

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**MASTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA
ALIMENTARIA**

**“Separación por membranas de
componentes orgánicos de corrientes
residuales lignocelulósicas”**

TRABAJO FIN DE MASTER

POR

SHEILA PARGA ABUÍN

JUNIO, 2019



Agradecimientos

A mis tutores, Paula Oulego y Mario Díaz, por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto.

A Daniel Núñez, por la ayuda prestada en todo momento.

A mis compañeros de laboratorio y de máster, por su ayuda desinteresada.

A mi familia. Papá, mamá, gracias por ayudarme a cumplir mis metas.

A Nerea, por ser tan especial en mi vida.

A Maru, por hacerme sonreír también en los días grises.

A mis “Agapornis”, por hacer que este año sea inolvidable.

Á miña pequeniña, por o seu amor incondicional.

Grazas por tanto, familia.

Índice

Pág.

Resumen	6
Abstract	7
Lista de figuras	8
Lista de tablas	11
1 Introducción	12
2 Consideraciones teóricas	16
2.1 Ultrafiltración	16
2.2 Licor negro	20
2.3 Lodos	22
3 Metodología	27
3.1 Licor negro: características y tipos	27
3.2 Lodos activados	30
3.2.1 Oxidación húmeda (OH) e hidrólisis térmica (HT)	31
3.2.2 Caracterización de los lodos tratados hidrotérmicamente	32
3.3 Experimentos de filtración	32
3.4 Limpieza de la membrana	37
3.5 Métodos analíticos	38
3.5.1 pH	38
3.5.2 Color	38
3.5.3 Demanda química de oxígeno (DQO)	38
3.5.4 Carbono orgánico total (TOC)	39
3.5.5 Ácidos orgánicos	39
3.5.6 Carbohidratos	39
3.5.7 Proteínas y ácidos húmicos	40
4 Resultados y discusión	41

4.1 Licor negro	41
4.1.1 Experimentos de ultrafiltración	41
4.1.2 Modelos de ensuciamiento	43
4.1.3 Análisis de parámetros físico.químicos: color, DQO y TOC	46
4.1.4 Análisis de moléculas de interés: ácidos orgánicos	49
4.2 Lodos	54
4.2.1 Experimentos de ultrafiltración	54
4.2.2 Modelos de ensuciamiento	57
4.2.3 Análisis de parámetros físico.químicos: color, DQO y TOC	58
4.2.4 Análisis de moléculas de interés: carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos	60
5 Conclusiones	66
6 Símbolos	68
7 Bibliografía	69

Resumen

Cada vez más se busca una gestión de residuos responsable y la implantación de un modelo de economía circular. Actualmente, residuos con elevado contenido orgánico como son el licor negro de la industria papelera y los lodos de depuradora son tratados por métodos que generan otros contaminantes. Así, la combustión del licor libera gases tóxicos y produce residuos sólidos y, por otro lado, el uso de lodos que contengan metales pesados como fertilizantes puede dar lugar a la contaminación de los suelos. Es por ello que en el presente trabajo se busca un método de tratamiento alternativo consistente en la ultrafiltración de estos residuos con el fin de obtener moléculas orgánicas de interés tanto para la industria alimentaria como la química o farmacéutica. En concreto, se busca el aprovechamiento de ácidos orgánicos procedentes de licor negro crudo, deslignificado y lignificado, y de proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos en el caso de los lodos tratados hidrotérmicamente, bien mediante oxidación húmeda o hidrólisis térmica.

Con relación al licor negro, se ha comprobado que en el caso de ciertos ácidos (acético, fórmico, pirúvico, láctico y maleico) ocurre el efecto Donnan, por lo que se obtiene una corriente de permeado rica en ácidos orgánicos. También se observa un factor estérico para el caso del ácido maleico en la filtración de licor negro crudo, por el que se impide el paso de este a través de la membrana.

En cuanto a los lodos, la retención de carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos ha resultado más elevada para el lodo tratado mediante hidrólisis térmica.

Además del aprovechamiento de biomoléculas, también se ha conseguido una disminución de la carga contaminante de los residuos tratados, en términos de DQO y TOC, y del color.

Abstract

Today, responsible waste management is more keenly sought than ever before, as well as the implementation of the circular economy model. Some residues containing a high organic fraction, such as black liquor from paper industry and sludge from sewage treatment plants, are currently treated by methods which generate other pollutants. Thus, combustion releases noxious gases and also yields a solid waste, while soil contamination can occur when reusing heavy metal bearing sludge as fertilizer.

Therefore, this work aims at the development of an alternative treatment method through ultrafiltration for the aforementioned in order to obtain interesting organic molecules for food industry, chemical and pharmaceutical industry. Namely, it is pursued the use of organic acids from black liquor (crude, delignified and lignified), and proteins, humic acids and carbohydrates from sludge treated hydrothermally, either wet oxidation or thermal hydrolysis.

It has been proven Donnan effect on some acids present in black liquor (acetic, formic, pyruvic, lactic and maleic), which accounts for the formation of a permeate stream concentrated in organic acids. For the latter, a steric effect has also been observed in maleic acid when crude black liquor was filtrated. It means that the acid cannot pass through the membrane.

The retention of carbohydrates, proteins and humic acids was higher for the sludge treated by thermal hydrolysis than for that treated by wet oxidation.

Besides the use of biomolecules, it must be taken into account that a reduction in the pollution load of the treated wastes in terms of, COD and TOC and color was also accomplished

Lista de figuras	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de filtración con membranas.....	16
Figura 2. Membranas tubulares individuales.....	16
Figura 3. Tipos de filtración con membranas que utilizan la presión como fuerza impulsora.....	17
Figura 4. Mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas.....	18
Figura 5. Esquema del proceso de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR).....	23
Figura 6. Evolución con el tiempo/temperatura de algunos compuestos de los lodos durante la hidrólisis térmica (Suárez-Iglesias et al., 2017).....	25
Figura 7. Licor negro.....	27
Figura 8. Montaje para el proceso de deslignificado del licor negro.....	29
Figura 9. Reactor PARR empleado para la OH y HT de lodos.....	31
Figura 10. Esquema de la filtración en reciclo total.....	33
Figura 11. Montaje experimental de una filtración en reciclo total.....	34
Figura 12. Esquema de la filtración en concentración.....	36
Figura 13. Flujo normalizado obtenido en la ultrafiltración de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.....	41
Figura 14. Resistencia (m^{-1}) obtenida en la ultrafiltración de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.....	42
Figura 15. Flujo (◆) y resistencia (■) de la ultrafiltración de licor negro deslignificado en concentración.....	43
Figura 16. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración de licor negro deslignificado (A), crudo (B) y lignificado (C) en reciclo total: bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (◆).....	44
Figura 17. Modelos de ensuciamiento para la filtración de licor negro deslignificado en modo VCR (factor de concentración): bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno	

de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (◆).....	45
Figura 18. Retención de color en las ultrafiltraciones de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.....	46
Figura 19. Retención de DQO en las ultrafiltraciones de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.....	47
Figura 20. Retención de TOC en las filtraciones de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.....	48
Figura 21. Retención de color (▲), DQO (◆) y TOC (■) en la ultrafiltración de licor negro deslignificado en VCR.....	49
Figura 22. Retención del ácido oxálico en la ultrafiltración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) y retención de ácido málico en la filtración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) ambas en reciclo total.....	50
Figura 23. Retención de ácido acético en la ultrafiltración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) y retención de ácido fórmico en la filtración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) ambas en reciclo total.....	51
Figura 24. Retención de ácido láctico en la ultrafiltración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) y retención de ácido propiónico en la filtración de licor negro crudo (→), deslignificado (→) y lignificado (→) ambas en reciclo total.....	52
Figura 25. Retención del ácido maleico en la ultrafiltración de licor negro crudo (→) y lignificado (→) y retención de ácido pirúvico en la filtración de licor negro crudo (→) y lignificado (→) ambas reciclo total.....	53
Figura 26. Retención de ácidos orgánicos: oxálico (→), málico (→), láctico (→), fórmico (→), acético (→) y propiónico (→) en la ultrafiltración de licor negro deslignificado en VCR.....	54
Figura 27. Flujo normalizado (J/J_0) de la ultrafiltración de lodo OH (◆) y lodo HT (■) en reciclo total.....	55

