofóbicos. Esta definición se fundamenta en el hecho de que dependen de sus grupos ionizados para ser solubles en agua, al menos necesita un grupo sulfonado por cada cuatro unidades de fenilpropano para ser

soluble en agua. Los lignosulfonatos, por tanto, se comportan de forma similar a polímeros sintéticos sulfonados empleados como aditivos reductores de agua. En general, tienden a tener una polidispersidad bastante elevada en comparación con otros polímeros obtenidos mediante reacciones de condensación u otro tipo de ligninas como las *Kraft* o *organsolv*. Poseen una gran variedad de grupos funcionales que complican la predicción de sus configuraciones y el efecto esperado que puedan tener en diferentes sistemas. Un fenómeno importante para la función de los lignosulfonatos en sistemas cementeros es que una baja relación de grupos sulfonados respecto a grupos fenólicos o carboxílicos conduce a reducir su estabilidad en soluciones alcalinas ricas en iones calcio (Reknes, 2013) En la Figura 10 se presenta un ejemplo de estructura molecular del lignosulfonato propuesto por Zakzeski et al. (2010).

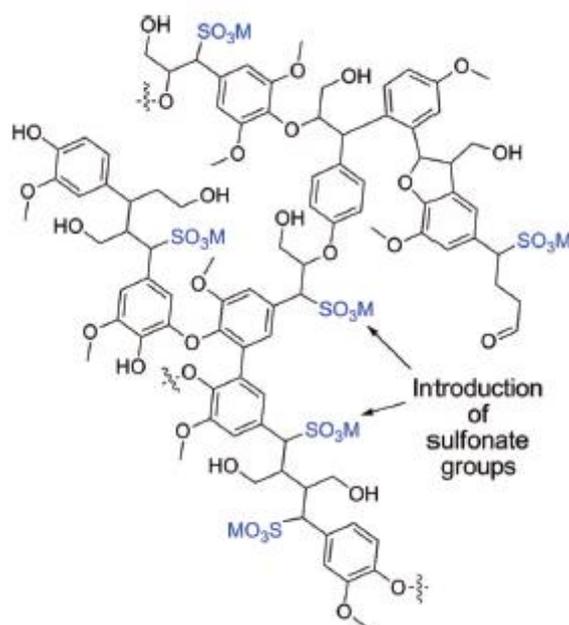


Figura 10. Modelo propuesto de molécula de lignosulfonato (Zakzeski et al., 2010)

En contraposición con la lignina procedente del proceso del proceso Kraft, el más instaurado a nivel mundial, el lignosulfonato no puede quemarse para aprovechamiento como energía calorífica. Por lo tanto, la valorización de este subproducto en nuevos materiales o productos no compite directamente con la de requerimiento energético como si ocurre en las ligninas Kraft, por lo que su investigación se presupone de mayor relevancia a la hora de valorización de residuos industriales. También es cierto que sus propiedades como alto índice de polidispersidad, carga eléctrica, propiedades mecánicas... aumentan la dificultad de transformación de éstos a ciertos productos en comparación con ligninas Kraft (Laurichesse y Avérous, 2014).

Los lignosulfonatos tienen una producción mundial de en torno a 1,5 Mton/año y se emplean como aditivo higroscópico en cementos, emulsionantes o dispersantes (Duval et al., 2013); pero además son propensos a ser modificados para generar unas propiedades adecuadas que permitan su empleo en formulación y combinación en la síntesis de nuevos materiales y productos, desde adhesivo para tableros (El-Mansouri y

Salvadó, 2006) hasta incluso como fuente de carbono para la obtención de fibras de carbono (Kadla et al., 2013).

Principales productores a nivel mundial (Lora, 2008):

- Borregard LignoTech. Es el mayor productor a nivel mundial de lignosulfonatos con más de 500 000 toneladas (base seca) de lignina producida anualmente.
- Tembec. Es el segundo productor de lignosulfonatos a nivel mundial. La compañía posee tres plantas de pasta al sulfito en Europa y Norte América con una producción de 570 000 toneladas de lignosulfonatos al año a pesar de que la mayor parte de los licores gastados son quemados para aprovechamiento de su energía calorífica.
- La Rochette Venizel, localizada en Francia, ofrece lignosulfonatos de sodio, amonio, magnesio y calcio.
- Nippon Paper Chemicals. Se encuentra situada en Japón y sus lignosulfonatos se clasifican según su distribución de pesos moleculares y grado de sulfonación.
- Cartiere Burgo. Productor italiano con capacidad de 40 000 toneladas al año en base seca de lignosulfonatos.
- Domsjö Frabriker AB. Situada en Suecia, con capacidad para producir 25 000 toneladas al año de lignosulfonatos procedentes de madera blanda.

Azúcares.

En este grupo de componentes se encuentran todos aquellos sacáridos que forman parte de la estructura de la hemicelulosa, mayoritariamente xilosa, y parte de la celulosa, únicamente glucosa. Estos componentes ofrecen una amplia posibilidad de conversión a productos finales de alto valor añadido, desde producción de biocombustibles como bioetanol o biobutanol (Fatehi, 2013), productos específicos como xilitol (Misra et al., 2011), incluso materiales como polihidroxialcanoatos (PHA) (Naranjo et al., 2013). Es por ello que los azúcares de esta corriente se consideran su componente más interesante para su transformación en productos de alto valor añadido mediante procesos de fermentación, sin embargo, en este tipo de proceso la introducción al sistema de otros componentes como los productos de descomposición y lignosulfonatos pueden suponer un grave problema por inhibición de los microorganismos encargados de su transformación. Por lo tanto, su empleo directo en etapas biotecnológicas es desaconsejado dado que los rendimientos serían muy bajos. Es por ello que se plantea la fraccionización del licor gastado, de manera que puedan valorizarse los diferentes componentes por separado obteniendo mejores rendimientos y propiedades de los productos finales.

1.4. Fraccionamiento del licor.

En el caso de estudio que se trata en este trabajo se parte de una corriente principalmente compuesta por dos componentes: lignosulfonatos y azúcares monómeros. Ambos componentes ofrecen distintas posibilidades de transformación en

productos de alto valor añadido, sin embargo, para llevar a cabo estos procesos, es necesaria la separación de ambos componentes para poder alcanzar unos rendimientos aceptables en ambas vías para que realmente puedan llevarse a cabo a escala industrial.

Existen numerosos tratamientos para la separación de este tipo de corrientes que se pueden clasificar en químicos, físicos o biológicos. A continuación se describen algunas de las técnicas más comunes para esta finalidad.

Evaporación.

La evaporación es un proceso sencillo en el que se eliminan ácido acético, furfural y otros componentes volátiles que existan en el licor. Converte et al. (2000) consiguió una disminución de ácido acético y furfural de 31,2 a 1,0 g/L y de 1,2 a 0,5 g/L respectivamente utilizando una etapa de evaporación de 160 minutos. Por otro lado la concentración de HMF tan sólo disminuye un 4% (Mussato y Roberto, 2004). Se suelen emplear para este tipo de procesos evaporadores a vacío de efecto múltiple, en los que tan sólo es necesario un aporte de calor en el primero de los evaporadores que componen la batería, el resto aprovecha el calor de la corriente gaseosa de la etapa anterior para evaporar la corriente que llegue a él (Fatehi, 2013). Actualmente es la técnica que se emplea en la empresa Sniace S.A.

Caustificación.

Este tratamiento recibe el nombre de método Howard, el cual consiste en la adición de cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en dos fases. En la primera se provoca la precipitación de los sulfatos de calcio y en la segunda la precipitación de los lignosulfonatos. La separación de lignosulfonatos puede alcanzar valores del 95-98%, sin embargo, existen inconvenientes, principalmente en cuanto a los azúcares, puesto que se degradan durante el proceso de caustificación. La degradación de azúcares aumenta con el aumento del pH y de la temperatura, sin embargo, es difícil especificar la velocidad de reacción de degradación que permitiese predecir la cinética de degradación de inhibidores y azúcares para encontrar unas condiciones óptimas de caustificación (Purwadi et al., 2004). Por otro lado, el método Howard es un método de separación que se basa en la diferente tolerancia a la fuerza iónica que los lignosulfonatos en función de su grado de sulfonación. Al adicionar la lechada de cal la fuerza iónica del calcio que pasa a la disolución hace que precipiten las fracciones de lignina menos sulfonadas (más hidrofóbicas) mientras que permanecen en disolución las más sulfonadas (más hidrofílicas), por tanto, para aquellos lignosulfonatos con un grado de sulfonación más alto no será posible la separación mediante este método.

Extracción con disolventes orgánicos.

Esta técnica fundamenta su aplicación en la diferente solubilidad en otros disolventes que muestran los componentes que constituyen el licor gastado. Este licor es de fase acuosa, por lo que se deben emplear disolventes de naturaleza orgánica. El proceso se realiza en rangos de temperatura de 20-40 °C y aumentando el pH de valores ácidos (3-

3,5) a valores neutros (6,5-7) con CaCO_3 o Ca(OH)_2 con relaciones de volumen entre hidrolizados/extractante variables en torno a 5:1. La fase orgánica se enriquece principalmente en compuestos fenólicos (lignina) y, tras separación por decantación, es evaporada a vacío a temperatura de 40 °C (Cruz et al, 2005). Por tanto, se obtiene un sólido que contiene principalmente lignina mientras que por otra parte la fase acuosa será rica en azúcares monoméricos. El disolvente más aplicado para este proceso es el acetato de etilo, con rendimientos de separación de lignina de 85-90% (Cruz et al., 1999). El principal inconveniente que presenta esta técnica es la dificultad de manejo de estos disolventes a escala industrial por su elevada inflamabilidad y toxicidad (Moure et al., 2007).

Adsorción.

La adsorción es una técnica ampliamente establecida como proceso de eliminación de componentes orgánicos (fenoles, hidrocarburos...) de corrientes acuosas (agua para consumo humano y/o residuos de aguas) a escalas industriales. Basándose en este hecho, se ha realizado una amplia investigación de adsorción de diferentes componentes fenólicos (ácido gálico, ácido p-hidroxibenzoico ácido siringílico) disueltos en varias corrientes residuales acuosas sobre carbón activo (Sulaymon y Ahmed, 2008). En trabajos previos (Dashtban et al., 2014) se introdujo esta técnica para el tratamiento de licor procedente de un planta de pasta de celulosa al sulfito, con el fin de aislar la lignina y hemicelulosa (en forma de oligómeros) que contienen estos licores, obteniendo unos rendimientos cercanos al 39% en la turbidez de dicha corriente.

Intercambio iónico.

La cromatografía de intercambio iónico frecuentemente ha sido empleada como herramienta de separación en procesos biotecnológicos (Cramer y Holstein, 2011). A raíz de esto, existen estudios que muestran la posibilidad de fraccionamiento de los componentes mayoritarios de licores obtenidos en pastado de celulosa (lignosulfonatos, azúcares, tanto en forma monomérica como en oligosacáridos; ácido acético, sales inorgánicas...) empleando lechos de resina catiónica y aniónica dispuesta de forma consecutiva. La separación se realiza por dos mecanismos: intercambio iónico e impedimento esteárico. La elución del licor a través de la columna catiónica permite la fraccionalización de lignosulfonatos, carbohidratos y ácido acético. La corriente resultante, queda constituida principalmente por azúcares monoméricos, resto de lignosulfonatos y componentes fenólicos. La completa separación de azúcares se realiza tras la elución a través de un lecho de resina aniónica colocada de forma consecutiva. La fraccionalización en dos etapas permite separaciones de 99,99% en Mg^{2+} , 99% en Ca^{2+} , 99,6% de lignosulfonatos y 100% del ácido acético permaneciendo en el licor de salida un 72% de los azúcares fermentables (Fernandes et al., 2012). Sin embargo, su aplicación se limita a escala de laboratorio, por lo que su implantación a nivel industrial aún no ha sido mostrada.

Tratamientos con tecnologías de membrana: Ultrafiltración.

La separación mediante esta técnica se basa en la diferencia de tamaño molecular entre componentes que componen el licor. Los componentes de mayor peso molecular serían principalmente los lignosulfonatos (250.000-1.000 g/mol) (Toledo y Kuznesof, 2008) y oligómeros procedentes de la incompleta hidrólisis de la hemicelulosa, sin embargo, en estudios previos (Llano et al., 2012) se comprobó que la cantidad de estos oligómeros en el licor podía considerarse despreciable. Por otro lado, se encuentran los componentes de menor tamaño molecular, compuestos por los azúcares monoméricos (xilosa, glucosa, arabinosa, etc.), compuestos fenólicos procedentes de la descomposición de la lignina, ácidos (acético, levulínico, fórmico) y furanos (furfural e hidroximetilfurfural), todos ellos con pesos moleculares menores a 1.000 g/mol. Por lo tanto, se justifica el empleo de este tratamiento físico basado en esa diferencia de tamaño molecular, principalmente para la separación de lignosulfonatos, componentes que se encuentran en mayor proporción en el licor. No obstante, se observa como la purificación completa de azúcares probablemente requiera de pasos añadidos o combinación de otras técnicas, pues la separación de ácidos, furanos y compuestos fenólicos de bajo peso molecular parece improbable mediante esta técnica.

Las ventajas que presenta esta técnica se describen a continuación (Romero, 2010):

- Posibilidad de operación en continuo.
- Facilidad de manejo.
- No hay necesidad de adicionar reactivos para la separación.
- Requiere bajo consumo energético.
- Versatilidad de operación.
- Sencillo cambio de escala.
- Posibilidad de combinación con otros tipos de tratamientos.

Por otro lado también se pueden encontrar algunos inconvenientes (Toledano, 2012):

- Polarización por concentración y/o *fouling* de la membrana.
- Bajo tiempo de vida de la membrana.
- Generalmente son procesos poco selectivos.

En el pasteado Kraft, tradicionalmente se ha utilizado esta técnica para la concentración de la lignina de licores gastados para su posterior aprovechamiento como fuente de calor (Wallberg et al., 2003a) y en licores al sulfito para purificación de lignosulfonatos (Bhattacharya et al., 2005).

Sin embargo, recientes estudios han mostrado la posibilidad de utilizar esta técnica en la separación de componentes que constituyen estos licores y que permita aumentar la posibilidad de valorización cada uno de los componentes, tanto en licores procedentes de prehidrólisis ácidas en procesos de fabricación de bioetanol (Colyar et al., 2008), como en licores al sulfito (Restolho et al., 2009).

De todos los tratamientos posibles que se han descrito anteriormente, en este trabajo se desarrolla la ultrafiltración para la fraccionalización del licor gastado producido en una planta al sulfito ácido.

1.5. Fundamentos teóricos de la ultrafiltración.

La ultrafiltración se sitúa dentro de los procesos de membranas conducidos por presión. Este grupo se puede dividir en cuatro tipos de procesos en función del tamaño de partículas que pueden separar, como puede verse en la Figura 11.

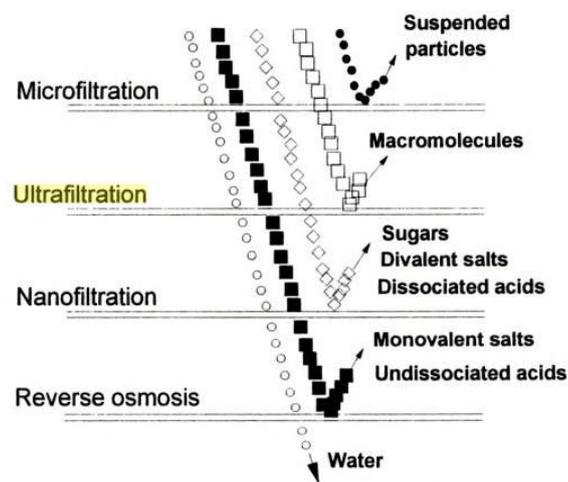


Figura 11. Características de los procesos de separación con membranas conducidos por diferencia de presión (Cheryan, 1998).

Las diferencias existentes entre estos procesos se resumen en la Tabla 3, donde se muestran las características más significativas de los mismos.

Tabla 3. Condiciones de operación generales y aplicaciones de diferentes procesos de separación por membranas (Mulder, 1991).

Proceso	Tipo de membrana y tamaño de poro	Material de membrana	Gradiente de presión (bar)
Microfiltración	Simétrica Microporos (0,1 - 10 μm)	Cerámicas, Óxidos metálicos (Al-, Ti-, Zr-), Polímeros (Nitrato o acetato de celulosa, Polisulfonas...)	1-5
Ultrafiltración	Asimétrica Microporos (1 - 10 nm)	Cerámicas, polisulfonas, polipropileno, Nylon 6...	1-10
Nanofiltración	Membranas de capa fina	Acetato de celulosa y poliamidas aromáticas	1-40
Ósmosis Inversa	Asimétrica Capa fina (0,5-1,5 nm)	Poliméricas, acetato de celulosa, poliamidas aromáticas	Hasta 200

La ultrafiltración (UF) es un método para separar macromoléculas y sustancias coloidales, donde una membrana actúa como barrera selectiva, separando partículas que se encuentran en el rango entre 0,5 y 500 kDa (1kDa \approx 1 g/mol) aproximadamente.

El solvente y los solutos de bajo peso molecular (en este caso azúcares, ácidos, sales, etc.) pasarán a través de la membrana, quedando retenidas las moléculas de mayor tamaño. Es por ello, que las principales aplicaciones de la UF son la concentración, fraccionamientos y purificación de macrosolutos en solución acuosa tales como proteínas y carbohidratos (Romero, 2010).