Figura 28. Resistencia (m^{-1}) en los experimentos de ultrafiltración de lodo OH (◆) y lodo HT (■) en reciclo total.....	55
Figura 29. Flujo (◆) y resistencia (■) en la ultrafiltración del lodo OH en concentración.....	56
Figura 30. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración en lodo OH (A) y en lodo HT (B): bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (◆).....	57
Figura 31. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración de lodo OH en concentración: bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (◆).....	58
Figura 32. Retención de color del lodo OH (◆) y el lodo HT (■) en reciclo total.....	59
Figura 33. Retención de DQO del lodo OH (—◆—) y HT (—◆—) y retención de TOC del lodo OH (—◆—) y HT (—◆—) en reciclo total.....	59
Figura 34. Retención de color (▲) DQO (◆) y TOC (■) en el experimento de ultrafiltración del lodo OH en concentración.....	60
Figura 35. Retención de carbohidratos en las ultrafiltraciones de lodo OH (◆) y HT (■) en reciclo total.....	61
Figura 36. Retención de proteínas del lodo OH (—◆—) y HT (—◆—) y retención de ácidos húmicos del lodo OH (—◆—) y HT (—◆—) en reciclo total.....	62
Figura 37. Relación entre ácidos húmicos y proteínas a lo largo del tiempo en la ultrafiltración de lodo OH y HT: Permeado OH (—◆—), retenido OH (—◆—), permeado HT (—◆—) y retenido HT (—◆—).....	63
Figura 38. Retención de proteínas (◆), ácidos húmicos (■) y carbohidratos (▲) en la ultrafiltración en concentración de lodo OH.....	64
Figura 39. Relación entre ácidos húmicos y proteínas en el permeado (◆) y el retenido (■) de la ultrafiltración en concentración del lodo OH.....	64

Lista de tablas	Pág.
Tabla 1. Aplicaciones de ácidos orgánicos presentes en el licor negro.....	13
Tabla 2. Clasificación de los procesos de membrana en función de la fuerza impulsora.....	17
Tabla 3. Composición de los lodos primarios y secundarios (Gómez-Rico, 2008).....	24
Tabla 4. Características del licor negro crudo.....	28
Tabla 5. Características del licor negro deslignificado.....	29
Tabla 6. Características del licor negro lignificado.....	30
Tabla 7. Características del lodo espesado.....	30
Tabla 8. Caracterización del lodo con tratamiento de OH y HT.....	32
Tabla 9. Características de las membranas utilizadas para los experimentos de ultrafiltración.....	33
Tabla 10. Características de los experimentos de ultrafiltración en reciclo total para cada residuo.....	35
Tabla 11. Concentración (mg/L) de ácidos orgánicos en el licor negro crudo y deslignificado iniciales.....	49
Tabla 12. Concentración inicial de carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos del lodo OH y HT iniciales.....	61

1. Introducción

En la actualidad, el modelo de economía circular está cada vez más implantado, éste busca reducir tanto el consumo de recursos naturales como la generación de residuos. Así, pretende reducir el impacto causado por el ser humano en el medio ambiente mediante un modelo circular en el que los residuos de un proceso, pueden convertirse en materia prima de otro consumiendo la mínima cantidad de energía, a diferencia del antiguo modelo lineal en el que se desecha el residuo generado siendo siempre necesario disponer de materia prima nueva (Cerdá, 2016). Las claves de este modelo circular son la reducción, la reutilización y el reciclaje (Lett, 2014).

En España, gracias al impulso de la Unión Europea, se está llevando a cabo el plan denominado “España circular 2030: Estrategia española para la economía circular” con el que se pretende llegar a una economía circular y sostenible en el año 2030 (Puentes, 2018). Dos de los sectores a los que se le da mayor importancia son la agricultura y la industria, y además, una de las líneas principales de actuación de este plan es la gestión de residuos (MAPAMA, 2018). Es por ello que este trabajo se centrará en el aprovechamiento de corrientes residuales con el fin de obtener moléculas de interés.

Los residuos sometidos a estudio serán licor negro, residuo de la industria papelera, y fangos activos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales.

En cuanto al primero, es el principal residuo formado durante el proceso Kraft de fabricación de papel, en el que la pasta de celulosa es obtenida por digestión química de la madera (astillas) en medio alcalino. Es una corriente de gran complejidad y elevado pH, que contiene compuestos inorgánicos y orgánicos, dentro de los cuales destacan polisacáridos, compuestos lignocelulósicos (lignina), iones de sales solubles, y ácidos orgánicos (Schmitt, 2017; Manttari, 2015).

Cabe indicar que son muchos los ácidos orgánicos que se encuentran en el licor negro, tales como ácido oxálico, láctico y acético, entre otros, y la mayor parte tienen aplicaciones tanto en industria alimentaria como en la química o cosmética, entre otras (Amaya, 2017). Concretamente, uno de los ácidos más abundantes es el ácido láctico, el cual presenta numerosas aplicaciones en la industria alimentaria, entre las que se encuentra su uso como acidulante y conservante (Herryman, 2005). Estas aplicaciones resultan también comunes en otros ácidos presentes en su composición. En la Tabla 1,

pueden verse en más detalle otras aplicaciones de estos compuestos orgánicos (Amaya, 2017; Herryman, 2005; Alonso *et al.*, 2010).

Tabla 1. Aplicaciones de ácidos orgánicos presentes en el licor negro.

Ácido orgánico	Aplicaciones
Oxálico	Como intermediario en producción de vino y cerveza, blanqueador (papel, textil...), fijador de colorante, eliminación de óxido.
Láctico	En Industria Alimentaria (I.A.) como acidulante o conservante. También en cosmética o farmacéutica como acidulante o intermediario, y en química como precursor del PLA (ácido poliláctico).
Málico	Conservante y acidulante en I.A. Aditivo en pastas de dientes para prevención de caries.
Fórmico	Conservante alimentario (efecto antimicrobiano).
Acético	Conservante o condimento en I.A., en apicultura para el control de larvas, fabricación de celofán.
Propiónico	Conservante alimentario (efecto antimicrobiano) y para pesticidas. También en industria química y farmacéutica como intermediario.

Actualmente, el método de aprovechamiento del licor negro más utilizado es su combustión tras ser concentrado por evaporación, con el fin de obtener energía que, posteriormente, se aprovechará en la planta en forma de vapor (Teschke y Demers, 2011). Esto genera la liberación de gases tóxicos como los NO_x o el SO₂, además de CO₂ y partículas. La generación de estos contaminantes está cada vez más controlada e intenta reducirse, por lo que será necesario buscar una alternativa para el tratamiento de este residuo (Fernández, s.f.). En este sentido, su empleo para la obtención de ácidos orgánicos de interés industrial resulta de gran importancia por el valor añadido de estos compuestos.

Por otro lado, los fangos activos o lodos son corrientes residuales semisólidas generadas en plantas de tratamiento de aguas residuales, formados fundamentalmente por materia orgánica diversa y minerales (Gómez-Rico, 2008).

La materia orgánica de los lodos es rica en carbohidratos y proteínas, así como también en otras moléculas como los ácidos húmicos y grasas (Suárez-Iglesias, 2017).

El aprovechamiento de estas moléculas es interesante, por ejemplo, para el sector agroalimentario. Así, los ácidos húmicos, moléculas formadas por la descomposición de materia orgánica, influyen en la fertilidad y estabilidad del suelo, favoreciendo la absorción de nutrientes y, por lo tanto, el crecimiento de las plantas. (Ácidos húmicos, s.f.).

Por otro lado, las proteínas pueden utilizarse en la alimentación de animales, como biofertilizantes o como base para adhesivos; y los carbohidratos como sustrato para fermentaciones (García, 2016).

El tratamiento de estos fangos es muy variado, hace varias décadas se depositaban en el fondo marino, dañando el ecosistema acuático. Hoy en día es una práctica prohibida en la Unión Europea. Otro tratamiento aplicado es la incineración tras un tratamiento previo, sin embargo, está perdiendo interés debido a los problemas comentados anteriormente sobre la incineración, la generación de sólidos y gases tóxicos (Ordóñez, 2019).

El uso de los lodos como fertilizante o para hacer compost resulta atractivo, ya que permite reutilizar este residuo rico en nutrientes. Sin embargo, los lodos pueden presentar en su composición metales pesados, por lo que su empleo debe llevarse a cabo con precaución (Ordóñez, 2019). Los lodos también se pueden aprovechar para obtener biogás y convertirlos así en un combustible, sin embargo es un proceso lento que puede ser inhibido por algunos componentes del propio lodo (Suárez et al, 2017).

Por lo tanto, el aprovechamiento de estos residuos, tiene una serie de riesgos asociados, haciendo que su valorización no sea del todo adecuada o completa. Por ello, es necesario estudiar nuevas vías que permitan su utilización integral.

En el presente trabajo se busca aprovechar estos residuos de manera que se puedan obtener moléculas de interés para el ámbito alimentario e industrial. Con este fin, se emplea un equipo de ultrafiltración para la separación ácidos orgánicos de interés en el caso de licor negro, y proteínas y otras biomoléculas en el caso de los lodos.

La ultrafiltración es una tecnología de membranas, que permite la separación de moléculas de entre 2 y 100 nm, mediante la aplicación de presión entre 1 y 10 bar. Se generan dos corrientes, el retenido o concentrado, en el que se obtendrán las moléculas de tamaño mayor al umbral de corte (*cut-off*) de la membrana y el permeado o filtrado, en el que se encontrarán las moléculas que atraviesan la membrana (tamaño menor al *cut-off*) (Gutiérrez, 2018). Dicha técnica está limitada por los fenómenos de polarización y ensuciamiento que dan lugar a una reducción en el flujo de permeado.

El aprovechamiento de moléculas, tanto en el caso de licor negro como de los lodos, permite la aplicación del modelo de economía circular donde las moléculas procedentes de residuos se utilizan en nuevos productos.

Por todo lo comentado anteriormente, el objetivo de este trabajo es:

- La separación de moléculas de interés mediante el empleo de la tecnología de membranas, concretamente, la ultrafiltración.
 - En el caso de licor negro se estudiará la recuperación de ácidos orgánicos.
 - En el caso de lodos se estudiará la recuperación de biomoléculas, tales como proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos.
- Estudiar el efecto que tiene la atmósfera empleada en el tratamiento hidrotérmico en la recuperación de biomoléculas de interés.
- Modelización del mecanismo de ensuciamiento de la membrana para la ultrafiltración tanto de licor negro como de lodos.

2. Consideraciones teóricas

2.1. Ultrafiltración

El método de separación con membranas es comúnmente utilizado en el procesamiento a escala industrial de muchos productos, entre ellos alimentos y residuos (Cui, 2010).

Las membranas son barreras selectivas a través de las cuales se hace pasar una corriente o alimentación dejando pasar a su través moléculas de unas determinadas características y reteniendo otras. Dependiendo de la dirección del flujo respecto a la membrana, la filtración puede ser en línea (*dead-end*), donde el flujo es perpendicular a la membrana y se obtiene una sola corriente filtrada, o tangencial (*cross-flow*), donde el flujo es paralelo a la superficie filtrante dando lugar a dos corrientes, la que pasa a través de la membrana, el permeado, y la que no puede atravesar la membrana, el retenido (Figura 1) (García, 2010). En este caso, se ha utilizado el segundo modo de operación, ya que presenta un menor ensuciamiento y permite la recogida de las dos corrientes generadas por separado.

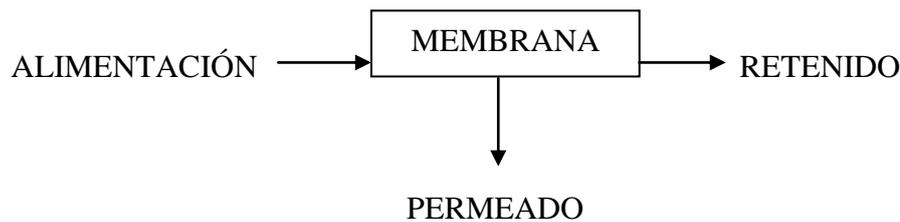


Figura 1. Esquema del proceso de filtración con membranas.

Las membranas pueden ser de muchos tipos: sólidas, líquidas, con carga, con distinta geometría y de diferentes tamaños, y cada una se utiliza en función del componente que se quiere separar, el grado de separación y la fuerza impulsora. Existen membranas planas, espirales, de fibras huecas o tubulares (Zapata, 2006). Éstas últimas se utilizan en este estudio y se muestran en la Figura 2.



Figura 2. Membranas tubulares individuales.

Los procesos con membranas pueden clasificarse en función de la fuerza impulsora responsable del transporte de las especies químicas a través de la misma. Así, se distinguen procesos controlados por la presión, concentración y potencial eléctrico (Tabla 2) (Gutiérrez, 2018).

Tabla 2. Clasificación de los procesos de membrana en función de la fuerza impulsora.

Presión	Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF), Ósmosis inversa (OI)
Concentración	Diálisis (D), Diálisis de Donan o de difusión (DD), Contactores con membranas (MC)
Potencial eléctrico	Electrodiálisis (ED), Electrolisis con membranas (EM), Membranas bipolares (BPM)

Dentro de los procesos controlados por la presión, se distinguen varios tipos en función del tamaño de las partículas o moléculas que son capaces de separar, lo que se encuentra profundamente relacionado con el tamaño de poro y la estructura de la membrana (Figura 3). A medida que los poros son más pequeños, la resistencia de la membrana a la transferencia de materia aumenta, lo que conlleva un incremento en la presión aplicada (fuerza impulsora). Este trabajo se centra en la separación mediante ultrafiltración empleando una membrana tubular de tipo cerámico.

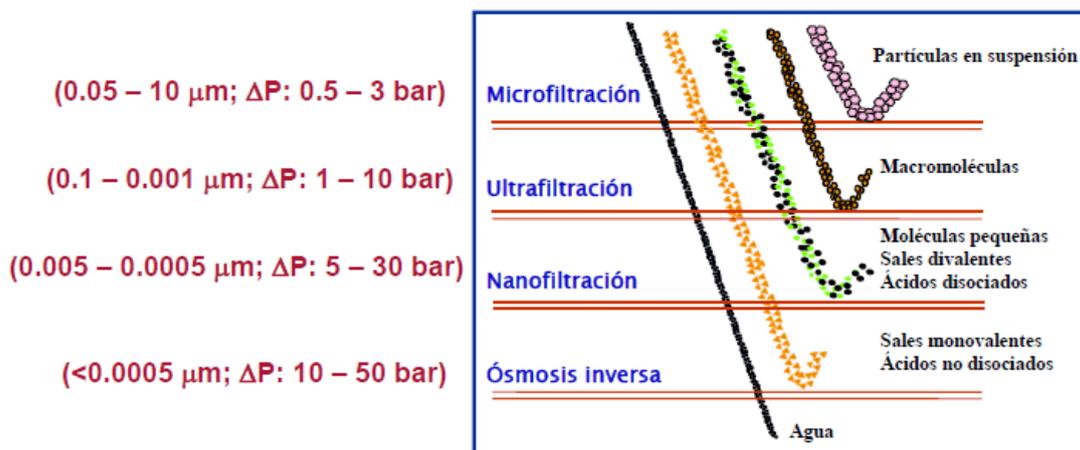


Figura 3. Tipos de filtración con membranas que utilizan la presión como fuerza impulsora.

En la ultrafiltración, como se ve en la Figura 3, se utiliza una diferencia de presión de 1-10 bar y tiene un tamaño de poro de 0,1-0,001 μm (Gutiérrez, 2018).

Durante la filtración, se produce un fenómeno de acumulación reversible de solutos sobre la superficie de la membrana denominado polarización de concentración. La concentración de soluto puede aumentar hasta alcanzar un valor límite, que depende de la naturaleza del soluto, y se corresponde con la concentración en la que el soluto precipita o bien pasa a la forma de gel, si los solutos tienen tendencia a alguno de estos fenómenos. Ello produce que las moléculas queden parcialmente inmobilizadas y que se dificulte aún más la transferencia de materia a través de la membrana. La polarización de concentración es un fenómeno inevitable; sin embargo, es posible minimizar su efecto con una buena selección de las condiciones de operación y un adecuado diseño del módulo de filtración. Para ello, se emplea el sistema de filtración tangencial, en el que el fluido circula paralelamente a la interfase, atravesada por el permeado en dirección perpendicular. Mediante este sistema se evitan los posibles depósitos, mientras que los ya existentes son arrastrados y la capa de gel se reduce.

El ensuciamiento es el conjunto de fenómenos que contribuyen a modificar las propiedades de filtración de la membrana, aumentando su resistencia hidráulica y provocando la disminución de la densidad de flujo de permeado. También se considera un proceso inevitable que se traduce en la pérdida de rendimiento de ésta. Hay cuatro tipos principales de ensuciamiento con sus respectivos modelos para predecir ante qué tipo nos encontramos (Cui, 2010):

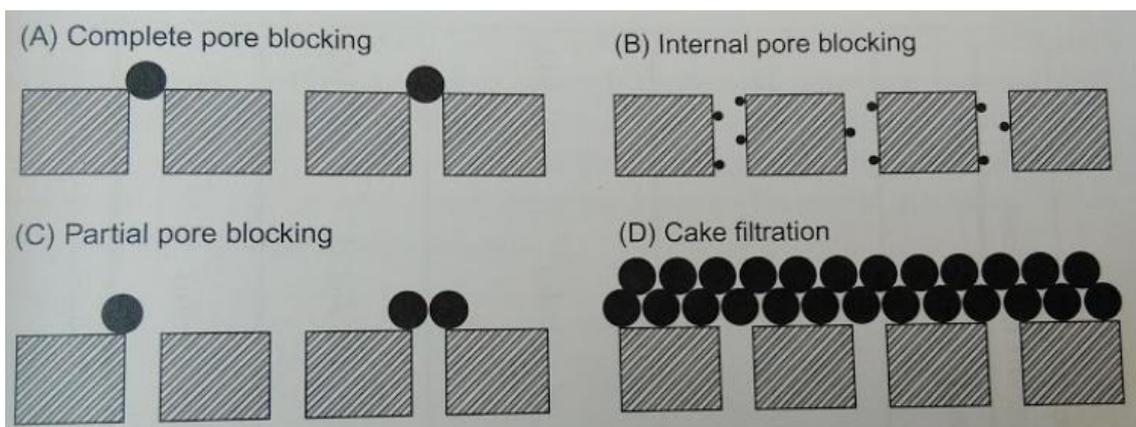


Figura 4. Mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas.

- Bloqueo completo de poro (Figura 4A; ecuación 1): Los poros están completamente bloqueados por partículas con un tamaño mayor que el del poro.