Aunque existen numerosas investigaciones acerca de la instauración de esta técnica en el tratamiento de licores en industrias de pasta y papel, son pocos los casos en los que se ha establecido a nivel industrial. En la mayoría de estos casos se utiliza como parte del tratamiento de aguas procedentes de la etapa de blanqueo, mientras que en pocas ocasiones se emplea en la fraccionalización de licores gastados (Jönsson y Trägårdh, 1990). La fraccionalización de licores mediante ultrafiltración ha sido estudiada desde los años 70.

Para este tipo de procesos pueden emplearse tanto membranas poliméricas como cerámicas. Las poliméricas más empleadas son las de poliétersulfona, dado que aumenta la selectividad del proceso (Wallberg et al., 2003a), sin embargo, las membranas cerámicas permiten trabajar a valores más altos temperatura y mayor rango de pH (Wallberg et al., 2003b), por lo que teniendo en cuenta que el licor gastado sin concentrar sale del digestor a 60°C y el concentrado a 110°C y valores de pH de 2-2,5 y 3-3,5 respectivamente, parece apropiado, por tanto, en este caso la utilización de membranas cerámicas.

En cuanto a los módulos de membranas más empleados, a nivel industrial predominan las membranas tubulares de flujo cruzado (Figura 12), aunque a escala laboratorio se han desarrollado módulos de membrana plana. La diferencia entre uno y otro radica en que la membrana tubular aumenta la superficie específica del módulo aumentando así la producción del proceso, mientras que en la membrana plana, se disminuyen ciertos fenómenos de transferencia de materia que aparecen en los módulos tubulares de forma notable, por lo que aumenta la selectividad.

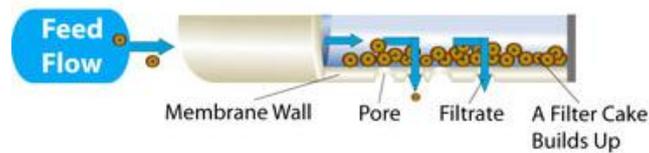


Figura 12. Descripción esquemática del flujo en membranas tubulares (Parte superior). Planta industrial de ultrafiltración perteneciente a Borregaard (Parte inferior).

1.6. Fenómenos de reducción de flujo en ultrafiltración.

El principal problema en la ultrafiltración es la disminución del flujo causado por la polarización por concentración y el *fouling*. La polarización por concentración genera una rápida caída del flujo, mientras que el *fouling* causa una gradual y prolongada disminución. Estos dos fenómenos de pérdida de flujo son mostrados en la Figura 13 (Jönsson y Guntrågarth, 1990).

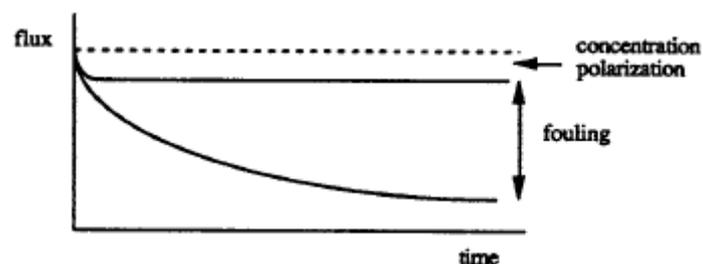


Figura 13. Efecto de la polarización por concentración y fouling sobre el flujo de permeado (Noble y Stern, 1995).

1.6.1. Polarización por concentración.

En la presencia de este fenómeno, la concentración de soluto en la superficie de la membrana es más alta que la del rechazo en el *bulk*. Cuando la concentración en la superficie de la membrana incrementa sobre un umbral determinado, se puede formar una “capa de gel” en la superficie de la membrana, provocando un aumento en la resistencia al transporte de materia (Figura 14).

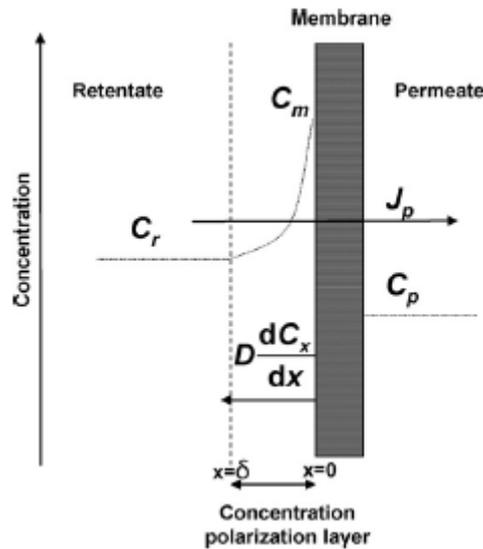


Figura 14. Perfil de concentraciones que se generan en las proximidades de la membrana (González-Muñoz y Parajó, 2010).

La polarización por concentración es muy sensible a parámetros de operación como velocidad de circulación, presión, temperatura y naturaleza y concentración de los solutos. La influencia de la polarización por concentración puede ser, por lo tanto, reducida por una optimización de estas condiciones de operación. La velocidad de circulación es especialmente importante en este apartado.

1.6.2. Fouling.

Se define como la deposición irreversible de partículas retenidas, coloides, macromoléculas, sales, etc.; en la superficie de la membrana o en el interior de la membrana en las paredes de los poros, lo que provoca una disminución continua del flujo. La consecuencia es la aparición de una resistencia adicional en serie al transporte de materia a través de la membrana.

El *fouling* ocurre principalmente en microfiltración/ultrafiltración donde los poros de las membranas son susceptibles al *fouling* de manera inherente.

En el caso de la microfiltración el flujo puede caer hasta valores de más del 90% del inicial. Aunque el comportamiento al *fouling* en la microfiltración es mucho más complejo comparado con la ultrafiltración.

Los fenómenos químicos en la superficie de la membrana juegan un importante papel en el *fouling* de la membrana. Es conocido que, por ejemplo, los solutos hidrofóbicos son más rápidamente adsorbidos en la superficie de la membrana que los solutos hidrofílicos (Noble y Stern, 1995).

La aparición de este decaimiento permanente en el flujo puede observarse tras efectuar la limpieza de la membrana, en el caso de que no se recupere el nivel de flujo inicial. En la Figura 15 se muestran dos ejemplos de cómo puede afectar este fenómeno sobre el flujo de permeado en mayor o menor medida.

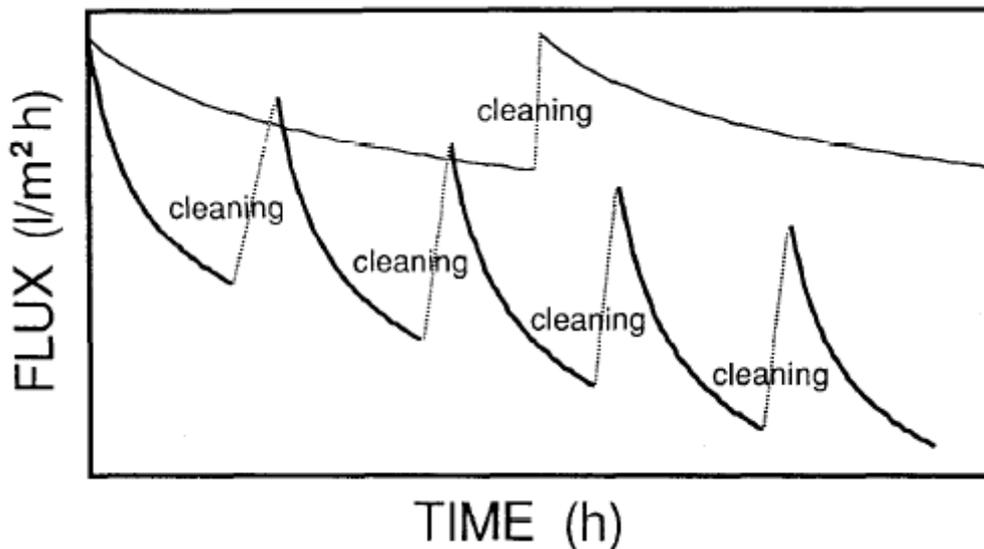


Figura 15. Ejemplos de influencia del *fouling* sobre el flujo de permeado (Noble y Stern, 1995).

1.6.3. Control de la polarización por concentración y *fouling* de membrana.

La consecuencia de la polarización por concentración y *fouling* es siempre una reducción en el rendimiento de la separación. El nivel de esta reducción es muy específica y depende enormemente de la aplicación. Por lo tanto, los métodos para la reducción del *fouling* y la polarización por concentración tan solo pueden ser descritos de forma general debido a la complejidad de estos fenómenos. Los métodos para mejorar el rendimiento pueden ser clasificados en cuatro categorías:

- Pretratamiento de la corriente de alimentación.
- Ajuste o acondicionamiento de las propiedades de las membranas al proceso en cuestión.
- Limpieza de las membranas.
- Mejora de las condiciones de operación.

1.7. Fundamentos matemáticos de la ultrafiltración.

La puesta en marcha de los procesos de filtración con membranas se evalúa normalmente en términos de la magnitud del flujo y el rendimiento de la separación de la membrana. El flujo se define como el caudal de permeado por unidad de área. Indica la capacidad del proceso y determina el tamaño de poro de la membrana a usar. El potencial de separación de esta técnica para separar componentes puede ser valorado mediante el coeficiente de rechazo para cada uno de los componentes involucrados en la separación. En los procesos de membranas, el rechazo observado, R_{obs} , se diferencia del rechazo real, R_{tr} :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (1)$$

$$R_{tr} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2)$$

Donde C_p , C_b y C_m se corresponden con la concentración del componente en el permeado, en la solución *bulk* y en la superficie de la membrana, respectivamente. Este fenómeno, llamado polarización por concentración, es el responsable de que el rechazo observado siempre sea más bajo que el rechazo real.

El flujo a través de la membrana es principalmente dependiente de las propiedades de la corriente de alimentación y de las condiciones de operación durante la filtración. Si la corriente inicial fuese agua pura, el flujo, J , puede expresarse:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta_p \cdot R_m} \quad (3)$$

Donde ΔP es la presión transmembrana, η_p es la viscosidad dinámica del permeado, y R_m es la resistencia de la membrana. Durante la filtración, puede aparecer una diferencia de presión osmótica, $\Delta\pi$, entre la superficie de la membrana y el permeado. Esta diferencia reduce el gradiente impulsor de la filtración manifestándose en el proceso al provocar la retención de moléculas pequeñas o iones. El flujo entonces puede ser expresado:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\eta_p \cdot R_m} \quad (4)$$

La formación de esta torta o capa de gel en la superficie de la membrana es un problema común durante la ultrafiltración ya que las sustancias en la corriente de alimentación de estos procesos son relativamente grandes, lo que reduce la retrodifusión de la superficie de la membrana. La presencia de esta capa incrementa la resistencia al transporte de materia durante la filtración, teniendo una influencia negativa sobre el flujo. En la

siguiente ecuación se considera esta reducción del flujo como una resistencia adicional de capa de gel, R_c , la cual es función del espesor y porosidad de dicha capa.

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta_p \cdot (R_m + R_c)} \quad (5)$$

El objetivo de muchos procesos de filtración con membranas se basa en la concentración y/o purificación de cierto componente en la corriente de alimentación. En este caso se tratará no sólo de purificar los azúcares, sino también de concentrar los lignosulfonatos. Esta última consigna puede alcanzarse mediante la retirada continua del permeado del sistema y la recirculación de la corriente de retenido. En el modelo *batch*, se asume un rechazo constante, y la concentración del producto deseado en el retenido puede ser determinado a partir de su concentración en la alimentación, C_o , el rechazo observado de la sustancia, y el volumen de reducción, VR :

$$C_r = C_o \cdot \left(\frac{1}{1 - VR} \right)^R \quad (6)$$

Donde el volumen de reducción es definido como la relación del volumen de permeado, V_p , y el volumen inicial, V_0 :

$$VR = \frac{V_p}{V_0} \quad (7)$$

Realizando un balance de materia sobre la capa límite en la superficie de la membrana se puede establecer una relación entre el flujo y la concentración de soluto, conocido como modelo de film:

$$J = k \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (8)$$

De acuerdo a este modelo, graficando el flujo frente al logaritmo de la concentración de soluto en la alimentación se obtiene una recta, cuya intersección con el eje de abscisas indica la máxima concentración alcanzable con este proceso de membrana. El coeficiente de transferencia de masa, k , se considera constante y puede ser determinado a partir de la pendiente de esa recta.

En cuanto a la operación de ultrafiltración, la obtención de un elevado volumen de rechazo permite una alta concentración de los lignosulfonatos. Sin embargo, una alta concentración se consigue a expensas del rendimiento, dado que el producto no es completamente retenido por la membrana. Con el incremento del volumen de rechazo el rendimiento, Y , (o recuperación) disminuye en procesos de concentración de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Y = \frac{(1 - VR) \cdot C_r}{C_0} = (1 - VR)^{(1-R)} \quad (9)$$

Ahora bien, esta ecuación es tan solo válida para productos recuperados en el retenido. Cuando el producto es recogido en el permeado, se pretende una baja retención, y un alto rendimiento se consigue operando en condiciones de alto volumen de rechazo (Cheryan, 1998).

1.7.1. Mejora del flujo.

Uno de los mayores problemas experimentales durante los procesos de filtración con membranas conducidos por diferencia de presión es el bajo flujo que poseen. Una forma de incrementar el flujo es aumentar la presión transmembrana (ΔP), es decir, el gradiente impulsor. Sin embargo, esto puede generar la formación de la torta o capa de gel. Cuando esta capa se forma, a pesar de aumentar la ΔP el aumento del flujo irá siendo cada vez menor hasta alcanzar un valor límite en el que permanecerá constante.

Otros métodos de mejora del flujo se basan en el incremento de la turbulencia en la superficie de la membrana, por ejemplo, incrementando la velocidad de paso a través de la membrana, el uso de baffles helicoidales, módulos de membrana rotatorios o vibratorios y la aplicación de un *backpulse*. Este *backpulse* consiste en invertir la dirección de flujo instantáneamente, simplemente para provocar la separación de la torta de la superficie de la membrana. Esta técnica es perfectamente aplicable en membranas cerámicas (Krawczyk, 2013).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales.

Como se ha mencionado anteriormente la corriente cuyo fraccionamiento se pretende alcanzar, es el licor gastado concentrado procedente de la etapa de evaporación. Para su tratamiento mediante ultrafiltración se le ha aplicado un factor de dilución de 1:10 por dos razones: por un lado tratar de reducir la alta viscosidad que esta corriente posee, facilitando así el modo de operación; y por otro, aplicar el factor de dilución que se ha establecido para trabajar con este licor según el conjunto del proyecto BRIGIT, tanto para otras técnicas de fraccionalización como para su posterior fermentación.

Por ello en la Tabla 4 se recogen tanto las características del licor sin diluir (datos procedentes de la Universidad de Cantabria).

Tabla 4. Composición del licor antes y tras dilución (Rueda et al., 2011)

Parámetro	Licor gastado concentrado (SSSL)
Densidad	1300 ± 35 g/L
Viscosidad	296 ± 382 mm ² /s
pH	2,35 ± 0,51 g/L
Materia seca	58,5 ± 5,01 %
Lignosulfonatos	415.5 ± 55.3 g/L
Monosacáridos	138,17 ± 37,35 g/L
Furfural	0,20 ± 0,05 g/L
Ácido Acético	8,01 ± 1,42 g/L
Materia inorgánica	12,5 ± 4,03 %

2.2. Equipo.

El equipo de UF empleado para el fraccionamiento del licor gastado concentrado es una unidad piloto Membralox XLab5 (Figura 16), equipada con los siguientes dispositivos:

- 1- Tanque de acero inoxidable de 3L con camisa de refrigeración para controlar su temperatura.
- 2- Bomba de recirculación de diafragma.
- 3- Módulo donde se ubica la membrana (Membralox T1-70).
- 4- Pulsador de retorno.
- 5- Válvula de alivio.
- 6- Válvula de presión transmembrana (ΔP).
- 7- Válvula de permeado.

- 8- Válvula de drenado de la bomba.
- 9- Válvula de drenado del tanque de alimentación.
- 10- Manómetros.

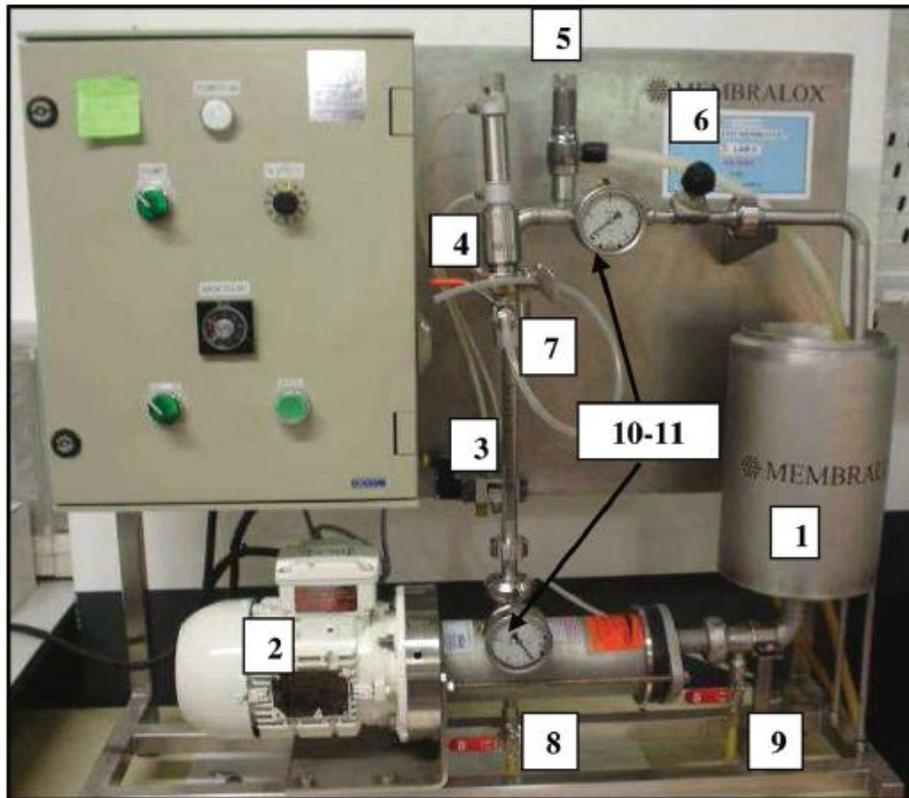


Figura 16. Unidad piloto empleada para ultrafiltración.