Este tipo de ensuciamiento reduce el área activa de la membrana, aunque incrementando la velocidad de flujo y la presión transmembrana se puede incrementar el flujo de permeado.

$$J = e^{(\ln(j_0) - K_a \times t)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde J es el flujo a tiempo t, J₀ es el flujo a tiempo cero, t es el tiempo y K_a es una constante.

- Bloqueo interno de poro (Figura 4B; ecuación 2): Partículas de un tamaño menor que el del poro entran en él y son depositadas ahí, por lo que se reduce el volumen del poro dando lugar a poros ciegos. Debido a esto, se incrementa la resistencia de la membrana y el bloqueo es independiente de la velocidad de flujo, es decir, al aumentar la velocidad, el flujo de permeado no aumenta.

$$J = J_0 \times \left(1 + \frac{1}{2K_s} \times J_0^{0,5} \times t\right)^{-2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde J es el flujo a tiempo t, J₀ es el flujo a tiempo cero, t es el tiempo y K_s es una constante.

- Bloqueo parcial de poro (Figura 4C; ecuación 3): Las partículas se unen al poro sin bloquearlo completamente reduciendo la parte activa de la membrana. El efecto, aunque menor, es similar al del bloqueo completo de poro.

$$J = J_0 \times (1 + K_i \times J_0 \times t)^{-1} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde J es el flujo a tiempo t, J₀ es el flujo a tiempo cero, t es el tiempo y K_i es una constante.

- Formación de torta (Figura 4D; ecuación 4): En la superficie de la membrana se forma una torta de partículas que no entran en los poros. Por lo tanto, en este caso la resistencia de la membrana también aumenta y la resistencia total será la resistencia de la membrana más la resistencia de la torta.

$$J = J_0 \times (1 + 2 \times K_c \times J_0^2 \times t)^{-0,5} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde J es el flujo a tiempo t, J₀ es el flujo a tiempo cero, t es el tiempo y K_c es una constante.

Para reducir en la medida de lo posible el ensuciamiento y, como consecuencia, el aumento de la resistencia de la membrana, se pueden optimizar las propiedades de la membrana y los parámetros de operación (Sampaio, 2016).

Aún así el ensuciamiento es inevitable, y conocer cuál es el modelo que más se ajusta permite optimizar también los métodos de limpieza de la membrana, que pueden ser muy variados, desde *back-flushing*, en el cual se invierte el flujo que atraviesa la membrana con el fin de eliminar la torta, hasta la limpieza química, tanto con tratamientos ácidos como básicos para eliminar la suciedad (Cui, 2010).

Los procesos de filtración con membranas están siendo ampliamente utilizados, ya que presentan una serie de ventajas como son: tratarse de un proceso continuo y de bajo coste, tener bajo consumo de energía y gran selectividad con escasa generación de productos no deseables. Además, es un proceso simple y el paso a gran escala es sencillo, puede combinarse con otros procesos y debido a la gran variedad de membranas disponibles, se puede ajustar adecuadamente al proceso de interés.

Sin embargo, también tiene inconvenientes como la polarización y el ensuciamiento, además, el proceso se encuentra limitado a las características del concentrado existiendo un límite de concentración para éste, por lo que se limitan las condiciones de operación. (Gutiérrez, 2018). En algunos casos, las condiciones agresivas, o la limpieza necesaria resulta en una baja vida media de las membranas. Por otro lado, en algunos procesos la selectividad o el flujo de permeado son reducidos, de forma que la operación no resulta económica.

2.2. Licor negro

El licor negro es el principal residuo formado durante el proceso Kraft, el método más extendido de fabricación de celulosa (Schmitt *et al.*, 2017).

El procedimiento comienza con la cocción en un digestor de las astillas (previamente impregnadas de vapor) y el licor blanco (hidróxido de sodio y sulfuro de sodio) con el fin de separar las fibras de celulosa de la lignina. Tras este proceso se obtiene una pasta que se somete a un proceso de lavado, dando lugar al licor negro. Seguidamente, la pasta se blanquea añadiendo productos químicos. Los químicos gastados se recuperan en una etapa posterior para que el proceso sea rentable y minimizar el impacto ambiental. Por último, se produce el papel, en caso de no producirlo en la misma planta, la pasta se seca y empaca (Sanz, 2019).

En cuanto al licor negro obtenido, contiene sustancias cuya composición depende en gran parte de la composición de la madera y las características de cocción. Éste, se concentra por evaporación hasta que el contenido de agua es menor al 40% y, posteriormente, se somete a incineración. Los componentes orgánicos se utilizan como combustible que generará vapor para posteriormente ser utilizado en la planta. La parte inorgánica no incinerada se recupera formando el licor verde, principalmente formado por Na_2S disuelto y carbonato sódico (Na_2CO_3), que se aprovechará para generar cal (Teschke y Demers, 2011).

La combustión de este residuo no se llega a completar del todo. Ello dará lugar a CO , compuestos orgánicos volátiles, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos sulfurados, además de materia particulada, CO_2 y NO_x , gases tóxicos que contribuyen al efecto invernadero, además de la generación de olores (Fernández, s.f.). Esto, junto con los vertidos de aguas residuales que contienen sustancias orgánicas y metales, puede generar problemas medioambientales, por lo que es necesario tomar medidas para reducir estos peligros (Pola, 2016).

El licor negro es un líquido alcalino en el que dos tercios de la materia sólida son componentes orgánicos y el resto son sales inorgánicas enlazadas a componentes orgánicos (Fernández, s.f.). Tiene un pH superior a 11 y una carga orgánica (DQO) superior a 70 g/L (Pola, 2016)

El compuesto predominante de este residuo es la lignina (Schmitt *et al.*, 2017), un biopolímero que, junto con la celulosa y hemicelulosa, forma la pared celular de las plantas. La estructura de este compuesto no está totalmente definida debido a que está formada por unidades de fenilpropanoides, llamadas monolignoles, las cuales no suelen repetirse de forma regular, por lo que su estructura y composición varía dependiendo de su origen o método de extracción (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

La lignina es resistente a la hidrólisis ácida, debido a esto se puede recuperar por precipitación a un pH por debajo de tres. Sin embargo, actualmente, la práctica más común sigue siendo su combustión junto con el licor negro (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

Otras moléculas presentes en el licor negro y con interés a nivel industrial son los ácidos orgánicos. Estas moléculas se caracterizan por poseer en su estructura al menos un grupo carboxilo (COOH), por lo que también se llaman ácidos carboxílicos. Son ácidos

débiles con valores de pKa entre 4 y 5. Son sustancias polares que pueden formar puentes de hidrógeno entre ellos o con las moléculas de alrededor (Netto, 2011) (Cornejo, 2017). Sus sales son sólidos cristalinos no volátiles constituidos por iones unidos por fuerzas electroestáticas, las cuales se pueden romper solo al superar los 300-400°C de temperatura.

Además, estos compuestos son acidulantes y amortiguadores del pH, dos capacidades muy explotadas en su aplicación en alimentación. Un pH bajo, además de favorecer ciertos procesos de fabricación, permite que la esterilización sea menos agresiva y en algunos casos, también permite potenciar el sabor. Otra característica importante es que pueden usarse como agentes quelantes de iones metálicos, ya que éstos son catalizadores de reacciones que dañan los alimentos, como el enranciamiento o pérdida de nutrientes (Pola, 2016).

Por todo ello, los ácidos orgánicos tienen numerosas aplicaciones en industria alimentaria como conservantes, acidulantes, potenciadores del sabor o incluso como condimento (Netto, 2011; Herryman, 2005)). Además, también pueden utilizarse como complemento nutricional, ya que estos ácidos se producen de manera natural en el organismo y su déficit puede provocar problemas (Pola, 2016). Cabe destacar que estos compuestos no sólo se utilizan en alimentación humana, ya que también se han visto beneficios en el empleo de los ácidos orgánicos para piensos para alimentación animal, como son la conservación o mejoras nutricionales derivadas de una mejor digestibilidad, además de su empleo como higienizantes del agua de los bebederos evitando que se forme una película biológica (Ácidos orgánicos en..., 2015).

Asimismo, también se utilizan en otras industrias, tales como la química, bien como fijadores de colorante, para eliminar el óxido o como precursores en la fabricación de celofán. En la industria farmacéutica, se utilizan como precursores (Amaya, 2017), como componentes en cosmética o incluso como componentes en pastas de dientes (Martí, 2014).

2.3. Lodos

El lodo o fango activo es una corriente residual procedente de las depuradoras de tratamiento de aguas residuales. En estas plantas ocurren múltiples procesos con el fin de depurar el agua y que los vertidos sean lo menos contaminantes posible. La Figura 4 muestra un esquema sencillo de los procesos que ocurren en una estación depuradora de

aguas residuales (EDAR). Así, se diferencia entre la línea de agua y la línea de lodos. La línea de agua está muy bien definida, con un pretratamiento y tratamientos físico-químicos donde el objetivo es eliminar los sólidos de mayor tamaño. Seguidamente, se realiza una decantación primaria con el objetivo de sedimentar los sólidos suspendidos presentes en el agua residual. El sedimento que se obtiene en esta etapa es el que denominamos lodos primarios. Después de la decantación primaria se hace un tratamiento biológico por fangos activos con el fin de eliminar la materia orgánica biodegradable. Después de este proceso se hace una decantación secundaria para recoger los sólidos biológicos que se han añadido en la etapa anterior. El sedimento obtenido es lo que se conoce como lodos secundarios. A continuación, la línea de agua sigue un tratamiento terciario (Gutiérrez, 2019).