Se han utilizado 3 membranas de ultrafiltración de la marca IBMEM (Alemania). Estas membranas son de material inorgánico (TiO_2) con diferentes *cut off* moleculares (15, 5 y 1 kDa), dispuestos en módulos cilíndricos, tipo tubulares y multicanales con diámetro externo e hidráulico de 10 y 2 mm respectivamente, generando una superficie total de 110 cm^2 . En la Figura 13 se muestra la sección de una de las membranas empleadas. La longitud de las mismas es de 250 mm y la presión de fractura de 80 bares.



Figura 17. Sección de la membrana tubular cerámica.

La elección de estas membranas se realizó en base a bibliografía (Wallberg y Jönsson, 2003c; Toledano et al., 2010; Restolho et al., 2009) y las disponibilidades del laboratorio.

2.3. Experimentos.

En primer lugar, se realizó una caracterización del licor diluido, para tener un conocimiento más exacto de la disolución de partida que se emplea en la experimentación. Esta caracterización se hace necesaria para comparar los resultados obtenidos, dado que los datos de la corriente concentrada (Tabla 4) oscilarán al ser diluido.

Dentro de esta caracterización se incluyó un apartado referente a la distribución de pesos moleculares, para conocer si el fundamento teórico de este tratamiento (separación por diferencia de tamaños moleculares) podría ser efectiva con membranas del *cut off* molecular seleccionado.

Previo a la introducción del licor al sistema de UF, en primer lugar y como se ya se mencionó anteriormente, se diluye el licor con relación 1:10 y se procede a un filtrado del líquido resultante con un filtro de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro para eliminar aquellos sólidos de gran tamaño que pudieran ensuciar la membrana provocando una pérdida en su flujo de permeado. Una vez filtrado ya puede introducirse al módulo de UF.

Los experimentos de UF se llevaron a cabo a 18-21 $^{\circ}\text{C}$, siendo controlada la temperatura mediante la conducción de un flujo de agua de refrigeración alrededor del tanque de alimentación, dado que la bomba del sistema puede generar un sensible calentamiento en el licor provocado por el efecto Joule. El caudal de alimentación se situó en valores entre 650-690 L/h limitado en algunas ocasiones por el límite de presión que admite el sistema (4 bares). La ΔP se controló mediante el manejo manual de la válvula 6 (Figura 12) tratando siempre de conseguir los valores más altos posibles, puesto que según se ha mencionado en la Ecuación 3 este valor será el gradiente impulsor del proceso. En la práctica estos valores fueron ligeramente diferentes para cada una de las membranas empleadas pero todos ellos se encontraban en el rango de 1,4-2 bares de diferencia de presión a ambos lados de la membrana.

El modo de operación elegido fue aquel en el que se producía una recirculación total del rechazo de la membrana sin realimentación, por lo que el volumen en el tanque de alimentación iba reduciéndose paulatinamente (Figura 18). Este tipo de operación es el correspondiente a la UF en modo semi-continuo, más enfocado a la concentración del rechazo, mientras que si se realizase una constante adición de agua al tanque de alimentación para que su volumen fuese constante nos encontraríamos en un proceso de diafiltración (Paulen et al., 2011), típico de sistemas dirigidos a alta producción de permeado. Por tanto, a medida que el tiempo transcurre, la concentración en el tanque

de alimentación irá enriqueciéndose en los componentes rechazados por la membrana. Finalmente, tras un tiempo fijado de operación se recogen los volúmenes tanto de permeado como rechazo de manera que pueda obtenerse el rendimiento del proceso.

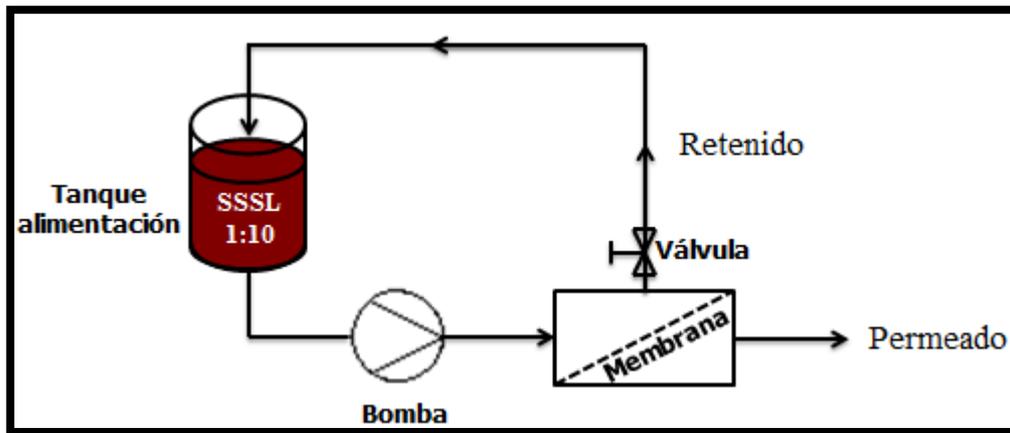


Figura 18. Diagrama de proceso de la ultrafiltración.

En primer lugar, se ensayaron cada una de las tres membranas empleadas (15, 5 y 1 kDa) por separado, es decir, tras un tiempo de operación, se examinaban las corrientes resultantes (permeado y rechazo) en comparación con la inicial, para evaluar las capacidades de separación de dichas membranas.

Dado que el equipo mostrado en la Figura 16 no dispone de caudalímetros para medir instantáneamente el caudal de permeado y/o rechazo, se realiza la medida anotando el volumen de permeado recogido en un espacio de tiempo. Esta metodología de medida provoca un error analítico considerablemente más elevado.

Una vez evaluadas, se simuló un proceso con varias membranas en serie, operando secuencialmente membranas de distinto tamaño de poro. Esto se debe a que las membranas con menor tamaño de poro ofrecen mejores propiedades barrera lo que también supone la desventaja de reducir el flujo de permeado a través de ellas. Al operar con membranas de distinto tamaño en serie, se pretende disminuir este inconveniente de reducción de flujo además de obtener corrientes con un estrechamiento en su rango de distribución de tamaño molecular, lo cual puede facilitar sustancialmente su procesado a la hora de conversión a nuevos productos.

En los apartados posteriores se detallarán con precisión los sistemas de operación seleccionados para su evaluación.

Tras la finalización de cada experimento se requiere un protocolo de limpieza que garantice el buen funcionamiento de la membrana. Para ello se empleó un método consistente en un aclarado previo con agua destilada durante 30 minutos, un lavado con NaOH 0,1 N durante 1 hora y un aclarado final con agua destilada de 30 minutos.

2.4. Análisis

Para la caracterización físico-química del SSSL se partió de datos procedentes del Labhydrolysis de la Universidad de Cantabria, como se detalló en la Tabla 4. Sin embargo, hubo que realizar esa misma caracterización para el licor diluido 1:10 y para el resto de muestras obtenidas tras la UF.

La densidad se determinó gravimétricamente y la viscosidad con viscosímetro Werner (Proton), en baño de temperatura a 25 °C.

El pH fue medido utilizando un pH-metro digital pH-2005 (Crison).

La composición en materia seca de las muestras se obtuvo por secado en estufa (Selecta) a 105 °C durante 24 horas según la forma Tappi UM667 (Tappi, 2007).

La materia inorgánica se determinó siguiendo la norma Tappi T211 (Tappi, 1993) empleando una mufla (Selecta) a 525 °C durante 3 horas. Resultando como materia orgánica la diferencia entre materia seca y materia inorgánica.

Los azúcares fermentables (glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa y manosa) fueron medidos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), concretamente el modelo Prominence LGE-UV (marca Shimadzu) con detección por índice de refracción, utilizando una columna CHO782 Pb Form Carbo & Biomass Analysis SS 300mm x 7,8 mm de acuerdo al método desarrollado por Llano et al. (2013) con condiciones de flujo a 0,5 mL/min y 65°C.

La composición en lignosulfonatos y contenido en hidroxilos fenólicos ($\text{OH}_{\text{fenólicos}}$) fue obtenida siguiendo la norma UNE-EN 16109 utilizando para ello un espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer Lambda 25. Dicho método consta de la preparación de una dilución de la muestra en 250 mL en la que se pesan entre 0,15-0,2 g de muestra seca. A partir de esta disolución se realizan otras (A, B y C) con las que realizar las medidas. Para la disolución A se toma parte de la disolución anterior, se ajusta a pH 2,0-2,2 con HCl 5 M, siendo diluida esta disolución con el pH ajustado en 10 volúmenes. La disolución B se obtiene diluyendo la disolución de partida en 10 volúmenes y ajustando a pH mayor que 11 mediante adición de NaOH 5 M. Por último, la disolución C se obtiene diluyendo la disolución inicial con una relación 3:100 y ajustándola a pH 4,0-5,0.

Para el contenido en lignosulfonatos se mide la absorbancia de la disolución C a 232,5 nm. La medida de grupos hidroxilo fenólicos se realiza tomando la disolución A como referencia y midiendo la absorbancia de la disolución B en el rango de 340 a 220 nm. Tomando los valores del pico y valle del espectrograma obtenido se obtiene el porcentaje en $\text{OH}_{\text{fenólicos}}$.

En el estudio de la distribución de pesos moleculares de las muestras se empleó la cromatografía de permeación de gel de alto rendimiento (GPC) con la que se obtuvo el peso molecular medio (M_w) e índice de polidispersidad (M_w/M_n) de las muestras

ensayadas. Como fase móvil se utilizó N,N Dimetilformamida (DMF), a un flujo de 0,7 mL/min y 35 °C. Para ello se hizo uso del equipo cromatógrafo Jasco, complementado por la interfase LC-NetII/ADC y detector de índice de refracción (RI-2031Plus). Se utilizaron dos columnas PolarGel-M (300 mm x 7,5 mm) y protector PolarGel-M (50 mm x 7,5 mm). La calibración se realizó con patrones de poliestireno (Sigma-Aldrich) en el rango de 70.000-266 g/mol.

En este equipo también se introdujo una muestra de lignosulfonato aislado del licor diluido. Para su separación del resto de componentes se desarrolló el método Howard (Lo, 1970; Areskogh, 2011), que consiste en una precipitación fraccionalizada. En primer lugar se adiciona lechada de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hasta alcanzar un valor de pH alrededor de 8,5, causando la precipitación del sulfito de calcio, el cual es eliminado por filtración. Posteriormente se continúa adicionando la lechada de cal hasta alcanzar un valor de pH en torno a 11, momento en el que se provoca la precipitación de los lignosulfonatos, siendo separados del resto del licor mediante filtración.

3. RESULTADOS

3. RESULTADOS.

3.1. Caracterización del licor.

En primera instancia se detallan los resultados de la caracterización del licor diluido en comparación con los valores del licor sin diluir siendo recogidos en la Tabla 5.

Tabla 5. Caracterización del licor concentrado diluido

Parámetro	Licor gastado concentrado* (SSSL)	Licor diluido (1:10)
Densidad	1300 ± 35 g/L	1029 ± 15,22
Viscosidad	296 ± 382 mm ² /s	1,015 ± 0,011 mm ² /s
pH	2,35 ± 0,51 g/L	3,30 ± 0,015
Materia seca	58,5 ± 5,01 %	7,23 ± 0,416
Lignosulfonatos	415.5 ± 55.3 g/L	41,12 ± 3,048
Monosacáridos	138,17 ± 37,35 g/L	23,31 ± 1,374
Furfural	0,20 ± 0,05 g/L	No medido
Ácido Acético	8,01 ± 1,42 g/L	No medido
Materia inorgánica	12,5 ± 4,03 %	1,39 ± 0,705

*Rueda et al., 2011.

Lógicamente todos los valores del licor diluido se asemejan a los del agua utilizada como disolvente. Destaca significativamente la reducción en viscosidad con la dilución, pues se alcanza un valor 300 veces inferior al de partida. Este hecho ratifica la necesidad de dilución del licor inicial, puesto que conseguir el movimiento de un fluido como el del licor de partida aumentaría enormemente la dificultad del proceso en cuanto a bombeo de líquidos.

Posteriormente se evaluó la distribución de pesos moleculares e índice de polidispersidad de los componentes que constituyen el licor y de los lignosulfonatos aislados por el método Howard, presentándose estos datos en la Tabla 6.

Tabla 6. Distribución de pesos moleculares e índice de polidispersidad del licor y de los lignosulfonatos aislados.

Muestra	M _n	M _w	I = M _w /M _n
SSSL	579	4449	7,68
Lignosulfonatos	2219	5396	2,43

Se observa una clara diferencia entre ambas muestra. El índice de polidispersidad es muy superior en el caso del licor con respecto al de los lignosulfonatos. Hecho lógico al encontrarse esta última muestra libre de los principales componentes de menor peso molecular como son los azúcares monoméricos, ácidos y furanos. Sin embargo, un valor

de $I=2,43$ para los lignosulfonatos hace ver que existe una variedad de pesos moleculares entre éstos que dificultará su separación mediante esta tecnología.

En cuanto a los valores de pesos moleculares, el dato correspondiente a los lignosulfonatos indica cómo éstos tendrían un peso molecular medio en torno a 5000 g/mol, por lo que podrían ser rechazos en su gran parte por las membranas de 5 y 1 kDa, incluso también podrían ser eliminados en parte por la de 15 kDa, sin embargo, se estima que con esta membrana pasará una gran parte de los mismos. No obstante, la inclusión de esta membrana en el proceso de UF puede dirigirse más a la concentración de lignosulfonatos en lugar de buscar la eliminación de éstos en el permeado.

La gran polidispersidad de la muestra correspondiente al licor dificulta la posibilidad de establecer conclusiones al respecto. En la Figura 19 se presentan los cromatogramas obtenidos con el equipo de GPC. En la curva correspondiente a los lignosulfonatos se observa un único pico mientras que en el licor se ven varios picos, lo que podría justificar el realizar la separación en componentes por diferente tamaño molecular.

En cualquier caso, recordar que el proceso de aislamiento de lignosulfonatos por el método Howard no es absoluto, es decir, existirá una fracción de lignosulfonatos que no puedan ser separados para este análisis, por lo que este valor se debe tomar como un valor orientativo que facilite la comprensión del proceso, pero no como unos valores exactos. Es por ello que posiblemente la polidispersidad de esta muestra sea superior a la que se recogió con este equipo.

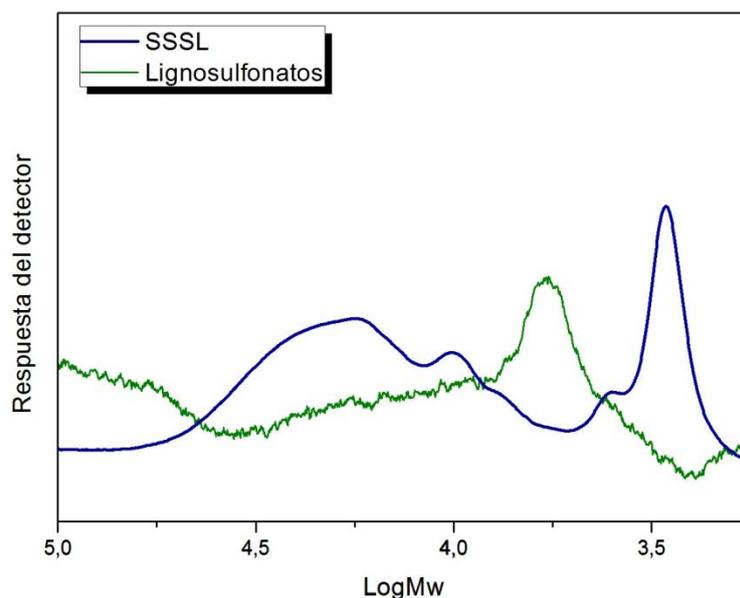


Figura 19. Cromatogramas del equipo de GPC.

3.2. Resultados de ultrafiltración.

3.2.1. Evaluación de membranas: selectividad de separación.

Como se ha mencionado anteriormente, se comenzó por evaluar las membranas individualmente, teniendo en cuenta dos aspectos:

- Efectividad de la separación. Es decir, el nivel de fraccionización de los componentes en las corrientes producto.
- Eficiencia del proceso. Referido al nivel de producción que puede alcanzarse con el proceso.

Por lo tanto, no solo se tendrá en cuenta si la membrana es capaz de separar los lignosulfonatos en el rechazo, liberando de éstos la corriente de permeado de la membrana, sino que además se tendrá en cuenta el caudal que puede tratarse mediante esta técnica en las diferentes membranas y por unidad de tiempo.