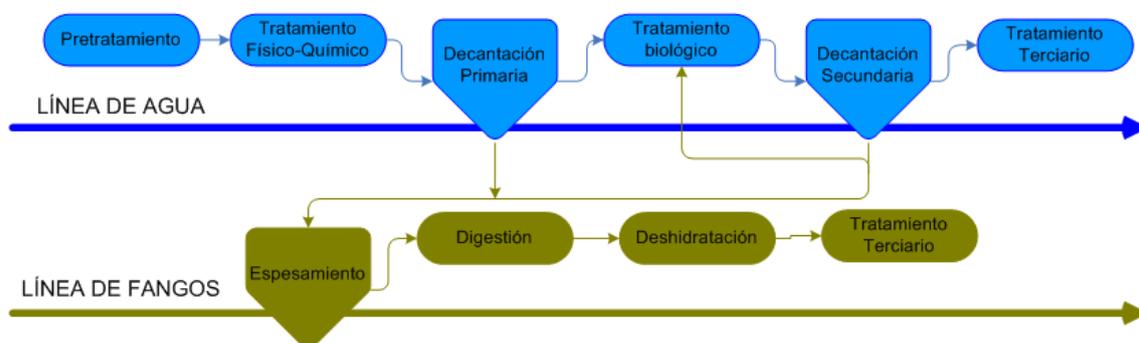


Figura 5. Esquema del proceso de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR).

En ocasiones, los lodos primarios y secundarios se mezclan para su posterior tratamiento, los que se conoce como lodos mixtos. Estos fangos tienen una línea especial de tratamiento donde los procesos más importantes son: i) el espesamiento, donde se concentran los sólidos presentes en el fango para reducir su volumen y se obtiene un líquido viscoso; ii) la digestión, con el fin de eliminar parte de la materia orgánica y iii) la deshidratación, para eliminar la mayor parte de agua presente (Ordoñez, 2019).

En cuanto a la composición de los fangos, puede ser muy variada. En la Tabla 3, se muestra la diferencia en composición entre lodos primarios y secundarios.

Tabla 3. Composición de los lodos primarios y secundarios (Gómez-Rico, 2008).

CARACTERÍSTICA	LODOS PRIMARIOS	LODOS SECUNDARIOS
SS ¹ (g hab ⁻¹ d ⁻¹)	30-36	18-29
Contenido en agua (%)	92-96	97.5-98
SSV ² (% SS)	70-80	80-90
Grasas (% SS)	12-16	3-5
Proteínas (% SS)	4-14	20-30
Carbohidratos (% SS)	8-10	6-8
pH	5.5-6.5	6.5-7.5
Fósforo (% SS)	0.5-1.5	1.5-2.5
Nitrógeno (% SS)	2-5	1-6
Bacterias patógenas (Nº/100 mL)	10 ³ -10 ⁵	100-1000
Organismos parásitos (Nº/100 mL)	8-12	1-3
Metales pesados (Zn, Pb, Cu) (% SS)	0.2-2	0.2-2

¹ Sólidos en suspensión

² Sólidos en suspensión volátiles

Los lodos secundarios tienen en su composición una mayor cantidad de proteínas, así como menos sólidos en suspensión. También están presentes carbohidratos y grasas, aunque en menor cantidad. El pH de los lodos secundarios se puede considerar neutro y además, contienen nitrógeno y fósforo que pueden ser aprovechados como nutrientes por las plantas. Ambos poseen en su composición metales pesados y patógenos. Y debido a las dificultades que esto puede suponer, en numerosas ocasiones, su aprovechamiento como fertilizante es difícil.

Uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de biomoléculas de interés a partir de este residuo. Debido a que los fangos contienen un 61% de proteínas y un 11% de carbohidratos (Urrea *et al.*, 2017), la recuperación de estas biomoléculas es interesante. Además, también se estudia la posibilidad de recuperar ácidos húmicos dado su interés agronómico.

Las proteínas pueden emplearse en piensos para alimentación animal, como base para adhesivos o biofertilizantes; los ácidos húmicos como fertilizantes y biosufractantes y los carbohidratos como sustrato para fermentaciones (García, 2016).

Sin embargo, para optimizar la recuperación de estas moléculas mediante filtración es necesario realizar previamente un tratamiento hidrotérmico de las células presentes en el

fango. Existen dos posibilidades para dicho tratamiento: oxidación húmeda e hidrólisis térmica.

La primera se lleva a cabo a elevada temperatura y presión con un flujo de oxígeno puro o aire como agente oxidante. La elevada temperatura favorece la solubilización del lodo y la elevada presión la solubilidad del oxígeno evitando la transferencia de contaminantes al aire (Urrea *et al.*, 2016). La segunda también ocurre a elevadas temperaturas y presiones, pero esta vez bajo una atmósfera inerte, por ejemplo, de nitrógeno. Ambas permiten la rotura de la estructura del flóculo mediante la solubilización y degradación de sustancias poliméricas extracelulares y la lisis celular (Urrea *et al.*, 2017).

En la hidrólisis se obtiene tanto materia particulada como soluble y, dependiendo del tiempo de operación y de la temperatura a la cual ocurre se pueden obtener diferentes moléculas (Figura 6) (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

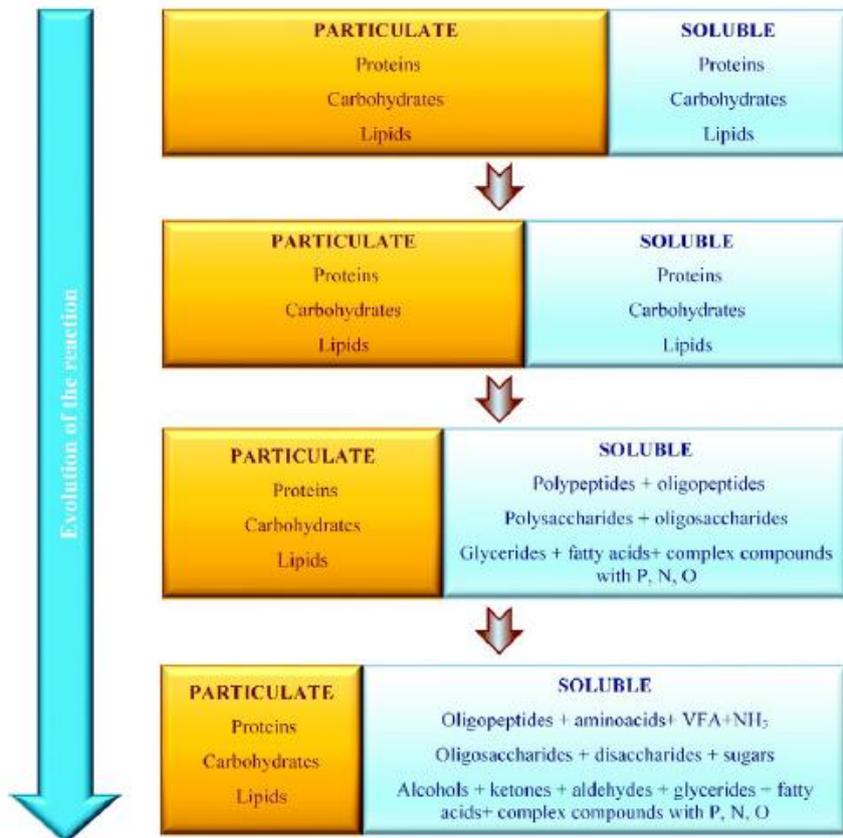


Figura 6. Evolución con el tiempo/temperatura de algunos compuestos de los lodos durante la hidrólisis térmica (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

El estudio del tratamiento de lodos hidrotérmicamente, tanto por oxidación húmeda como por hidrólisis térmica, es cada vez mayor, y se cree que en un futuro habrá cada vez más líneas de investigación, tanto para aprovechar la parte soluble, como el sólido o incluso el gas que se obtiene tras estos tratamientos (Suárez-Iglesias *et al.*, 2017).

3. Metodología

Para cumplir los objetivos del presente trabajo se han utilizado los materiales y seguido los métodos que a continuación se describen.

3.1. Licor negro: características y tipos

En este trabajo, se han utilizado 3 tipos de licor negro procedentes del proceso Kraft:

- Licor negro crudo: se trata del licor negro tal cual se obtiene del proceso, sin aplicarle ningún tipo de pretratamiento.
- Licor negro deslignificado: consiste en el licor negro crudo al que se le ha eliminado la lignina.
- Licor negro lignificado: consiste en el licor negro crudo al que se le ha adicionado su propia lignina.

El licor negro crudo (Figura 7) que se emplea procede de la planta de ENCE en Navia, donde se utiliza el eucalipto como materia prima. ENCE es la mayor fábrica de celulosa en Europa, con una producción 605.000 tn/año (ENCE, s.f.).



Figura 7. Licor negro.

Dicho residuo se caracteriza por tener un elevado pH y una intensa coloración, así como una elevada carga orgánica, medida como demanda química de oxígeno (DQO) y como carbono orgánico total (TOC). Además, tiene una elevada viscosidad y una densidad ligeramente superior a la del agua. Sus características se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Características del licor negro crudo.

Licor negro crudo					
Viscosidad cinemática (m²/s)	Densidad (kg/m³)	Color (NC)	pH	DQO (g O₂/L)	TOC (g C/L)
1,77 × 10 ⁻⁶	1073	203 ± 9	11,95 ± 0,01	177 ± 14	81,3 ± 0,3

Para la obtención del licor negro deslignificado, es necesario eliminar la lignina del licor crudo. Para ello, se lleva a cabo una acidificación del mismo con ácido sulfúrico al 21% hasta obtener un pH 3, lo cual producirá la precipitación de la lignina. Dicha acidificación se realiza gota a gota y con una agitación de 500 rpm (Figura 8). La separación de la lignina del licor se lleva a cabo por centrifugación a 10.000 rpm durante 30 min. El sobrenadante obtenido es el licor deslignificado, que será filtrado y se devolverá a su pH original (11,95) mediante la adición de sosa 5M. El residuo sólido obtenido (pellet) es la lignina que será secada y pesada para conocer la cantidad de esta biomolécula que contiene el licor negro. Suponemos que todo lo que ha precipitado es lignina, siendo su contenido en el licor negro crudo del 3,3 %.



Figura 8. Montaje para el proceso de deslignificado del licor negro.

La deslignificación trae consigo una reducción muy importante del color (~94%) y de la carga orgánica (~69% para la DQO y TOC). Además este derivado posee una menor viscosidad y densidad. Las características del licor negro deslignificado se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características del licor negro deslignificado.

Licor negro deslignificado					
Viscosidad cinemática (m²/s)	Densidad (kg/m³)	Color (NC)	pH	DQO (g O₂/L)	TOC (g C/L)
6,38 × 10 ⁻⁷	1067,8	12 ± 3	11,95 ± 0,01	55 ± 4	25,6 ± 0,1

El licor negro lignificado se obtiene adicionando al licor negro crudo el doble de lignina que contiene inicialmente, es decir, un 3,3% más. Dicha adición da lugar a un aumento de la coloración y de la carga orgánica como TOC en torno al 40% del valor inicial

presente en el licor negro. Por el contrario, tanto la viscosidad como la densidad disminuyen (Tabla 6).

Tabla 6. Características del licor negro lignificado.

Licor negro lignificado con 3,3% de lignina					
Viscosidad cinemática (m²/s)	Densidad (kg/m³)	Color (NC)	pH	DQO (g O₂/L)	TOC (g C/L)
1,46 × 10 ⁻⁶	1066,7	288 ± 8	11,95 ± 0,01	195 ± 21	113,8 ± 0,6

3.2. Lodos activados

Los lodos secundarios que se emplean en este trabajo se originan en la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Baña, Mieres (Asturias), que tienen un caudal de diseño de 207.360 m³/día. Dichos lodos han sido previamente espesados en una unidad de flotación por aire disuelto y se almacenan a 4°C hasta su uso. El lodo espesado posee una elevada DQO y TOC. También contiene una elevada concentración de ácidos húmicos, proteínas y aunque en menor medida, también de carbohidratos. Estas características se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Características del lodo espesado.

Lodo activado					
Color	DQO (g O₂/L)	TOC (g/L)	Proteínas (mg/L)	Ácidos húmicos (mg/L)	Carbohidratos (mg/L)
1,02 ± 0,8	38 ± 4	67,4 ± 0,6	129 ± 4	362 ± 3	77 ± 6

Tal y como se ha comentado en el apartado 2.3, es necesario llevar a cabo un tratamiento hidrotérmico (oxidación húmeda o hidrólisis térmica) de estos lodos para poder separar las biomoléculas de interés (carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos).

3.2.1. Oxidación húmeda (OH) e hidrólisis térmica (HT)

El proceso tanto de OH como de HT se realiza en un reactor discontinuo PARR de 1 L de capacidad con un agitador de seis palas al que, por seguridad, se carga con un 70% de su volumen. Además, está equipado con sondas de temperatura, un manómetro y un regulador de flujo para la corriente de gas empleado. Ello permite controlar la temperatura y la presión del reactor, el caudal de gas y la velocidad del agitador. En la Figura 9, se muestra el reactor en funcionamiento.



Figura 9. Reactor PARR empleado para la OH y HT de lodos.

Los gases empleados fueron oxígeno de calidad industrial (99%) para la OH y nitrógeno de calidad industrial (99%) para la HT, ambos de AirLiquide. Para saturar de humedad el gas se emplea un humificador, cuya temperatura se fijó, por precaución, 5 °C superior a la del reactor.

Las condiciones de operación han sido iguales en ambos casos con el fin de poder comparar los resultados de las dos corrientes, la única diferencia es la atmósfera bajo la que ocurre la operación. Estas condiciones fueron:

- Temperatura: 160 °C

- Presión: 40 bar
- Flujo de gas: 1200 mL/min
- Agitación: 300 rpm
- Duración: 80 min

Se seleccionaron estas condiciones porque ha sido reportado en trabajos anteriores (Urrea *et al.* de 2017) que son las condiciones óptimas para obtener la mayor cantidad de biomoléculas de interés (proteínas, ácidos húmicos y carbohidratos) mediante OH. Para la HT, la duración óptima era ligeramente mayor (90 min), sin embargo, como la diferencia no era muy importante, se ha decidido emplear el mismo tiempo para poder comparar los dos métodos.

3.2.2. Caracterización de los lodos tratados hidrotérmicamente

Se han caracterizado los lodos tratados tanto por OH como HT. Esta caracterización se puede ver en la Tabla 8.

Tabla 8. Caracterización del lodo con tratamiento de OH y HT.

Tratamiento del lodo	Viscosidad cinemática (m ² /s)	Densidad (kg/m ³)	Color	DQO (g O ₂ /L)	TOC (g/L)
Oxidación húmeda	9,08 × 10 ⁻⁷	878,3	2,0 ± 0,2	17 ± 2	6,06 ± 0,09
Hidrólisis térmica	1,39 × 10 ⁻⁶	994,8	2,6 ± 0,2	18 ± 2	6,69 ± 0,02

El lodo tratado por HT tiene más color y TOC y presenta una DQO ligeramente mayor que tratado por OH. Ello es debido a que durante la hidrólisis térmica se produce solamente la rotura de las estructuras biológicas, mientras que en la oxidación húmeda la rotura se combina con la degradación de las moléculas liberadas al medio de reacción al disponer de una atmósfera oxidante. Por este mismo motivo, el lodo tratado con HT es también más denso y viscoso.

3.3. Experimentos de ultrafiltración

La membrana utilizada para llevar a cabo la ultrafiltración es de tipo tubular y cerámica compuesta de ZrO₂-TiO₂ y ha sido suministrada por Tami. Se han empleado membranas con distinto umbral de corte en función del tipo de residuo.

Para el licor negro, dado que presenta una mayor densidad y carga orgánica, se ha utilizado una membrana de 150 kDa, mientras que, en el caso de los lodos, al presentar menor densidad y carga orgánica, se ha empleado una membrana de un umbral menor, 20 kDa. Las características de cada membrana se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Características de las membranas utilizadas para los experimentos de ultrafiltración.

Tamaño de corte (kDa)	Longitud (cm)	Diámetro interno (mm)
150	60,4	6
20	25	6,85

Los experimentos de filtración se han realizado en dos modos de operación diferentes. La mayor parte de los experimentos se han llevado a cabo en reciclo total (Figura 10), esto implica que tanto la corriente de retenido como la de permeado se recirculan al tanque de alimentación, por lo que no cambia la composición de la misma.

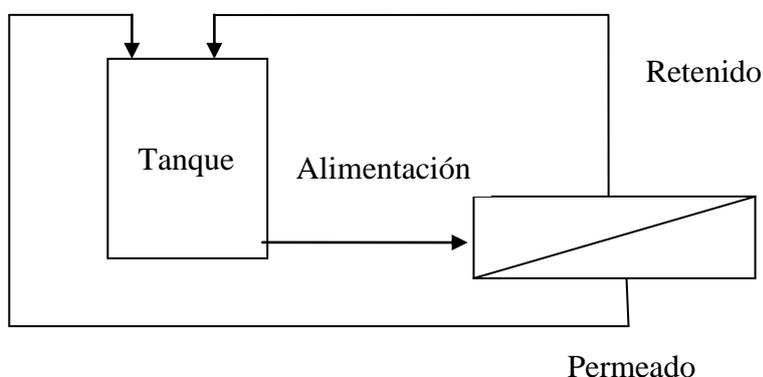


Figura 10. Diagrama de flujo de la ultrafiltración en reciclo total.