A continuación en la Figura 20 se describen de forma esquemática los distintos sistemas de procesado a evaluar:

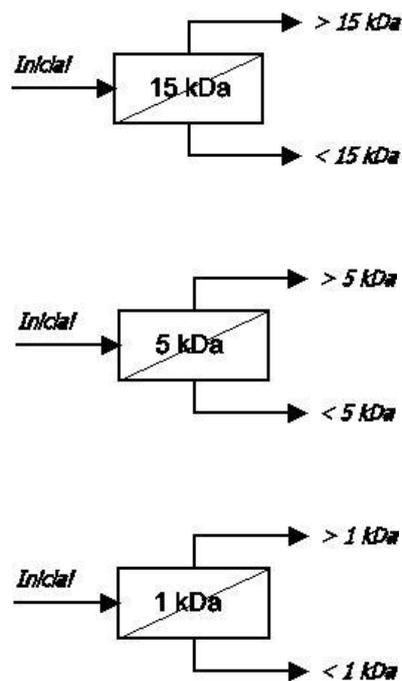


Figura 20. Sistemas iniciales evaluados para la ultrafiltración.

Como corriente inicial en estos casos, se introduce el licor diluido y, tras un tiempo de operación considerado oportuno, se recoge la corriente de permeado por un lado y por otro el rechazo que ha sido recirculado al tanque de alimentación.

En la Tabla 7 se recogen los valores más importantes para la evaluación del proceso de fraccionamiento del licor para las diferentes membranas empleadas.

Tabla 7. Composición de las fracciones obtenidas de la ultrafiltración.

Tamaño de poro	Corriente	LS (g/L)	Azúcares (g/L)	OH _{fenólicos} (%)	LS/MS (%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
15 kDa	Inicial	44,25	25,780	1,660	62,61	3963	7,02
	Permeado	24,49	21,157	1,517	45,27	1850	4,23
	Retenido	96,87	29,219	1,795	82,83	7394	8,20
5 kDa	Inicial	39,57	23,0316	1,756	54,53	4297	7,48
	Permeado	13,70	20,065	1,313	32,11	899	2,67
	Retenido	63,69	25,067	1,760	66,14	5410	7,27
1 kDa	Inicial	40,67	NM	1,486	52,97	4466	8,27
	Permeado	22,10	15,72	1,526	45,28	411	3,99
	Retenido	44,22	13,98	1,430	55,91	8652	3,05

LS: Lignosulfonatos. NM: No Medido

Se observa como la separación en cuanto a lignosulfonatos (LS) se da entre las corrientes de permeado y de rechazo, siendo las primeras reducidas en este componente mientras que los rechazos se ven enriquecidos, objetivo en el que se focaliza la aplicación de esta tecnología. En la Tabla 8 se muestran los porcentajes de eliminación de lignosulfonatos en los permeados y de concentración en los rechazos para las tres membranas, de manera que resulte más sencilla su comparación.

Tabla 8. Porcentajes de eliminación y recuperación de lignosulfonatos.

Membrana	Reducción de LS en permeado (%)	Concentración de LS en rechazo (%)	Tiempo de operación (min)
15 kDa	41,69	130,64	300
5 kDa	65,38	61,71	1025
1 kDa	45,67	8,73	1470

El escenario pretendido es aquel en el que el porcentaje de eliminación de lignosulfonatos en el permeado así como como el de recuperación de éstos en la corriente de rechazo sean lo más elevado posible. Dichos porcentajes estarán también relacionados con el tiempo de operación, pues no hay que olvidar que la corriente que se

considera “rechazo” se recircula totalmente mezclándose con la alimentación, por lo que cuanto más tiempo se prolongue el proceso, más influencia tendrá el rechazo real sobre la corriente final.

Según se muestra en la tabla anterior, la membrana de 15 kDa sería la que mejor prestaciones presenta a la hora de concentrar los lignosulfonatos en la corriente de rechazo. Sin embargo, es la que presenta una menor capacidad para reducir la cantidad de LS en el permeado en el que se persigue obtener una corriente con la mayor cantidad de azúcares fermentables posibles y la menor cantidad de lignosulfonatos posible. Cabe destacar además, que esta mayor capacidad de concentración de lignosulfonatos se alcanza con un menor tiempo de operación. No obstante, las propiedades de las membranas en cuanto su cinética de operación se evaluará posteriormente. Por lo tanto, esta membrana sería realmente interesante para procesos en los que únicamente se pretenda únicamente concentrar los lignosulfonatos.

La membrana de 5 kDa ofrece una eliminación de lignosulfonatos en el permeado superior a la generada por la membrana anterior (casi un 25 % más), incluso, en contra de lo esperado, superior al de la membrana de 1 kDa. La razón puede radicarse en un error de manejo que pudiese haber existido durante la experimentación con la membrana de 1 kDa (control de la temperatura y/o presión del proceso) o simplemente que no es aconsejable utilizar esta membrana directamente para corrientes que poseen una gran cantidad de componentes con tamaño notoriamente superior al del tamaño de poro. En cualquier caso, los resultados muestran que la membrana que posee unas mejores aptitudes para la separación de lignosulfonatos de la corriente de permeado es la de 5 kDa.

En la comercialización del lignosulfonatos una de las técnicas es simplemente su eliminación de agua por centrifugación, es decir, su grado de pureza viene dado por la cantidad de lignosulfonatos por unidad de materia seca. Es por ello que se plantea la representación de éste parámetro para observar principalmente el grado de pureza en contenido en lignosulfonatos que pudieran alcanzar las corrientes producto del proceso.

Así se ve como de las corrientes de rechazo, la membrana de 15 kDa logra una corriente con mayor porcentaje en lignosulfonatos elevando su valor en más de un 20%, volviendo a ser la mejor membrana desde el punto de vista de concentración de lignosulfonatos.

Se puede establecer, por tanto, que no sólo se obtienen más lignosulfonatos en esta corriente sino que además, éstos se encuentran con menor porcentaje de impurezas.

Lógicamente este valor es sensiblemente menor en el caso de las corrientes de permeado, pues su cantidad en lignosulfonatos se ve mermada significativamente. No obstante, no parece positivo que se obtengan corrientes de permeado con tan alto valor de porcentaje en lignosulfonatos dado que éstas serían las que se destinarían a procesos *downstream* de fermentación en los que los lignosulfonatos se comportan como inhibidores de los agentes biológicos encargados de estos procesos. Por otro lado, se

vuelve a ratificar como la membrana de 5 kDa es la que mejores prestaciones ofrece dado que consigue reducir hasta en un 35% la cantidad de LS en los permeados

En los azúcares ocurre un fenómeno opuesto al esperado, pues según el razonamiento teórico al tratarse de componentes con menor tamaño molecular (150 -180 g/mol) que los poros de la membrana, debería pasar al permeado siendo enriquecida esta corriente en los mismo. Por el contrario, ocurre lo inverso, la corriente de rechazo incrementa su composición y los permeados pierden en éstos. La razón puede deberse a la aparición de los fenómenos perjudiciales en la UF, mencionados en el Apartado 1.7, como la polarización por concentración y/o el *fouling* de membrana. Al aparecer dichos fenómenos se forma una capa de gel o una torta en la proximidad de la membrana que aumenta la resistencia al transporte de materia y puede provocar, entre otras cosas, que componentes que en principio debieran traspasar la membrana no puedan hacerlo al verse impedidos por esta capa adicional. Tan solo en el caso de la membrana de 1 kDa la concentración de azúcares era mayor en el permeado que en el rechazo, sin embargo, no pudo contrastarse con el licor de partida por un error experimental.

El contenido en grupos hidroxilos pertenecientes a estructuras fenólicas puede considerarse como método de cuantificar la posibilidad de reacción de los lignosulfonatos. Un aumento de su reactividad disminuye la dificultad para su conversión en otros productos, por lo que se considera un parámetro importante a evaluar en este proceso. En los datos mostrados en la tabla 7 se observa cómo el porcentaje en estos grupos hidroxilos por materia seca de muestra aumenta para los rechazos de las distintas membranas, mientras que se reduce en los permeados. Aunque esta variación no es demasiado acusada, ratifica cómo los lignosulfonatos se enriquecen en los rechazos y se reducen en los permeados. Además permite obtener una corriente rica en lignosulfonatos (la de rechazo) con mayor disponibilidad de enlaces reaccionantes.

En cuanto a los parámetros obtenidos de la distribución de pesos moleculares, se muestran a continuación los cromatogramas obtenidos en la separación de cada una de las membranas. A partir de estos cromatogramas se obtuvieron los valores de la Tabla 7 en la que demuestra que los tamaños molecular medio en peso de las muestras es mayor para los rechazos y menor para los permeados con respecto al licor de partida. También es importante mencionar el hecho de que la polidispersidad de las muestras de rechazos tienden a mantenerse o aumentar con respecto al valor de partida (a excepción de la membrana de 1 kDa). Es cierto que los lignosulfonatos por sí mismos tienen una polidispersidad elevada, por ello que en el rechazo, corriente que se ve enriquecida en ello esta polidispersidad se mantiene elevada. Sin embargo, debiera verse una disminución en este valor al reducirse el contenido en componentes de menor tamaño molecular. No obstante, anteriormente se ha visto como el nivel de azúcares en los permeados descendía mientras que en los rechazos aumentaba, probablemente esta sea la razón por la cual este índice de polidispersidad aumenta.

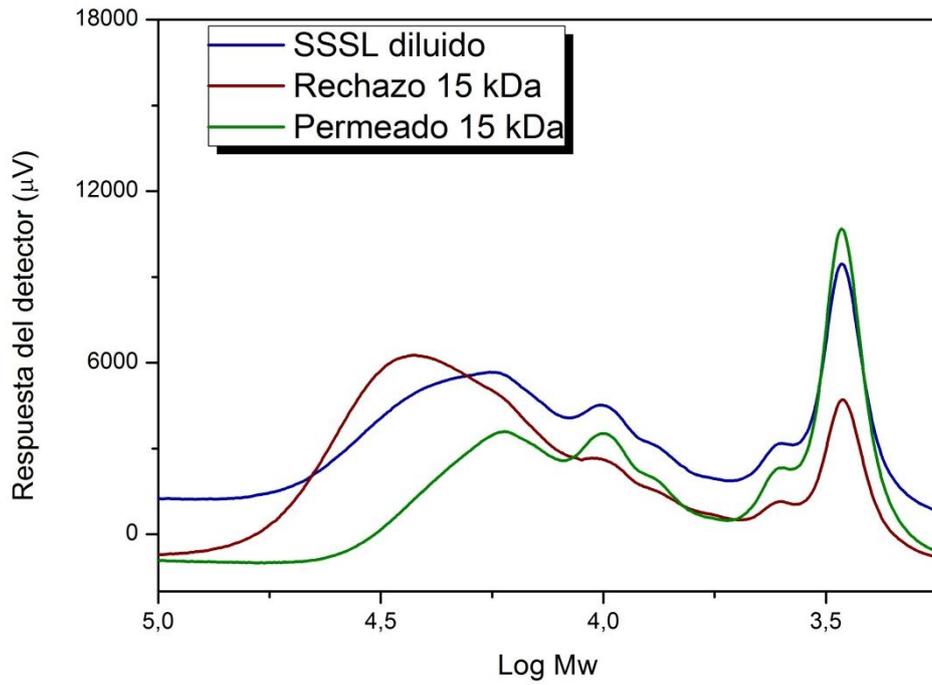


Figura 21. Cromatogramas correspondientes a la membrana de 15 kDa.

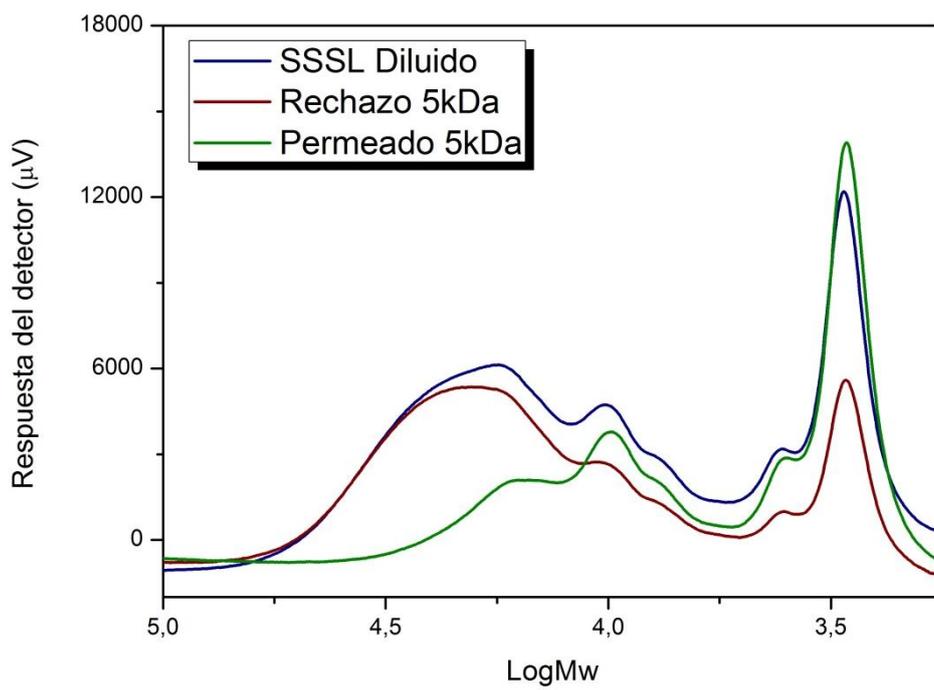


Figura 22. Cromatogramas correspondientes a la membrana de 5 kDa.

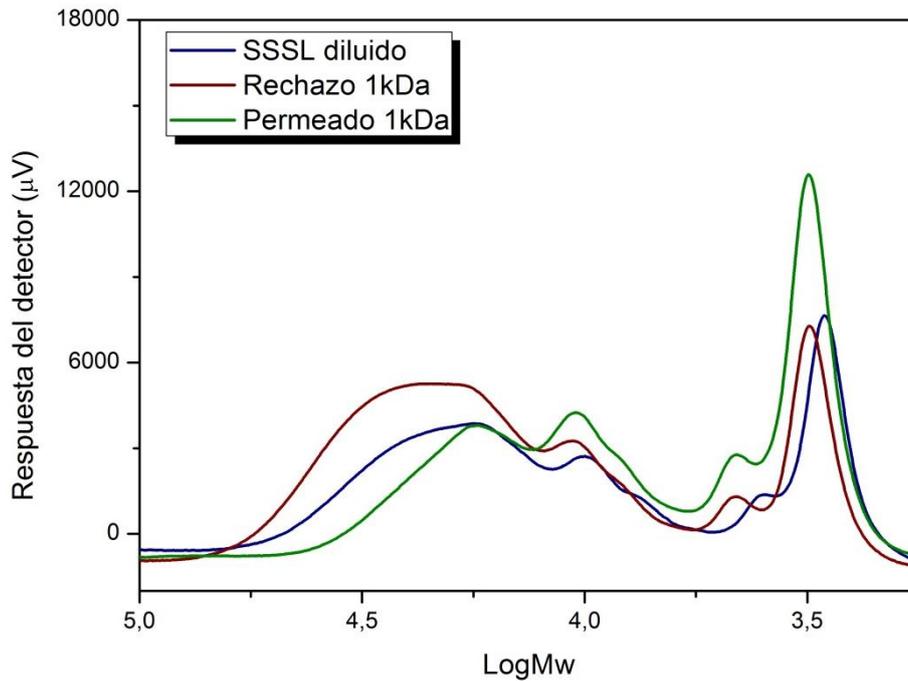


Figura 23. Cromatogramas correspondientes a la membrana de 1 kDa.

En estas figuras se observa que la separación se está produciendo como es de esperar, pues en todos los casos los cromatogramas correspondientes a las corrientes de rechazo muestran el pico de los componentes de mayor peso molecular (4,5-4,25 LogMw) más pronunciado mientras que en el caso de los permeados este pico es menor y desplazado hacia la derecha (menores pesos moleculares). Además puede verse otra gran diferencia en el último de los picos, el de componentes de menor tamaño molecular. En este caso los cromatogramas de los permeados son los que muestran picos más pronunciados siendo mucho menores, especialmente para las membranas de 15 y 5 kDa, para los rechazos. Esto indica indirectamente que el porcentaje en componentes de menor tamaño molecular es mucho menor para el caso de los rechazos que para los permeados, objetivo buscado en este trabajo.

3.2.2. Evaluación de membranas: rendimientos.

Además de las diferencias que ofrecen las membranas en cuanto a su selectividad en la separación, existen diferencias en ellas según sus rendimientos de operación. Es decir, se debe tener en cuenta para un adecuado proceso de separación no sólo la capacidad de eliminación de lignosulfonatos en la corriente de permeado, sino que además permita obtener unos volúmenes de producción aceptables para realmente pensar en esta técnica como opción de valorización del licor gastado.

En principio, se esperan unos valores de caudales más altos para el permeado (Q_p) en aquellas membranas con mayor tamaño de poro, puesto que éstas ofrecen una menor resistencia al paso de solutos. Por el contrario, la membrana pequeña impedirá el paso a mayor número de moléculas y por consiguiente se estima una mayor influencia de los

fenómenos negativos que pueden aparecer en este proceso como la polarización por concentración o *fouling*.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros más importantes para evaluar estas propiedades relacionadas con el flujo de producción de las distintas membranas empleadas en la experimentación.

Tabla 9. Evaluación de flujo de membrana.

Tamaño de poro	VI (mL)	Tiempo (min)	VR (%)	Qp (mL/min)	Jp (L/m²·h)
15 kDa	3900	300	78,21	10,17	55,45
5 kDa	2400	1025	45,21	1,06	5,77
1 kDa	1900	570	15,16	1,10	6,00

En primer lugar, se establece una relación entre el volumen de permeado con respecto al inicial (VR). En este método de operación no sería correcto mostrar simplemente el volumen de permeado obtenido a un determinado tiempo, pues al encontrarnos en una situación de recirculación total del rechazo, la capacidad de filtrado dependerá de la disolución que llega al *bulk* de membrana, la cual dependerá lógicamente del volumen que se haya introducido inicialmente en el tanque de alimentación, pues al introducir volúmenes mayores, la influencia de la composición del rechazo sobre ésta será menor para un mismo tiempo de operación que si se introdujese una menor cantidad inicial. Por lo tanto, es necesario relacionar el volumen de permeado con el inicial para mostrar la capacidad de filtración que posee la membrana como volumen de reducción (VR).

En cuanto a los valores que se obtienen de este parámetro, se observa una gran diferencia entre la membrana del 15 kDa con respecto a las de 5 y 1 kDa. Además se ha de tener en cuenta que este mayor porcentaje de recuperación en permeado se obtiene para un tiempo de operación inferior al del resto de membranas, es decir, no sólo se obtiene una mayor cantidad de filtrado sino que además se consigue de forma más rápida.

La causa de este hecho viene determinada por los caudales de producción de permeado, en los que se observa una vez más, una gran diferencia en la membrana de 15 kDa, siendo su valor de caudal de permeado cerca de 10 veces superior al resto de membranas. En este caso es mayor el caudal de permeado en la membrana de 1 kDa que en la de 5 kDa, lo que inicialmente parece improbable. Sin embargo, esto se debe a que en el cálculo de estos caudales se han considerado tiempos de operación distintos. A medida que aumenta el tiempo de operación el flujo irá decayendo por aparición de los fenómenos negativos que aumentan la resistencia al permeado de solutos. Estos fenómenos serán evaluados en las siguientes figuras, en las que se mostrará, en primer

lugar la comparación para un mismo tiempo de operación de la evolución del flujo de permeado y reducción de volumen a lo largo del proceso.

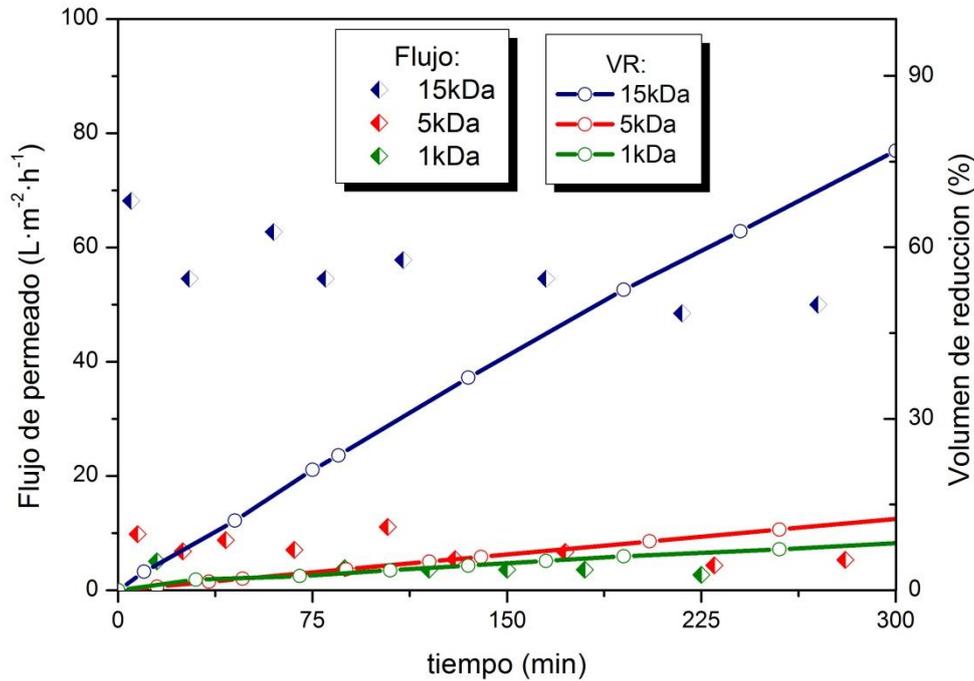


Figura 24. Evolución del flujo de permeado y volumen de reducción con el tiempo.

En la Figura 24 se observa claramente la diferencia entre los flujos y volumen relativo de permeado para la membrana de 15 kDa con respecto a las de 5 y 1 kDa. Además de verificar este punto, ofrece información adicional sobre los fenómenos de disminución del flujo de permeado con el tiempo. Para las tres membranas se observa una tendencia prácticamente lineal al descenso de este flujo con el tiempo. Así mismo, en la línea correspondiente al volumen de reducción se observa una ligera disminución de la pendiente de la misma con el paso del tiempo, dado que si el flujo de permeado disminuye consecuentemente lo hará el volumen de permeado obtenido. En cualquier caso, esta variación no es especialmente acusada, por lo que para los rangos de tiempo mostrados en esta gráfica no se observa una gran influencia de estos fenómenos. Por ello en las siguientes figuras muestra para cada membrana la evolución de estos parámetros.

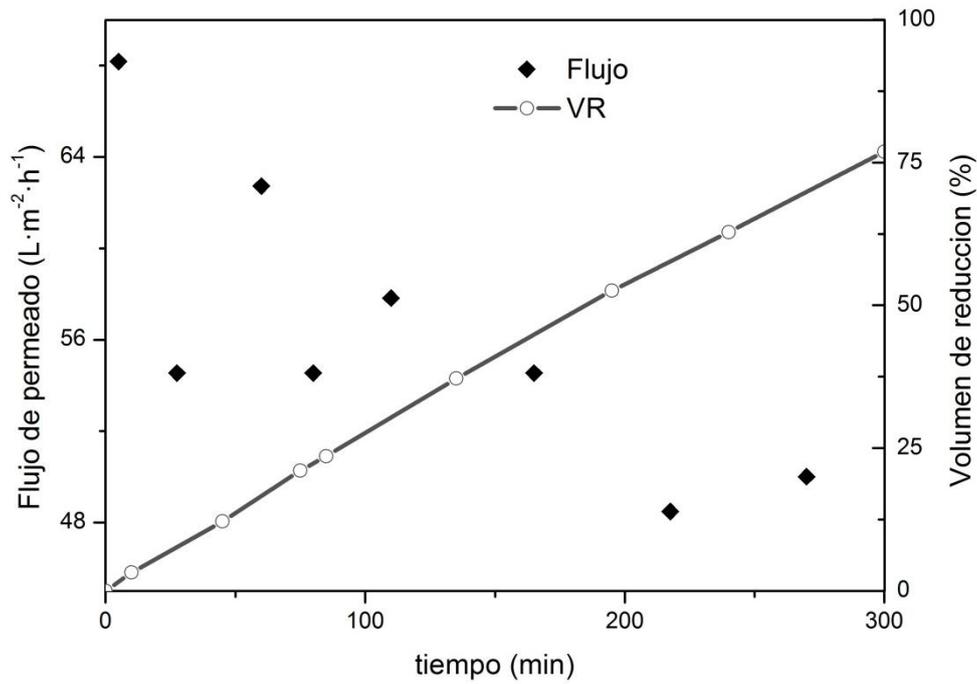


Figura 25. Flujo de permeado y volumen de reducción para la membrana de 15 kDa.

En la Figura 25 se observa de forma más clara esa reducción del flujo con el tiempo. Esta tendencia de disminución sufre fluctuaciones para varios puntos. La razón de esto podría darse en el accionamiento o no del *backpulse* durante el tiempo de operación o simplemente en la forma de recogida de datos, pues ya se comentó anteriormente que la medición de caudales de permeado se realizaba de forma manual.

En cualquier caso, se produce una disminución del flujo con el tiempo, fenómeno que surge de la aparición de una “capa de gel” en las proximidades de la membrana y que con el tiempo irá aumentando en su espesor. No obstante, este fenómeno debiera verse reflejado en la curva de volumen de reducción disminuyendo paulatinamente el valor de su pendiente, sin embargo, apenas se nota esta variación, por lo que puede establecerse que aunque exista este fenómeno, no tiene una influencia demasiado acusada.

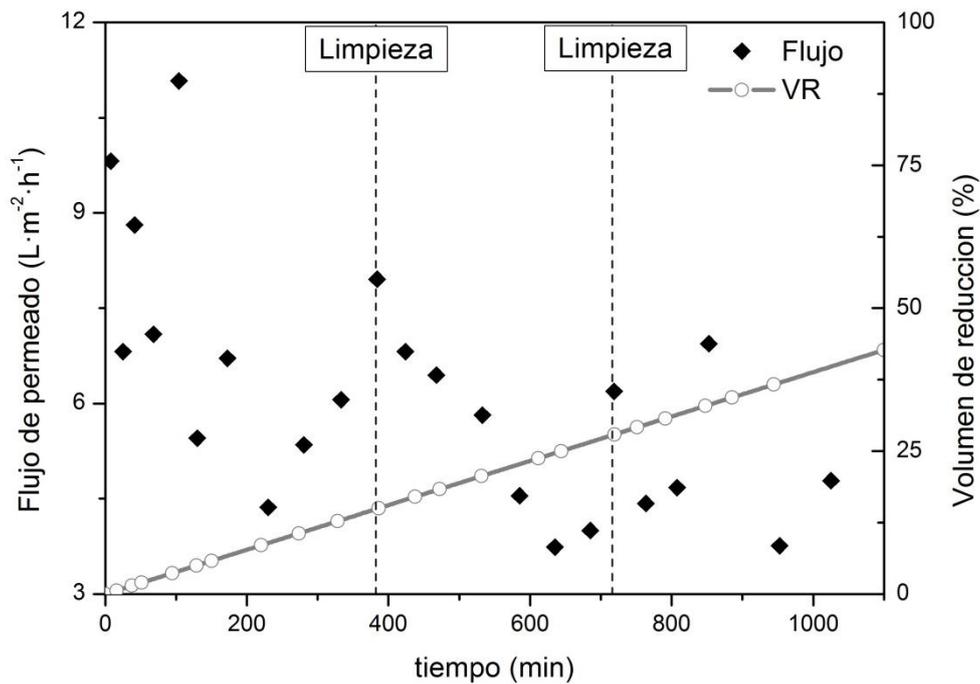


Figura 26. Flujo de permeado y volumen de reducción para la membrana de 5 kDa.

Con respecto a la membrana de 5 kDa (Figura 26), el tiempo de operación fue más largo que en las otras membranas, por lo que requirió de más de un día de trabajo. Esto supuso que, entre carga y carga del licor, se aplicase el protocolo de limpieza explicado en el Apartado 2.3.

Para esta membrana se observa que el flujo, a pesar de presentar ligeras fluctuaciones, sigue una tendencia de disminución como en el caso anterior, causado por la formación de la capa de gel que se forma en las proximidades de la membrana. Sin embargo, una vez reanudado el proceso el flujo no alcanza valores tan altos como tenía a comienzos del proceso. Esto es debido a la aparición de un ensuciamiento permanente de la membrana denominado *fouling*, si bien, no se pueden apreciar grandes diferencias en los valores de flujos más bajos para cada fase, ya que si este fenómeno se manifestase en gran medida se debería observar un claro descenso en los mismos. Dicho fenómeno provoca que las membranas tengan un tiempo de vida, puesto que, llegado un momento, el flujo inicial tras numerosos lavados no puede alcanzar niveles cercanos a los que en principio tenía. Este fenómeno es típico en tratamientos con membranas aplicados a licores gastados en plantas de pasteado, ya que se trata de disoluciones con un gran contenido en solutos e impurezas. Por ello se justifica la elección de membranas cerámicas, dado que presentan mayor resistencia a este fenómeno que las membranas de origen polimérico (Nordin y Jönsson, 2010; Weis et al., 2003). No obstante, al igual que en el caso anterior, estos fenómenos que perjudican al flujo del proceso aparecen, pero no en valores realmente preocupantes, pues de ser este el caso, en la curva de volumen de reducción tendría que observarse una tendencia a formar una asíntota horizontal. Aunque la pendiente tiende a disminuir con el paso del tiempo, se podría asemejar más

a una recta, por lo que, la influencia de estos fenómenos sobre el proceso total no es significativo.

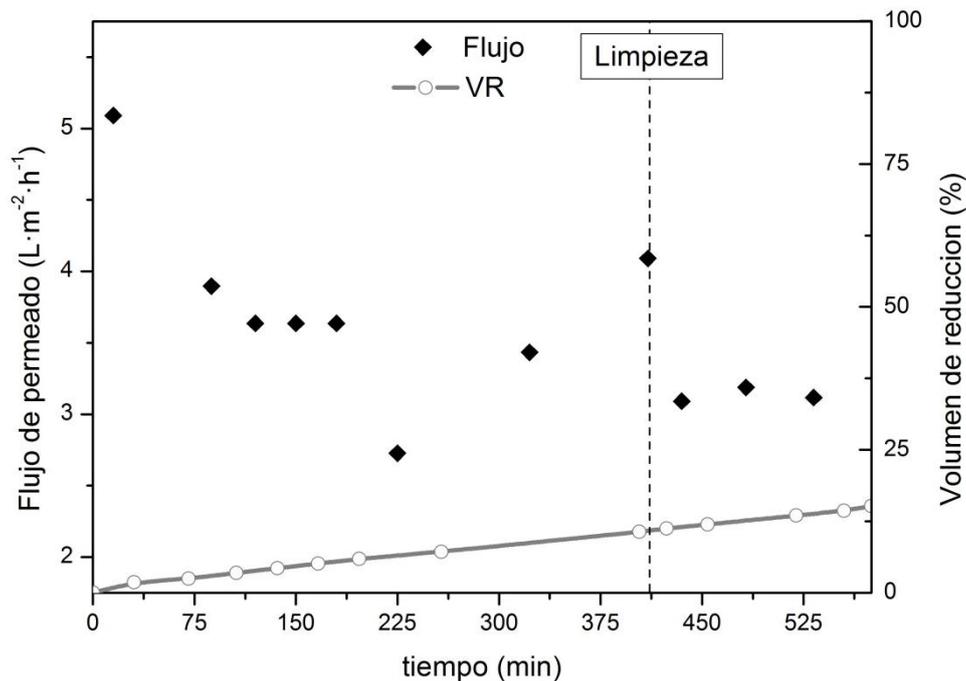


Figura 27. Flujo de permeado y volumen de reducción para la membrana de 1 kDa.

En la membrana de 1 kDa (Figura 27) se observan los mismos fenómenos que en las membranas anteriores. Se reduce el flujo de permeado pero no tiene gran influencia sobre la pendiente de la curva del volumen de reducido. También puede verse aparición de *fouling* al conseguir elevar el nivel de permeado tras la limpieza, pero no al valor inicial de la primera carga, aunque la diferencia es poco acusada, además de que los valores más bajos del flujo en la primera carga son superiores a los flujos más bajos de la segunda fase. Es decir, se confirma la aparición de estos fenómenos negativos en el flujo, pero su influencia podría ser asumible en el proceso general.

Es necesario comentar que tanto en la membrana de 5 kDa como en la 1 kDa, el volumen de reducción es inferior al 50 %. Incluso la de 1 kDa se queda muy lejos de este valor (15 %), lo que supone una mayor producción de corriente de rechazo que de permeado. La consecuencia de esto es que se perderán una gran cantidad de azúcares en el rechazo ya que estos componentes incluso aumentaban su concentración en los rechazos con respecto a los permeados. No hay que olvidar que, aunque en este trabajo se trata de valorizar azúcares y lignosulfonatos, los componentes de principal interés son los primeros. Por lo que resulta más beneficioso obtener corrientes de permeado lo más abundante posibles, hecho que la membrana de 1 kDa no puede garantizar para tiempos de operación razonables. En posición intermedia se sitúa la de 5 kDa, que aunque no tiene unos niveles de producción muy elevados, sí que ofrecía muy buenas prestaciones en cuanto a selectividad de separación.

En conclusión, podría establecerse que la membrana que ofrece mejores aptitudes desde el punto de vista de condiciones de flujo sería la membrana de 15 kDa, sin embargo, en el Apartado 3.2.1 se mostró que era la membrana con menor selectividad para la separación. Las membranas de 5 y 1 kDa que sí que presentan buena selectividad para el proceso, podrían no ser viables por su nivel de producción. Este hecho pudiera deberse a que la disolución de partida tendría una cantidad de solutos rechazables (con mayor tamaño molecular que su luz de paso) demasiado elevada.

Por ello se presenta la idea de emplear estas membranas de manera secuencial, es decir, realizar un proceso de separación en cascada en el que exista una primera etapa que sirva de pretratamiento para etapas posteriores de mayor selectividad de separación.

3.3. Ultrafiltración: sistemas en serie.

En este apartado se estudian diferentes posibilidades de configuraciones con las que tratar de mejorar el proceso dado que con una única membrana en el proceso se observaba como aquellas membranas que tenían unas mejores condiciones de selectividad para la separación a su vez, presentaban deficiencias en cuanto a volúmenes de producción obtenidos. La disposición de membranas de distinto tamaño de poro permitirá disminuir el volumen y carga de solutos de la disolución a tratar en las membranas más selectivas para que de esta forma mejoren sus capacidades de filtración.

En las siguientes figuras (Figura 28, 29, 30 y 31) se describen los distintos sistemas de operación que se han estudiado.

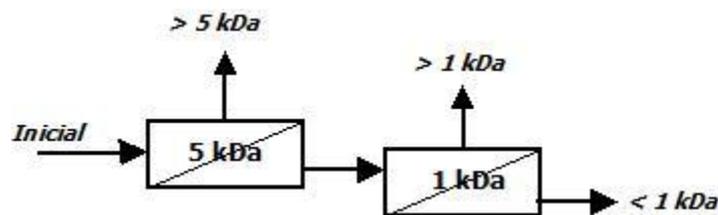


Figura 28. Sistema de configuración en serie n° 1.