Este tipo de experimento proporciona información sobre la separación de moléculas cuando la concentración de la alimentación no varía, y además, sobre el ensuciamiento que el residuo puede causar en la membrana. El montaje experimental se muestra en la Figura 11.

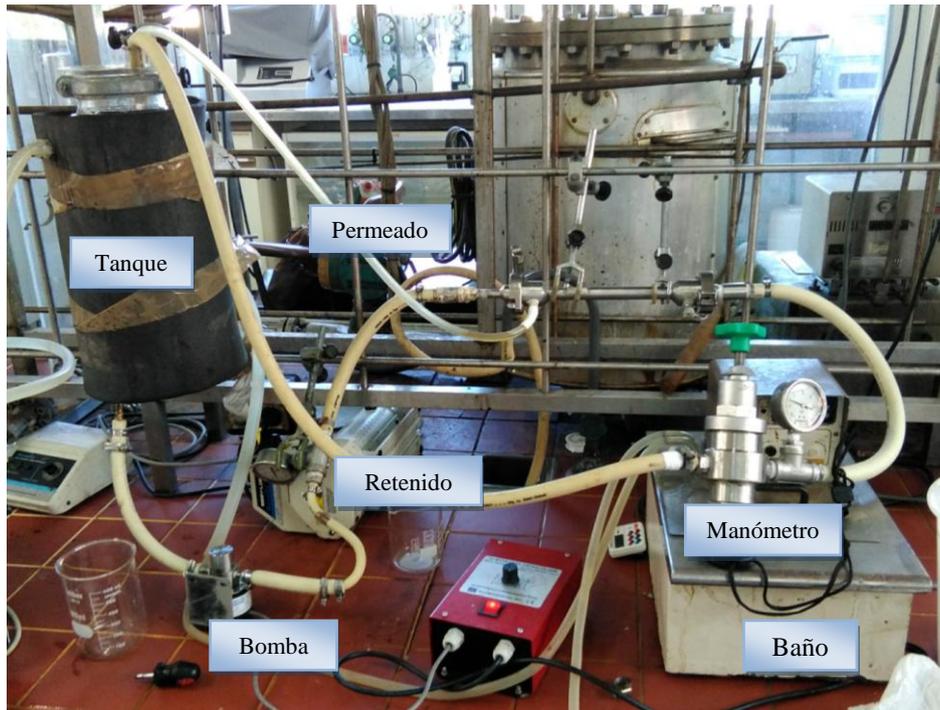


Figura 11. Montaje experimental de la operación de ultrafiltración en reciclo total.

Se dispone de un tanque de alimentación donde se introduce la muestra objeto de estudio. Ésta es impulsada hacia la membrana gracias a una bomba centrífuga que genera la presión necesaria para que se produzca la filtración. Se dispone también de dos manómetros, uno a la entrada y otro a la salida del módulo de ultrafiltración, para controlar la presión transmembrana (TMP). En el interior del tanque, se dispone de un termómetro para controlar la temperatura del fluido. El valor de temperatura se mantiene constante gracias a un baño de agua.

Se han realizado experimentos operando en reciclo total tanto con el licor negro (crudo, deslignificado y lignificado) como con los lodos tratados hidrotérmicamente tanto por OH como por HT. Las condiciones de operación de las diferentes filtraciones se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Características de los experimentos de filtración en reciclo total para cada residuo.

Residuo filtrado	Tamaño membrana (kDa)	TMP (bar)	Temperatura (°C)	CFV (m/s)	Re	Régimen flujo
Licor negro crudo	150	1,5	70	0,87 ± 0,07	2959,37	Transición
Licor negro deslignificado	150	1,5	70	0,75 ± 0,02	7122,78	Turbulento
Licor negro lignificado	150	1,5	70	0,83 ± 0,01	3400,71	Transición
Lodo OH	20	1,5	50	0,48 ± 0,07	3648,51	Transición
Lodo HT	20	1,5	50	0,49 ± 0,06	2392,18	Transición

Se ha operado siempre con una presión transmembrana (TMP) constante de 1,5 bar y a una temperatura de 70 °C para los diferentes tipos de licor negro y de 50 °C para el caso de los lodos tratados térmicamente.

Asimismo, se determinó la velocidad de flujo (CFV o *Cross Flow Velocity*) para cada experimento, el cual varió entre 0,75 ± 0,02 y 0,87 ± 0,07 m/s para los distintos tipos de licor negro y resultó ser aproximadamente 0,5 ± 0,07 m/s para los lodos tratados (Tabla 9).

Además, se ha calculado el número de Reynolds para saber qué tipo de régimen de flujo tenemos en cada residuo. La fórmula empleada para su cálculo se muestra a continuación (ecuación 5):

$$Re = \frac{\rho \times v_s \times D}{\mu} \quad (\text{Euación 5})$$

Donde Re es el número de Reynolds, ρ es la densidad en kg/m³, v_s es la velocidad en m/s, D es el diámetro interno en m y μ es la viscosidad en kg/m·s.

Excepto en el caso del licor negro deslignificado, que presenta un régimen de flujo turbulento, los demás tienen un régimen de transición. El régimen turbulento favorece

una menor concentración por polarización y ensuciamiento de la membrana (Andrade, 1999).

El otro modo de operación empleado es el de factor de concentración de volumen o VCR (Figura 12). En este caso, el retenido se recircula al tanque de alimentación, mientras que el permeado es retirado continuamente, por lo tanto, las moléculas que quedan retenidas se van concentrando cada vez más a medida que pasa el tiempo. Este tipo de experimento proporciona información sobre la separación de moléculas cuando éstas se concentran cada vez más en la alimentación y el ensuciamiento va aumentando.

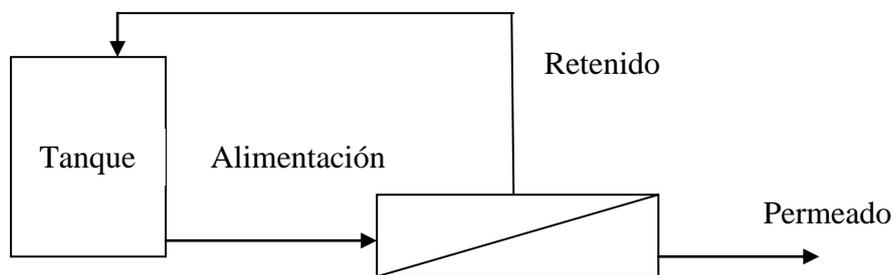


Figura 12. Diagrama de flujo de la operación de ultrafiltración en concentración (VCR).

Los residuos filtrados de este modo han sido licor negro deslignificado y lodo tratado por OH. Se han empleado las mismas condiciones de operación (tamaño de membrana, presión y temperatura) que las indicadas en la Tabla 9 para estos residuos durante la operación en reciclo total. Para estos casos, el cálculo del número de Reynolds no ha resultado posible ya que no se dispone del dato de viscosidad, que varía con el tiempo al variar la concentración. El valor de CFV para el caso de licor negro deslignificado en este tipo de experimento es de $0,71 \pm 0,04$ m/s y para el lodo tratado por OH de $0,49 \pm 0,05$ m/s.

La evolución de la filtración se evalúa mediante el flujo de permeado, expresado en LMH ($L/(m^2 h)$) o el flujo normalizado, que no es más que la división del flujo a cada tiempo entre el flujo inicial. Esto permite comparar diferentes flujos cuando el valor del flujo inicial es diferente.

Además, también se mide la resistencia de la membrana a cada tiempo, la cual se determina mediante la ecuación 6.

$$R = \frac{\Delta P}{J \times \mu} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde ΔP es la diferencia de presión en Pa, J es el flujo en $\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{s})$ y μ es la viscosidad dinámica en Pa·s.

Para medir la eficiencia de separación durante la filtración, se utiliza un parámetro denominado coeficiente de retención o rechazo (ecuación 7) Es una medida de la capacidad de una membrana para impedir el paso a su través de un componente (solute) determinado e indica el grado de separación de un componente en la muestra estudiada. Se va a expresar en tanto por uno.

$$\text{Retención} = 1 - \frac{C_p}{C_R} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde C_p es la concentración en el permeado y C_R la concentración en el retenido.

3.4. Limpieza de la membrana

Después de cada filtración es necesario realizar una limpieza a la membrana para recuperar el flujo inicial y poder seguir operando en condiciones óptimas.

La limpieza de las membranas se ha realizado a una temperatura de 50 °C para los lodos y de 70 °C para los distintos tipos de licor negro y a presión de 1 bar a 1,5 bares. Consiste en:

- Limpieza física: conllevó el aclarado con agua justo después de la filtración para eliminar la suciedad reversible.
- Limpieza química: una vez realizada la limpieza física, se lleva a cabo la limpieza con una disolución al 0.5% de detergente básico Divos 124 de la marca Diversey. En el caso de los lodos, se ha llevado a cabo también una limpieza ácida con una disolución al 0.5% de detergente Pascal VA5 de la marca Diversey.
- Aclarado con agua: Después de la limpieza química, se aclara sucesivas veces la membrana con agua destilada hasta que el pH del agua que sale en el retenido y el permeado sean el mismo e iguales al pH del agua destilada.