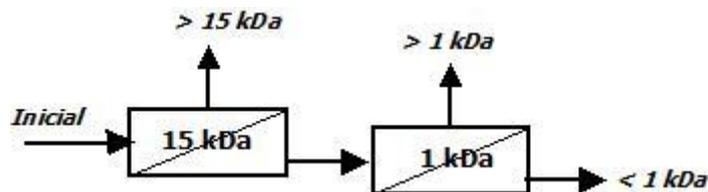


Figura 29. Sistema de configuración en serie n° 2.

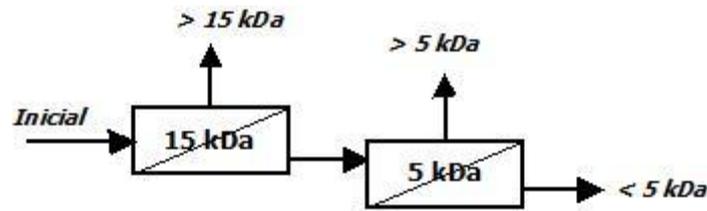


Figura 30. Sistema de configuración en serie n°3.

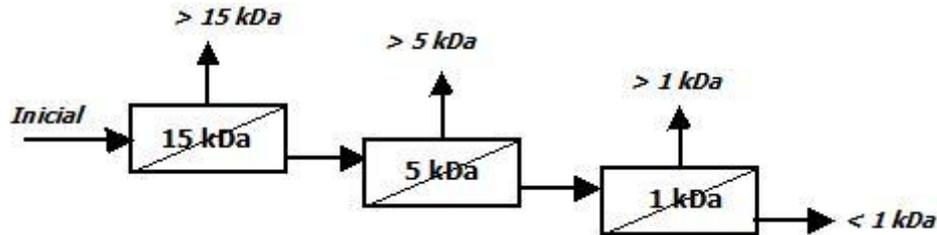


Figura 31. Sistema de configuración en serie n°4.

En total se trata de cuatro tipos de sistemas distintos. Se ha optado por un sistema en el que el permeado es la corriente que se introduce en la siguiente membrana como alimentación dado que el principal objetivo es la purificación del permeado final en azúcares fermentables habiéndose eliminado la mayor cantidad de lignosulfonatos posible.

En los apartados siguientes se estudiará, al igual que para las membranas de forma individual, el potencial de separación de cada uno de los sistemas, mostrando en primer lugar, la selectividad de separación en los componentes más importantes y posteriormente la eficiencia del proceso desde el punto de vista de los rendimientos que pueden ofrecer cada uno de los sistemas estudiados.

3.3.1. Selectividad de separación en sistemas en serie.

Existe un mayor número de corrientes producto que en el apartado anterior en el que tan solo se evaluaban las membranas de forma individual. A continuación, en la Tabla 10, se muestran las características principales de éstas en cuanto a su selectividad de separación, entrando en detalle en aquellos parámetros más interesantes.

Tabla 10. Resumen de los parámetros más importantes en los sistemas estudiados.

Sistema	Corriente	LS (g/L)	Azúcares (g/L)	OH _{fenólicos} (%)	LS/MS (%)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
N° 1	Inicial	39,57	23,03	1,756	54,53	4297	7,48
	>5 kDa	63,69	25,07	1,760	66,14	5410	7,27
	>1 kDa	12,89	19,13	1,343	31,30	1059	3,11
	<1 kDa	10,77	18,94	1,087	28,25	793	2,46
N° 2	Inicial	40,48	23,19	1,499	52,97	4278	7,35
	>15 kDa	97,58	26,05	1,862	73,02	10513	10,22
	>1 kDa	NM	NM	NM	NM	NM	NM
	<1 kDa	14,29	18,98	1,214	36,54	1166	3,44
N° 3	Inicial	40,48	23,19	1,499	52,97	4278	7,35
	>15 kDa	97,58	26,05	1,862	73,02	10513	10,22
	>5 kDa	30,7	22,17	NM	NM	1629	3,99
	<5 kDa	15,52	30,7	1,352	35,27	1448	3,70
N° 4	Inicial	44,25	25,78	1,66	62,61	3963	7,02
	>15 kDa	96,87	29,21	1,795	82,83	7394	8,20
	>5 kDa	37,89	23,49	1,754	54,54	2816	4,89
	>1 kDa	16,76	19,67	1,34	38,21	1278	3,40
	<1 kDa	12,14	18,87	0,68	31,96	889	2,71

NM: No Medido.

Los resultados obtenidos muestran la correcta separación de lignosulfonatos mediante las distintas membranas, dado que se observa un aumento en su composición en los rechazos de las primeras membranas y una disminución significativa en los permeados de las últimas membranas. Al igual que se realizó en el apartado de estudio de cada membrana de forma individual, a continuación se detallan en Tabla 11 los porcentajes

de separación en el permeado final de cada sistema, así como la concentración de lignosulfonatos en la corriente de rechazo para la membrana de mayor tamaño de poro. En este caso, en lugar de presentar los tiempos de operación, se añade el porcentaje de pérdida de azúcares en la última corriente de permeado con respecto al valor inicial, parámetros ciertamente importante dado que al introducir un mayor grado de etapas en el proceso la pérdida de estos componentes puede acentuarse con respecto a lo que sucedía para una única membrana.

Tabla 11. Porcentajes de eliminación y recuperación de lignosulfonatos

Sistema	Reducción de LS en permeado (%)	Concentración de LS en rechazo (%)	Pérdida de azúcares en permeado (%)
Nº 1	72,78	63,99	26,53
Nº 2	64,70	97,58	18,15
Nº 3	61,66	97,58	10,57
Nº 4	71,70	96,87	18,06

Según la Tabla 11, la separación de lignosulfonatos más efectiva en el permeado se obtiene en el sistema N°1 con niveles muy similares a los que ofrece el N°4. Dichos porcentajes no superan el porcentaje máximo de separación que se alcanzaba con la membrana de 5 kDa de forma individual (65,3%). Por lo tanto, se puede establecer que la inclusión de sucesivas etapas de ultrafiltración no mejora en gran medida la selectividad del proceso.

La concentración de lignosulfonatos en los rechazos es mucho mayor para aquellos sistemas en los que incluye la membrana de 15 kDa. Dicha membrana se había pronunciado como la que ofrecía las mejores capacidades para la concentración de lignosulfonatos, aunque no era tan interesante desde el punto de vista de purificación de azúcares. Los resultados de los sistemas en serie van en concordancia con los estudios previos realizados. La ventaja que podría incluir la membrana de 15 kDa en el proceso en serie debería estar ligada a una posible valorización de los lignosulfonatos en productos con alto interés comercial.

La pérdida de azúcares, sin embargo, es más elevada para el sistema N°1, sobrepasando el 25%. En comparación con el sistema N°4, en el que se obtenía un eliminación de lignosulfonatos muy similar, este sistema pierde interés al tener una mayor pérdida de azúcares. Además la composición del rechazo principal del proceso tiene una menor cantidad en el componente más interesante, los lignosulfonatos.

Los demás parámetros van en consonancia con lo mencionado para cada una de las membranas de forma individual, sirviendo de indicativo para verificar la separación de componentes.

El contenido en grupos hidroxilos pertenecientes a estructuras fenólicas sigue un comportamiento de mayor composición en los rechazos, disminuyendo en función de la membrana que lo ha rechazado.

El porcentaje en lignosulfonatos muestra que los valores del primer rechazo se enriquecen en estos componentes mientras que en los demás rechazos y permeados el porcentaje disminuye. Se muestra que los rechazos intermedios se sitúan en una composición en lignosulfonatos menor al inicial, y con menor porcentaje de los mismos por materia seca, y contenidos en azúcares altos, por lo que estas corrientes podrían utilizarse, o bien como lignosulfonatos con alto poder higroscópico, cualidades aportadas por los azúcares que contienen, o bien para aprovechamiento de azúcares siempre y cuando se le aplique otro tratamiento más selectivo que consiga un mayor nivel de pureza en azúcares para esta corriente.

En última instancia los pesos moleculares promedio de las muestras verifican el proceso de separación, dado que, por ejemplo, los últimos permeados se encuentran con valores por debajo del tamaño de poro, lo que indica que existen buenas capacidades barrera por parte de la membrana. En el caso de los rechazos no se ajusta tan bien, dado que los valores de peso molecular promedio se encuentran ligeramente por debajo de los tamaños de poro de las correspondientes membranas. Esto se debe a que en los rechazos, debido al aumento de concentración de solutos en las proximidades de membrana (polarización por concentración) o su adhesión a la propia membrana (*fouling*), aumenta la resistencia a la permeación de solutos que debieran traspasar la membrana y provocando que éstos componentes, como por ejemplo, los azúcares, no pasen en su totalidad. Al encontrarnos en el rechazo con estos componentes de bajo peso molecular, además de los lignosulfonatos rechazados, se obtienen corrientes de rechazo con masa molecular promedio por debajo de la que se esperaría. Ésta es también la principal razón por la que el índice de polidispersidad de los primeros rechazos aumenta con respecto a la corriente de partida, pues se encuentran en estas corrientes componentes de alto peso molecular rechazados por las membranas, con los de bajo peso molecular (azúcares monoméricos, ácidos, furanos, etc.) que no han podido difundir a través de la membrana. Sin embargo, para el resto de corrientes, incluso los rechazos de etapas siguientes, este índice reduce notablemente su valor, lo cual indica un correcto fraccionamiento del licor en diferentes corrientes en las que se acota su rango de tamaños.

3.3.2. Rendimientos de separación en sistemas en serie.

A continuación se muestran los datos referentes a los rendimientos de operación para cada sistema. A la hora de evaluar las distintas configuraciones se hará especial hincapié en aquellos parámetros que resulten cuellos de botella del proceso. En la Tabla 12 se muestran los resultados generales para las membranas de cada sistema.

Tabla 12. Tabla resumen de los rendimientos para cada sistema en serie.

Sistema	Membrana	VI (mL)	Tiempo (min)	VR (%)	Qp (mL/min)	Jp (L/m ² ·h)
N° 1	5 kDa	2400	1025	45,20	1,06	5,77
	1 kDa	980	15	4,08	2,60	14,48
N° 2	15 kDa	4950	463	76,5	8,26	45,06
	1 kDa	1400	130	4,79	0,515	2,81
N° 3	15 kDa	4950	463	76,5	8,26	45,06
	5 kDa	1425	115	15,43	1,91	10,43
N° 4	15 kDa	3900	300	78,20	10,17	55,45
	5 kDa	2925	910	56,75	1,82	9,95
	1 kDa	1550	155	28,70	2,87	15,66

En primera instancia, mencionar que para las últimas membranas de las diferentes secuencias, se consideró emplear un tiempo de operación no elevado, puesto que no se requería conseguir volúmenes de operación suficientes para introducirlos en otras etapas. Se determinó obtener un volumen suficiente para tener una idea general de dicha etapa en cuanto a dinámica del proceso. En este tipo de procesos en serie, es muy importante establecer el cuello de botella de la secuencia, es decir, la etapa más lenta del mismo y que marcará el tiempo de operación del proceso. Dado que en el apartado de evaluación de las membranas de forma individual se observó que el flujo de permeado no descendía en gran cantidad con el tiempo, se optó por no alargar demasiado esta etapa una vez que ya se conocía un valor inicial de este valor. No hay que olvidar que la experimentación en sistemas en serie requiere de periodos muy largos en el tiempo con lo que es importante también, reducir estos tiempos en cuanto sea posible.

Para cada secuencia se parte de volúmenes iniciales elevados ya que se va reduciendo a medida que se avanza en el proceso. Los tiempos de operación se corresponden con el periodo necesario para alcanzar el volumen de permeado necesario para pasar a la siguiente etapa. Cuando esta primera etapa es la membrana de 5 kDa en lugar de la de 15 kDa, se aumenta enormemente el tiempo de operación y aun así, el volumen de reducción es mucho menor. Por lo tanto, como etapa inicial, se considera más eficiente la de 15 kDa.

En cuanto a los flujos de permeado, la evaluación se realiza en función del flujo más bajo entre todas las membranas que intervienen en cada sistema, ya que ésta será quien marque el cuello de botella del proceso. Al hilo de este razonamiento, el sistema N°2 posee, en la membrana de 1 kDa, el menor flujo de todos los sistemas estudiados, lo que convierte este sistema en el menos eficiente de todos los estudiados, puesto que necesitará mayores tiempos de operación con respecto al resto de sistemas para obtener unos volúmenes de corriente de permeado final (rica en azúcares fermentables) iguales a los del resto.

Aquel cuyo valor de flujo más bajo dentro de su sistema pero mayor con respecto al resto de sistemas es el correspondiente al sistema N°3. No obstante, apenas hay diferencias con respecto al N°4, y éste último incorpora una etapa más, la de 1 kDa, sin que ralentice el proceso. Si bien, se necesitan un mayor número de etapas en este proceso, se ha demostrado que la introducción como corriente de alimentación del permeado de la membrana de 15 kDa aumenta el flujo de permeado en las membranas de menor tamaño poro, aumentando así los volúmenes de producción por unidad de tiempo, hecho vital en cualquier proceso escalable a nivel industrial. El problema radica en que la inclusión de un mayor número de etapas en el proceso incrementa el coste de inversión del proceso aunque esto se traduce en menores costes de operación. El compromiso entre estos aspectos marca el diseño de cualquier proceso industrial, por lo que se abre la posibilidad de comenzar un estudio económico base que permita evaluar los distintos procesos planteados.

3.3.3. Elección del sistema óptimo en serie

Tras la evaluación de los diferentes sistemas en serie desde el punto de vista de selectividad de operación y rendimiento del proceso y dejando aparte cuestiones referentes a costes de inversión, se ha observado que el sistema N°4 presenta mejores aptitudes generales que el resto de sistemas: poca pérdida de azúcares y alta eliminación de lignosulfonatos en corriente de permeado final, gran concentración de lignosulfonatos en rechazo principal y altos flujo de permeado para todas sus membranas en comparación con el resto de sistemas. En la Figura 32 se recuerda el esquema de este proceso.

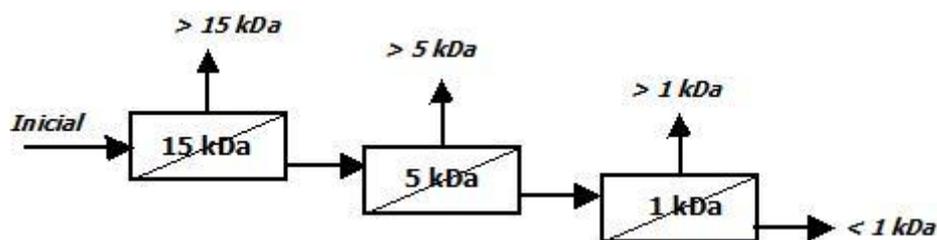


Figura 32. Esquema del sistema N°4.

Una vez seleccionado uno de los sistemas en serie, se ha realizado una caracterización más exhaustiva sobre las diferentes corrientes que se obtienen en este proceso, con vistas a posibles aplicaciones de las mismas.

En la Tablas 10, 11 y 12 se presentaron algunos parámetros correspondientes a dicho sistema de operación. A continuación se muestran gráficamente algunos de los parámetros recogidos en estas tablas para este sistema.

En primer lugar, en la Figura 33 se muestra el potencial de separación de cada membrana que interviene en el proceso secuencial en cuanto a la composición de las corrientes resultantes, concretamente, en los parámetros considerados como más importantes para valorar la selectividad de operación. Estos parámetros son la concentración de lignosulfonatos en la corriente de rechazo y en la corriente de permeado, y la de azúcares en la corriente de permeado.

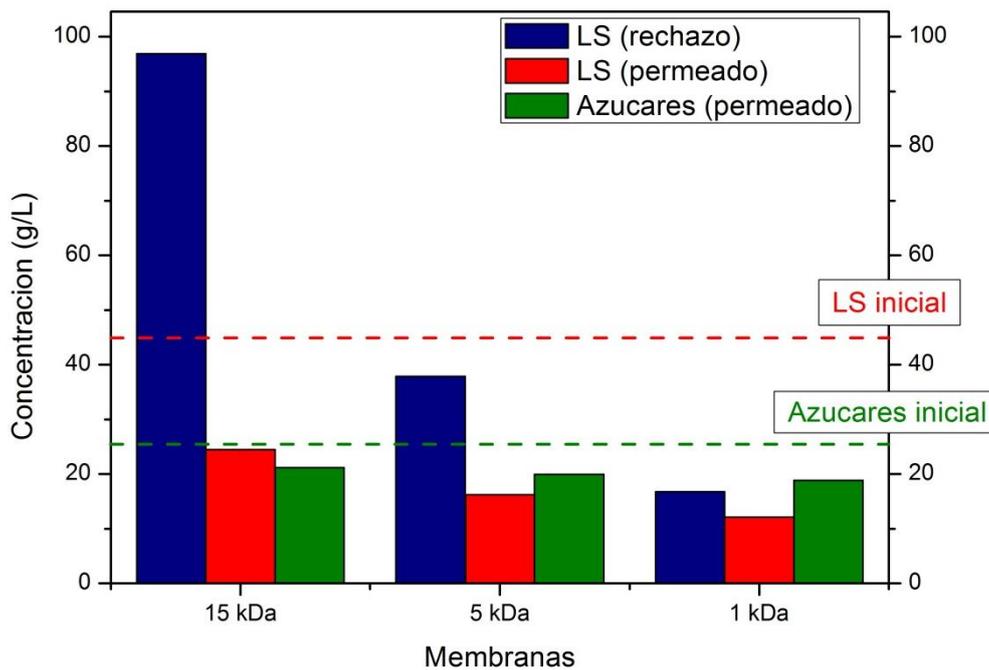


Figura 33. Concentración de lignosulfonatos y azúcares en las diferentes etapas del proceso.

En cuanto a la concentración de lignosulfonatos en el rechazo y su eliminación en el permeado, se observa un efecto “cascada” en el proceso, en el que en la primera etapa se da el mayor porcentaje de separación del proceso (mayor aumento de lignosulfonatos en el rechazo y mayor disminución en el permeado), reduciéndose esta variación de concentración de corriente de entrada respecto a las de salida a medida que se avanza en el proceso. Es decir, la primera etapa es la más sencilla en cuanto a separación de lignosulfonatos y, a pesar que la inclusión de nuevas etapas aporta un grado de separación mayor, esta separación cada vez es más complicada. Incluso se observa que la diferencia de concentraciones de lignosulfonatos entre el rechazo y permeado de la membrana de 1 kDa es muy baja, posiblemente causado por el bajo tiempo de operación empleado en esta membrana y que provocó un poco variación en la concentración del rechazo respecto a la corriente inicial de esta etapa.

Por parte de los azúcares, se observa un continuo descenso en la concentración de las corrientes de permeado, lo que indica que la adición de etapas sucesivas tiene el efecto

negativo de aumentar el porcentaje de pérdida de azúcares respecto al inicial en cada etapa.

Para evaluar el proceso desde el punto de vista de concentración de lignosulfonatos, objetivo secundario en el trabajo, se muestran los parámetros de nivel de rechazo de lignosulfonatos por cada etapa y rendimiento, no en cuanto a su cantidad de producción, sino en cuanto a su capacidad de concentración de estos componentes en el rechazo en relación a la cantidad de volumen reducido que ha permitido alcanzar dicha membrana. Estos parámetros se calculan de acuerdo a las Ecuaciones 6 y 9 recordadas a continuación.

$$C_r = C_0 \left(\frac{1}{1 - VR} \right)^R \qquad Y = \frac{(1 - VR) \cdot C_r}{C_0} = (1 - VR)^{(1-R)}$$

Tabla 13. Rechazo y rendimiento de la concentración de lignosulfonatos.

Membrana	C₀ (g/L)	C_r (g/L)	VR	R	Y
15 kDa	44,25	96,87	0,7821	0,514	0,477
5 kDa	24,49	16,22	0,5675	0,521	0,669
1 kDa	16,22	12,14	0,287	0,097	0,736

Los resultados obtenidos muestran como el rechazo de lignosulfonatos para las etapas de 15 kDa y 5 kDa es muy similar y entorno al 50 %, sin embargo, es prácticamente nulo para la última etapa, lo que podría establecer que, desde el punto de vista de la concentración de lignosulfonatos ésta etapa podría ser eliminada. No obstante se recuerda que, marcada la purificación de azúcares como principal objetivo, esta etapa si aportó una mejora al proceso.

En cuanto a rendimientos, se obtienen mayores valores para las membranas de menor tamaño de poro puesto que estas consiguieron volúmenes de reducción muy bajos, lo que concuerda con lo expresado en el Apartado 1.7, en el que se establecía que un mayor volumen de rechazo conlleva a una pérdida en el rendimiento de la concentración.

Una vez mostrado el alcance de separación que puede lograrse mediante esta técnica se plantea un análisis de los componentes con mayor dificultad de valorización, en este caso, los lignosulfonatos. En la Tabla 14 se muestra el contenido de grupos hidroxilos pertenecientes a estructuras fenólicas junto al contenido de lignosulfonatos de las diferentes corrientes obtenidas en el proceso.

Tabla 14. Contenido en lignosulfonatos (LS) y grupos hidroxilo ($\text{OH}_{\text{fenólicos}}$).

Corriente	LS (g/L)	$\text{OH}_{\text{fenólicos}}$ (g/L)	$\text{OH}_{\text{fenólicos}}/\text{LS}$ (%)
Inicial	44,25	1,33	3,00
>15 kDa	96,87	2,46	2,54
>5 kDa	37,89	1,36	3,60
>1 kDa	16,76	0,66	3,93
<1 kDa	12,14	0,32	2,63

Como ya se ha mencionado anteriormente, el contenido en estos grupos hidroxilos sirve para conocer el grado de reactividad que pudieran tomar los lignosulfonatos. Estos grupos son más numerosos para las corrientes con mayor cantidad total de lignosulfonatos. Ahora bien, expresada la relación entre unidades de grupos fenólicos por lignosulfonatos se observa como este porcentaje disminuye en la corriente de mayor composición en lignosulfonatos. Esto indica que en el primer rechazo, de 15 kDa, se consiguen separar los lignosulfonatos con mayor contenido en estructuras aromáticas no fenólicas, es decir, menor cantidad de grupos funcionales capaces de reaccionar por cada lignosulfonato. Por lo tanto, en la primera corriente se obtiene un producto con alto volumen de lignosulfonatos pero los más complejos desde el punto de vista químico para su valorización.

No obstante, en las demás corrientes de rechazo, a pesar de tener una concentración menor de lignosulfonatos que la corriente inicial, sí que estos presentan un mayor porcentaje de grupos funcionales por cada lignosulfonato, lo que les otorga una mayor facilidad de procesado en etapas posteriores para su valorización.

La diferencia en composición de las diferentes corrientes del proceso también puede verificarse mediante la Figura 34 en la que se muestran las curvas correspondientes a la distribución de pesos moleculares.

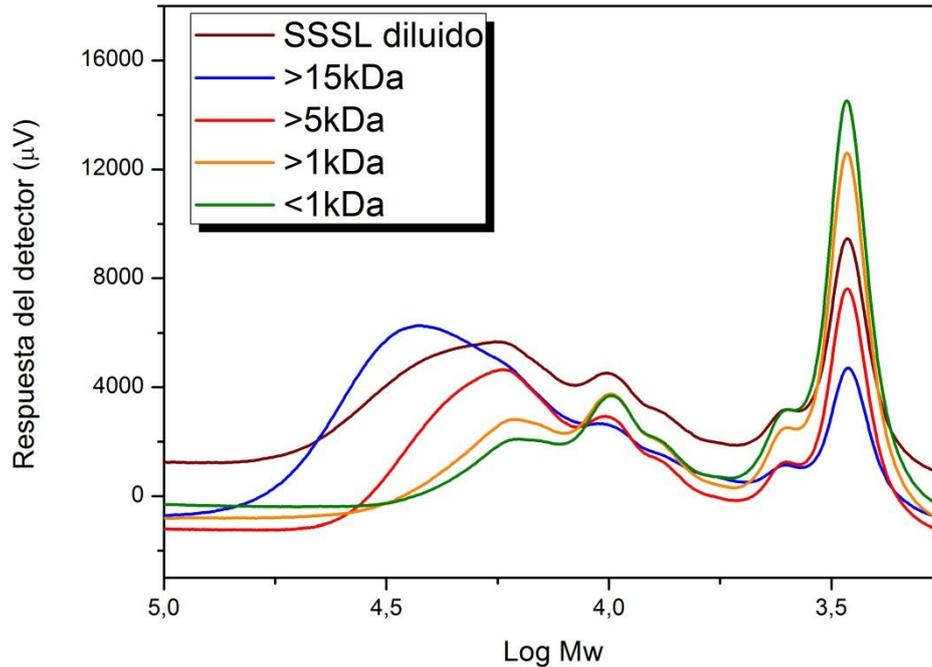


Figura 34. Curvas de distribución de pesos moleculares correspondientes al sistema N° 4.

En la Figura 34 se observa que la corriente de rechazo principal es la que tiene el primer pico más desplazado hacia la izquierda en el eje de abscisas, además de una mayor pronunciación del mismo. Esto indica que se trata de la muestra con componentes de mayor peso molecular. Así mismo, esta muestra es la que menor respuesta ofrece a los componentes de menor tamaño molecular, correspondiente al último pico del cromatograma.

Se ha de mencionar que la curva de la muestra inicial se encuentra más pronunciada en los picos de mayores tamaños que la del rechazo de 5 kDa y, sin embargo, también se encuentra por encima en los picos correspondientes a menores tamaños. Lo que esto indica es que, aunque la corriente de 5 kDa tiene lignosulfonatos de menor tamaño molecular que la muestra inicial y también posee menor cantidad de componentes pequeños, por lo que se está consiguiendo estrechar el rango de tamaños de las muestras, reflejado esto en el índice de polidispersidad que inicialmente era de 7,02 y, por ejemplo, en la de 5 kDa, desciende a 4,89. Por tanto, esta figura escenifica una corriente de separación en diferentes tamaños moleculares para las distintas corrientes que se han obtenido del proceso.

Seguidamente se muestran en la Figura 35 la evolución del flujo de permeado y el volumen de reducción (VR) para las tres membranas que intervienen en el proceso.

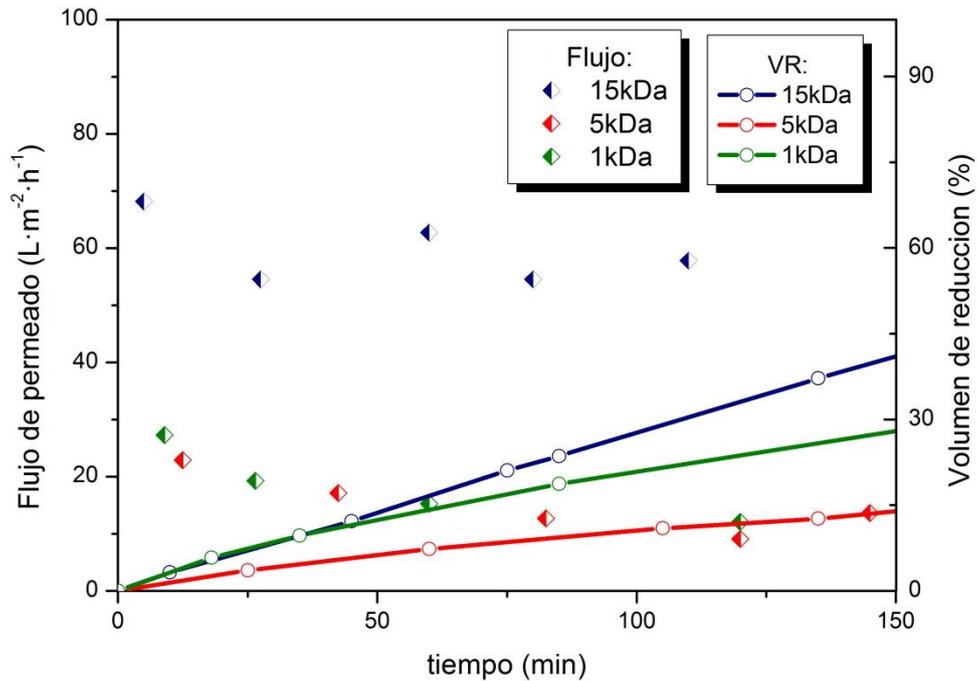


Figura 35. Flujo de permeado y volumen de reducción para las diferentes etapas del proceso.

Aunque los tiempos de operación totales fueron distintos para cada etapa según se ha comentado anteriormente, se presentan los datos de estos parámetros de rendimiento de operación para un mismo tiempo y así poder comparar su evolución.

La etapa correspondiente a la membrana de 15 kDa ofrece los valores más altos de flujo de permeado y volumen de reducción en todo momento. Al contrario que lo que pasaba en al utilizar las membranas de forma individual, en este caso el volumen de reducción es mayor en la membrana de 1 kDa que en la de 5 kDa, aunque la referencia de flujos no es destacable.

El hecho de que en este caso los flujos alcancen valores similares, incluso superiores para la membrana de 1 kDa se debe a que el porcentaje de solutos rechazados por esta membrana está siendo inferior al de la membrana de 5 kDa, tanto, que esa resistencia adicional formada por el aumento de concentración de solutos en las proximidades de la membrana se da en menor medida, permitiendo que incluso cuando la resistencia propia de la membrana es mayor que en la de 5 kDa, en el proceso global, esta resistencia sea parecida.

Por otro lado, que el volumen de reducción sea menor para la membrana de 5 kDa que para la de 1 kDa, refleja que en la etapa de 5 kDa se perderá un gran volumen de corriente producto en forma de lignosulfonatos, componente secundario por detrás de los azúcares.

En última instancia se recogen en las Figuras 36 y 37 los datos de evolución de estos dos parámetros para las membranas de 5 kDa y 1 kDa de forma individualizada. Para la

membrana de 15 kDa se omite esta información ya que sería la misma que se utilizó en el Apartado 3.2.2 de caracterización de la membrana de 15 kDa.

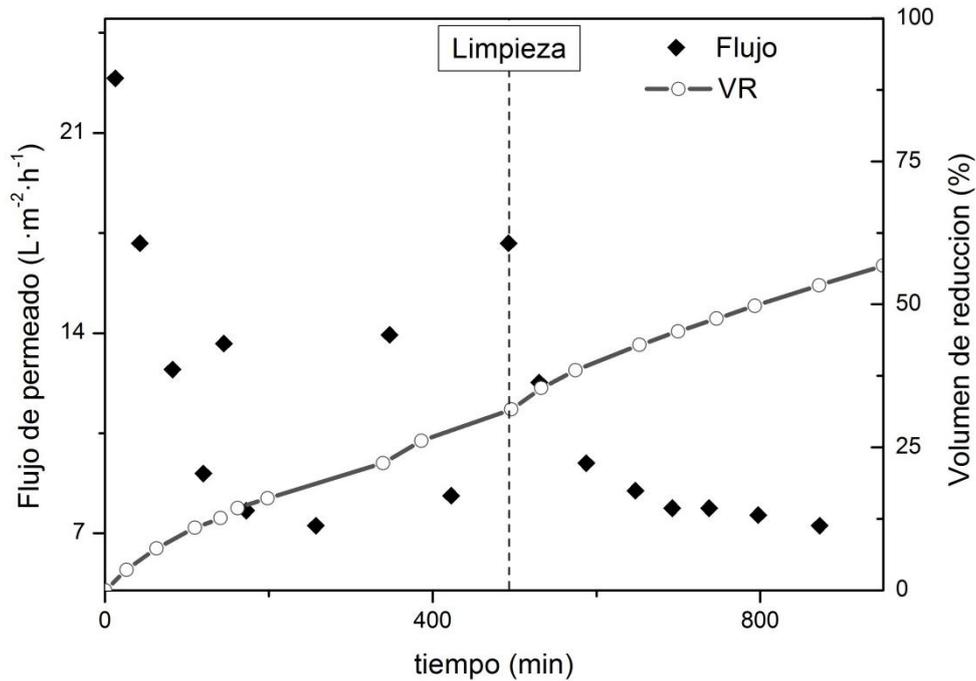


Figura 36. Flujo de permeado y volumen de reducción para la membrana de 5 kDa en el sistema en serie N° 4.

En casos anteriores se había visto que el descenso del flujo de permeado con el tiempo apenas tenía influencia sobre el proceso global, ya que la curva de volumen de reducción permanecía como un recta de pendiente constante. En este caso sí que se observa una disminución de la pendiente en la curva de volumen de reducción, lo que indica que los fenómenos de reducción de flujo, como son la polarización por concentración y *fouling*, sí que están afectando al proceso.

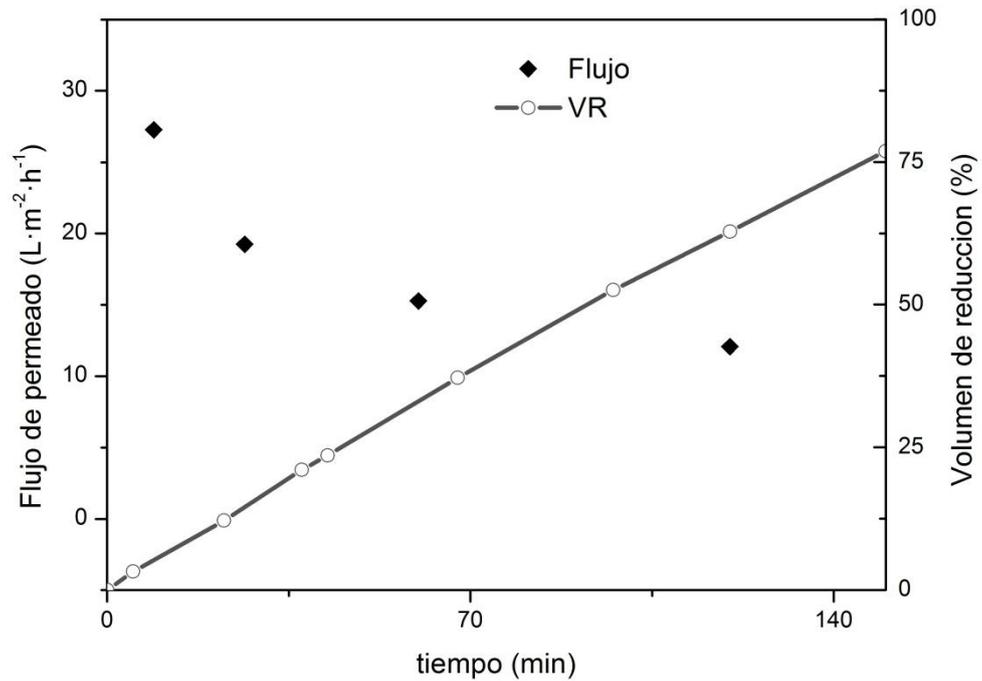


Figura 37. Flujo de permeado y volumen de reducción para la membrana de 1 kDa en el sistema en serie N° 4.

En este caso, el tiempo de operación fue sensiblemente más bajo respecto al de la anterior etapa, por ello se hace más complicado sacar conclusiones respecto a la evolución del flujo de permeado. Sí que se observa un descenso en el flujo de permeado, pero no hay tanta influencia sobre el proceso global como en el caso anterior.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han llevado a cabo diferentes tareas para el fraccionamiento del licor gastado producido en una planta dedicada a la producción de pasta de celulosa mediante el proceso al sulfito ácido, empleando para ello diferentes procesos de ultrafiltración.

En primer lugar, se ha desarrollado una etapa inicial de caracterización del licor gastado en las condiciones en las que se emplearía en la ultrafiltración (diluido 1:10). Esta caracterización se realizó en base a distintos parámetros físico-químico que permitieran una mayor información para el diseño de experimentos.

Posteriormente se realizó el diseño de la experimentación teniendo en cuenta, además de la caracterización previa de la materia prima, un estudio bibliográfico, que aportase información adicional sobre las membranas necesarias para la separación, el modo de operación, incluso protocolos de limpieza de las membranas.

Se determinó el empleo de tres membranas de tamaño de poro distinto, concretamente de 15 kDa, 5 kDa y 1 kDa. Respecto al modo de operación seleccionado se estableció un proceso semi-continuo con recirculación total del rechazo y sin adición de agua en el tanque de alimentación.

La experimentación comenzó con la evaluación del potencial de separación que ofrecían las membranas seleccionadas. Este potencial de separación se estudió mediante dos vías.

Por un lado la selectividad de separación de las membranas con respecto a los componentes objetivo de la separación: eliminación de lignosulfonatos y cantidad de azúcares monoméricos en el permeado. No obstante, también se valoraron otros parámetros importantes en las corrientes producto de cada membrana (rechazo y permeado) para tener un conocimiento mayor del proceso de separación.

Por otro lado, se evaluó el rendimiento de separación que pueden ofrecer estas membranas sobre el licor de partida. Es decir, la capacidad de producción de corrientes producto por unidad de tiempo teniendo en cuenta el flujo de permeado que permite cada membrana así como los volúmenes de reducción que pueden alcanzar para determinados tiempos de operación.

En este contexto, desde el punto de vista de selectividad de operación la membrana de 5 kDa es la que presenta mejores prestaciones dado que consigue una reducción del 65,38 % en la concentración de lignosulfonatos en la corriente de permeado con respecto a la inicial, todo ello con una pérdida en azúcares monoméricos del 12,88 %. En cuanto a la membrana que logra mejores resultados de operación referidos a eficiencia de separación, la membrana de 15 kDa se destaca muy por encima del resto con flujos de permeado de alrededor de $55 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y un volumen de reducción de casi el 80% en tan sólo 300 minutos de operación.

Ante esta disyuntiva se propuso el estudio de diferentes sistemas de operación disponiendo las diferentes membranas en serie. Es decir, un modelo de ultrafiltración por etapas de modo secuencial en el que se comenzaba con la membrana de mayor tamaño de poro y su permeado se introducía a otra membrana de menor tamaño.

Se estudiaron cuatro sistemas distintos en los que, al igual que para las membranas de forma individual, se evaluaron tanto la selectividad y la eficiencia del proceso global de ultrafiltración.

De todos los sistemas el que ofrecía unas mejores prestaciones, esta vez para ambos parámetros, era el sistema N°4, constituido por las membranas de 15 kDa, 5 kDa y 1 kDa de manera secuencial. Con este sistema se alcanzaba una reducción de lignosulfonatos en el permeado final del 71,70 % con respecto al inicial, un aumento en la concentración de éstos en el rechazo principal del 96,87 % y una pérdida de azúcares en el permeado final del 18,06 %, mientras que respecto a la eficiencia de la separación el flujo de permeado mínimo del proceso en su etapa limitante rondaba los $10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, alcanzándose un volumen de reducción superior al 25 %.

No obstante, se ha de tener en cuenta que este proceso es el que proponía el mayor número de etapas, hecho que tendría su aspecto negativo en los costes de inversión que se requerirían para instaurar un sistema análogo a nivel industrial.

Por último se realizó un estudio más detallado de este sistema óptimo para verificar el proceso de separación. Uno de los parámetros más importantes obtenidos fue la clasificación de lignosulfonatos en las distintas corrientes de rechazo. El rechazo principal (el de 15 kDa) contenía la mayor cantidad de lignosulfonatos, pero tenía los inconvenientes de ser la corriente con mayor índice de polidispersidad y menor cantidad de grupos hidroxilos pertenecientes a estructuras fenólicas por unidad de lignosulfonatos, o lo que es lo mismo, menor cantidad de grupos reaccionantes por cada lignosulfonato. Sin embargo, el resto de corrientes de rechazo, a pesar de contener menor concentración de lignosulfonatos éstos tenían un mayor porcentaje de grupos hidroxilo por unidad de lignosulfonato y menor índice de polidispersidad, es decir, estos lignosulfonatos tenían menor tamaño molecular, un rango de tamaños pequeño y mayor proporción de grupos reaccionantes. Por lo tanto, a pesar de ser corrientes con menor concentración en lignosulfonatos éstos son los que presentan mejores propiedades para ser transformados en productos de valorización como resinas fenólicas, vanilina, etc.

No obstante, el trabajo realizado plantea la posibilidad de diferentes puntos de investigación futura.

El objetivo del presente estudio ha sido alcanzar un conocimiento general del proceso, reduciendo la complejidad del mismo al mantener constante ciertas variables del proceso (temperatura, presión transmembrana, caudal de alimentación, etc.). Por ello se plantea la posibilidad de realizar un estudio acerca de la influencia de otras variables importantes en el proceso.

A partir de este estudio podría llevarse a cabo un modelado que permita conocer en un mayor grado el comportamiento cinético de este proceso. Con ello podrían seleccionarse las mejores condiciones de operación para llevar a cabo esta técnica.

En última instancia, se plantea la posibilidad de un estudio económico que contemplase el coste de instauración de este proceso en la planta de Sniace S.A., empresa para la que se ha desarrollado el trabajo, generando un mayor conocimiento sobre la viabilidad de implantación de este tratamiento.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adler, E. **1977**. Lignin chemistry: past, present and future. *Wood Science Technology*. Vol 11. Pp: 169-218.
- Alonso Rubio, M. V. **2002**. *Formulación y curado de resinas fenólicas fenol-formaldehído tipo "resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*. Tesis Doctoral. Dir: Rodríguez Somolinos, F.; Oliet Palá, M. Universidad Complutense de Madrid. ISBN: 84-669-1813-2.
- Annergren G. E. **1996**. *Pulp bleaching. Principles and practice*. Capítulo VII-3: Strength properties and characteristics of bleached chemical and (chemi)mechanical pulps. Ed. C. W. Dence y D. W. Reeve. Tappi press, pp: 717-748.
- Areskogh, D. **2011**. Structural Modifications of Lignosulphonates. Ph. D. Thesis. ISBN: 978-91-7415-923-3. Royal Institute of Technology (Sweden).
- Bhattacharya, P. K.; Todi, R. K.; Tiwari, M.; Bhattacharjee, C.; Bhattacharjee, S.; Datta, S. **2005**. Studies on ultrafiltration of spent sulfite liquor using various membranes for the recovery of lignosulphonates. *Desalination*. Vol: 174. Pp: 287-297.
- Cheryan, M. **1998**. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. USA. CRC Press. ISBN: 1-56676-598-6.
- Christopher, L. **2013**. *Integrated forest biorefineries: Challenges and opportunities*. Ed. RSC Green Chemistry. No. 18. ISBN: 978-1-84973-321-2. ISSN: 1757-7039. Croydon (UK).
- Colyar, K. R.; Pellegrino, J.; Kadam, K. **2008**. Fractionation of Pre-Hydrolysis Products from Lignocellulosic Biomass by an Ultrafiltration Ceramic Tubular Membrane. *Separation Science and Technology*. Vol: 43. Pp: 447-476.
- Converti, A.; Domínguez, J. M.; Perego, P.; Silva, S. S.; Zilli, M. **2000**. Wood hydrolysis and hydrolyzate detoxification for subsequent xilitol production. *Chemical Engineering & Technology*. Vol: 23. Pp: 1013-1020.
- Cramer, S. M.; Holstein, M. A. **2011**. Downstream bioprocessing: recent advances and future promise. *Current Opinion in Chemical Engineering*. Vol: 1. Pp: 27-37.
- Cruz, J. M.; Domínguez, J. M.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. **1999**. Solvent extraction of hemicellulosic wood hydrolysates: a procedure useful for obtaining both detoxified fermentation media and polyphenols with antioxidant activity. *Food Chemistry*. Vol: 67. Pp: 147-153.
- Cruz, J. M.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. **2005**. Anti-oxidant activity of isolates from acid hydrolysates of *Eucalyptus globulus* wood. *Food Chemistry*. Vol: 90. Pp: 503-511.
- Dashtban, M.; Gilbert, A.; Fatehi, P. **2014**. Separation of lignocelluloses from spent liquor of NSSC pulping process via adsorption. *Journal of Environmental Management*. Vol: 136. Pp: 62-67.

- Duval, A.; Molina-Boisseau, S.; Chirat, C. **2013**. Comparison of Kraft lignin and lignosulfonates additions to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*. Vol: 49. Pp: 66-74.
- Egüés, I.; Eceiza, A.; Labidi, J. **2013**. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. *Industrial Crops and Products*. Vol: 47. Pp: 331-338.
- El-Mansouri, N. E.; Salvadó, J. **2006**. Structural characterization of technical lignin or the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*. Vol: 24. Pp: 8-16.
- Fatehi, P. **2013**. Recent Advancements in Various Steps of Ethanol, Butanol, and Isobutanol Productions from Woddy Materials. *Biotechnology Progress*, Vol: 29. N° 2. Pp: 297-310.
- Fernandes, D. L. A.; Silva, C. M.; Xavier, A. M. R. B.; Evtuguin, D. V. **2012**. Fractionation of sulphite spent liquor for biochemical processing using ion exchange resins. *Journal of Biotechnology*. Vol: 162. Pp: 415-421.
- Fernández-Rodríguez, J. **2013**. *Biorrefinería Forestal Integrada a partir del Proceso al Sulfito Ácido. Modelado de la Degradación de Carbohidratos*. Trabajo Fin de Carrera. Dir: Coz, A.; Rueda, C. Universidad de Cantabria.
- García Hortal, J. A. **2007**. *Fibras Papeleras*. Ediciones UPC. Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa (Spain).
- García Núñez, A. **2013**. *Study of Processes for Comprehensive Uses of the Lignocellulosic Biomass*. Tesis Doctoral. Dir: Labidi, J.; González-Alriols, M. Universidad del País Vasco.
- González-Muñoz, M. J.; Parajó, J. C. **2010**. Diafiltration of Eucalyptus wood autohydrolysis liquors: Mathematical modeling. *Journal of Membrane Science*. Vol: 346. Pp: 98-104.
- Gordobil, O.; Egüés I.; Llano-Ponte R.; Labidi, J. **2014**. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*. Article in press.
- Jönsson, A. S.; Trägårdh, G. **1990**. Ultrafiltration Applications. *Desalination*. Vol: 77. Pp: 135-179.
- Kadla, J. F.; Kubo, S.; Venditti, R. A.; Gilbert, R. D.; Compere, A. L.; Griffith, W. **2002**. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*. Vol: 40. Pp: 2913-2920.
- Krawczyk, H. **2013**. *Separation of Biomass Components by Membrane Filtration: Process Development for Hemicellulose Recovery*. Ph. D. Thesis. Dir: Jönsson, A. S.; Wallberg, O. ISBN: 978-91-7422-329-3. Lund University (Sweden).
- Laurichesse, S.; Avérous L. **2014**. Chemical modifications of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. Vol: 39. I: 7. Pp: 1266-1290.

- Lennholm, H. y Henriksson, G. **2007**. Chapter 4. Cellulose. In Fiber and Polymer Technology, K. I. I. (ed), Ljungberg Textbook Pulp and Paper Chemistry and Technology Book 1. *Wood Chemistry and Technology*.
- Llano, T.; Rueda, C.; Quijorna, N.; Blanco, A.; Coz, A. **2012**. Study of the delignification of hardwood chips in a pulping process for sugar production. *Journal of Biotechnology*. Vol: 162. Pp: 422-429.
- Lo, C. **1970**. *Low-Molecular Weight Lignosulfonates from Spent Sulfite Liquor; Isolation, Purification and Identification*. Ph. D. Thesis. Oregon State University (USA).
- Lora, J. **2008**. Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. En: Belgacem, M. N. y Gandini, A. (Ed.) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. UK: Elsevier. Pp: 225-242.
- Marqués Silva, G., **2010**. *Valorización de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas*. Tesis Doctoral. Dir: Del Río Andrade, J. C.; Gutiérrez Suárez, Ana.; Guiraúm Pérez, A. Universidad de Sevilla.
- Misra, S.; Gupta, P.; Raghuwanshi, S.; Dutt, K.; Saxena, R. K. **2011**. Comparative study on different strategies involved for xylitol purification from culture media fermented by *Candida tropicalis*. *Separation and Purification Technology*. Vol: 78. Pp: 266-273.
- Moure, A.; Pazos, M.; Medina, I.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. **2007**. Antioxidant activity of extracts produced by solvent extraction of almond shells acid hydrolysates. *Food Chemistry*. Vol: 101. Pp: 193-201.
- Mulder, M. **1991**. *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands. Kluwer Academic Publishers. ISBN: 0-7923-4248-8.
- Mussato, S. I.; Roberto, I. C. **2004**. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. *Bioresource Technology*. Vol: 93. Pp: 1-10.
- Naranjo, J. M.; Posada, J. A.; Higueta, J. C.; Cardona, C. A. **2013**. Valorization of glycerol through the production of biopolymers: The PHB case using *Bacillus megaterium*. *Bioresource Technology*. Vol: 133. Pp: 38-44.
- Noble, R. D.; Stern, S. A. **1995**. *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*. USA. Ed: Elsevier. ISBN: 0 444 81633 X.
- Nordin, A. K.; Jönsson, A. S. **2010**. Influence of module configuration on total economics during ultrafiltration at high concentration. *Chemical Engineering Research and Design*. Vol: 88. Pp: 1555-2562.
- Purwady, R.; Niklasson, C.; Taherzadeh, M. J. **2004**. Kinetic study of detoxification of dilute-acid hydrolyzates by $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Journal of Biotechnology*. Vol: 114. Pp: 187-198.
- Ramaswamy, S.; Huang, H.; Ramarao, B. V. **2013**. *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*. Ed. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470977965.

- Reknes, K. **2013**. Quality Lignosulfonate for Concrete. *The Masterbuilder*. Pp: 84-90.
- Restolho, J. A.; Prates, A.; De Pinho, A. M.; Afonso, M. D. **2009**. Sugars and lignosulphonates recovery from eucalyptus spent sulphite liquor by membrane process. *Biomass and Bioenergy*. Vol: 33. Pp: 1558-1566.
- Romero, J. F. **2010**. *Control Avanzado en Procesos Industriales de Microfiltración y Ultrafiltración tangencial*. Trabajo Máster. Dir: Diez Ruano, J. L. Universidad Politécnica de Valencia.
- Rueda, C., López-Álvarez, J., Llano, T., Quijorna, N., Blanco, A., Viguri, J.R., Coz, A., **2011**. Physico-chemical characterisation of a spent sulfite liquor oriented to its valorisation options. In: *16TH ISWFPC International Symposium on Wood Fiber and Pulping Chemistry*.
- Rueda, C.; Fernández-Rodríguez, J.; Ruiz, G.; Llano, T.; Coz, A. **2014**. Monosaccharide production in an acid sulfite process: Kinetic modeling. *Carbohydrate Polymers*. Article in press.
- Sixta H. **2006**. *Handbook of pulp*. Vol.1. WILEY-VCH.
- Sjöström E. **1993**. *Wood chemistry. Fundamentals and applications*. Academic Press, San Diego.
- Sulaymon, A. M.; Ahmed, K. W. **2008**. Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environmental Science & Technology*. Vol. 42. Pp: 392-397.
- Sunna, A.; Antranikian, G. **1997**. Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. *Critical Reviews in Biotechnology*. Vol: 17. Pp: 39-67.
- TAPPI. **1993**. *TAPPI standard test methods*. Fibrous materials and pulp testing T1-200 series by Michael Kowns. Georgia, US.
- TAPPI. **2007**. *Tappi standards*. Test methods of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta.
- Toledano, A.; García, A.; Mondragón, I.; Labidi, J. **2010**. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*. Vol: 71. Pp: 38-43.
- Toledano, A. **2012**. *Lignin extraction, purification and depolymerization study*. Tesis Doctoral. Dir: Labidi, J.; Serrano, L. Universidad del País Vasco.
- Toledo, C.; Kuznesof, P. M. **2008**. Calcium Lignosulfonate. *69th JECFA*. Pp: 40-65.
- Wallberg, O.; Jönsson, A. S.; Wimmerstedt, R. **2003a**. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. *Desalination*. Vol: 154. Pp: 187-199.
- Wallberg, O.; Jönsson, A. S.; Wimmerstedt, R. **2003b**. Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. *Desalination*. Vol: 156. Pp: 145-153.
- Wallberg, O.; Jönsson, A. S. **2003c**. Influence of the membrane cut-off during ultrafiltration of kraft black liquor with ceramic membranes. *Institution of Chemical Engineers*. Vol: 81, Part A. Pp: 1379-1384.

- Watanabe, T. **2003**. *Analysis of native bonds between lignin and carbohydrate by specific chemical reactions*. Springer-Verlag, B. H. (ed), Timell, T.E. (Ed.). Springer series in wood science, Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues. pp. 91-130.
- Weis, A.; Bird, M. R.; Nyström, M. **2003**. The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles. *Journal of Membrane Science*. Vol: 216. Pp: 67-79.
- Zakzeski, J.; Jongerijs, A. L.; Bruijninx, P. C.; Weckhuysen, B. M. **2010**. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*. Vol: 110 (6). Pp: 3552-3599.