Una vez realizada la limpieza es necesario caracterizar de nuevo la membrana. Para ello, se vuelve a medir el flujo de la misma con agua destilada, el cual debe ser como mínimo un 90% del inicial. Si no se consigue ese flujo, es necesario volver a realizar la limpieza química y el posterior aclarado de la membrana.

Para estudiar el ensuciamiento se realiza un ajuste de los resultados obtenidos durante la ultrafiltración a los modelos de ensuciamiento comentados en el apartado 2.1. Se predice el flujo con las ecuaciones de los modelos de ensuciamiento (ecuación 1, 2, 3 y 4) y se calculan las constantes con la herramienta *Solver* de *Microsoft Office Excel*. Se comprueba el error respecto a los valores reales de flujo, de manera que el modelo con menor error es el que mejor se ajusta. Además, también se representarán los valores para ver la adecuación de los datos a los modelos a lo largo del tiempo.

3.5. Métodos analíticos

Seguidamente se explican los métodos de análisis realizados a las muestras iniciales y a las tomadas durante los experimentos de ultrafiltración. Los análisis explicados se harán para las corrientes procedentes de ambos residuos excepto si se indica lo contrario.

3.5.1. pH

La medida del pH se ha realizado con un pH-metro BASIC 20 de la marca Crison que ha sido calibrado diariamente.

3.5.2. Color

Para obtener el número de color se mide la absorbancia en un rango de longitudes de onda de 190 nm a 1100 nm en un espectrofotómetro UV/Vis Helios α de Thermo Fisher Scientific. Posteriormente, con las absorbancias obtenidas a tres longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm se calcula el número de color según la ecuación 8.

$$CN = \frac{ABS_{436}^2 + ABS_{525}^2 + ABS_{620}^2}{ABS_{436} + ABS_{525} + ABS_{620}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde ABS_{436} es la absorbancia a 436 nm, ABS_{525} es la absorbancia a 525 nm y ABS_{620} es la absorbancia a 620 nm.

3.5.3. Demanda química de oxígeno (DQO)

Para la determinación de la DQO, se siguió el método del dicromato. Se trata de un método estándar de tipo colorimétrico. Para ello, se añaden 2 mL de disolución B ($K_2Cr_2O_7$, $HgSO_4$ y disolución A) y 4 mL de disolución A (Ag_2SO_4 y H_2SO_4) a 3 mL de las muestras a analizar. Luego, se mantienen durante 2 h a 150 °C en un digestor COD Reactor de Hatch. Finalmente, se mide la absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro también de la marca Hatch. También fue necesario elaborar una recta

de calibrado para concentraciones de hasta 900 mg/L de O₂, para lo que se empleó ftalato de potasio como patrón.

3.5.4. Carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total se mide por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico mediante el analizador TOC-V_{CHS} de Shimadzu. Para la realización de los análisis fueron necesarias disoluciones de H₃PO₄ al 25% y de agua milliQ.

3.5.5. Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos se han analizado para los distintos tipos de licor negro (crudo, deslignificado y lignificado). El análisis de estos ácidos se ha realizado mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de Agilent technologies 1200 Series y la columna Coregel ION 300 de Concise separations.

Para el análisis se han hecho diluciones de las muestras con agua milliQ, se han filtrado e introducido en viales de vidrio. La fase móvil empleada fue ácido sulfúrico 0,45 mM (preparada con agua milliQ) a pH entre 3,2 y 3,3, filtrada (0,45 µm) y sonicada.

Los parámetros fijados han sido:

- Flujo de fase móvil: 0,3 mL/min
- Presión: 40 bar
- Temperatura: 75 °C
- Duración: 45 min

3.5.6. Carbohidratos

La medida de carbohidratos en lodos tratados hidrotérmicamente y posteriormente filtrados se realizó mediante el método del fenol-ácido sulfúrico de Dubois *et al.* (1956). En este método los azúcares en presencia de ácido sulfúrico concentrado y fenol reaccionan para dar lugar a un compuesto que absorbe a una longitud de onda de 492 nm. Se añaden 0,5 ml de fenol y 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado a 1 ml de muestra, se deja reposar 10 min y luego se deja 15 min en un baño de agua antes de medir en el espectrofotómetro. Se utiliza D-glucosa como patrón para realizar el calibrado hasta una concentración de 90 mg/L.

3.5.7. Proteínas y ácidos húmicos

Las proteínas y los ácidos húmicos se miden conjuntamente para los lodos tratados tanto por OH como por HT mediante el método descrito por Lowry *et al.* (1951) modificado. El método consiste en la medida de la absorbancia en presencia (Abs total) y en ausencia (Abs ciega) de CuSO₄. Debido a las interferencias que se producen entre ácidos húmicos y proteínas (Frolund *et al.*, 1995), las absorbancias se calculan según las ecuaciones 9 y 10.

$$\text{Abs (proteína)} = 1,25 \times (\text{Abs total} - \text{Abs ciega}) \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$\text{Abs (húmicos)} = \text{Abs ciega} - (0,2 \times \text{Abs proteína}) \quad (\text{Ecuación 10})$$

El método se basa en la reducción del reactivo Folin-Ciocalteu en presencia de compuestos fenólicos (presentes en algunas proteínas) que se despliegan al unirse el Cu²⁺ al enlace peptídico y actuar como catalizador en exceso. Los ácidos húmicos interfieren en la medida ya que también presentan compuestos fenólicos, es por eso por lo que paralelamente se hace el mismo ensayo pero sin Cu²⁺ y luego se calcula la absorbancia.

Las medidas se realizan a partir de 1 ml de muestra al que se le añade el reactivo con CuSO₄ o sin él. Después de 15 min en oscuridad se le añade el reactivo Folin y se deja otra vez en oscuridad 30 min. Posteriormente, se mide la absorbancia a 580 nm.. Para realizar las rectas de calibrado se utiliza por un lado, albúmina sérica bovina (BSA) para la de proteínas con concentraciones de 0-395 mg/L, y por otro, una mezcla de ácidos húmicos con concentraciones de 0-422 mg/L.

4. Resultados y discusión

4.1. Licor negro

4.1.1. Experimentos de ultrafiltración

Los experimentos de filtración en reciclo total se llevan a cabo en licor negro crudo, deslignificado y lignificado. Con el fin de comparar las tres corrientes y debido a que el flujo inicial tenía pequeñas diferencias, se ha calculado el flujo normalizado.

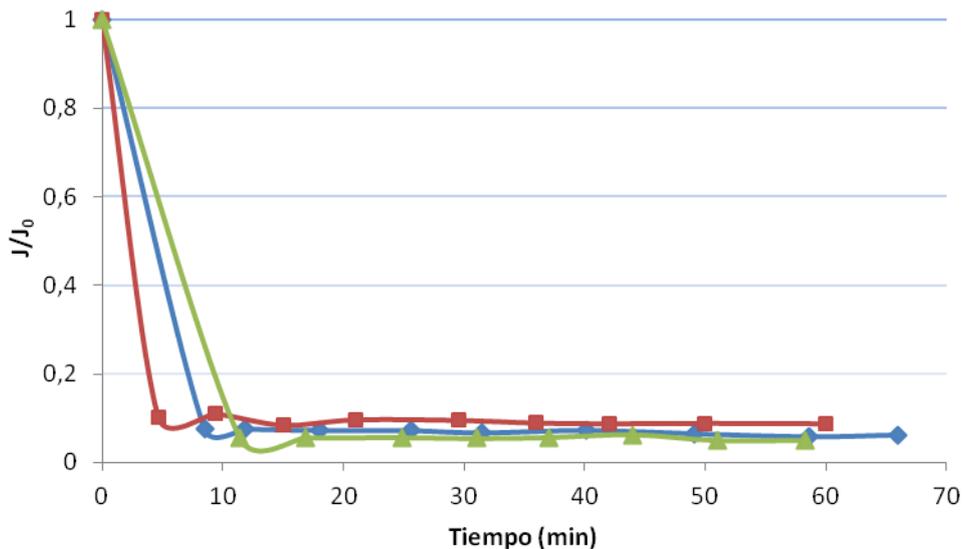


Figura 13. Flujo normalizado obtenido en la ultrafiltración de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.

Los resultados de variación del flujo con el tiempo se muestran en la Figura 13. Se puede observar una rápida disminución en el flujo durante los primeros minutos de filtración, permaneciendo aproximadamente constante tras 10 min de operación. Dicha disminución resultó más acusada en el caso del licor negro lignificado, lo cual puede ser debido a la adición de lignina que produjo un mayor ensuciamiento de la membrana. Además, se observó como el flujo de este licor negro fue ligeramente menor que en los otros dos casos. Por otro lado, el flujo del licor negro deslignificado resultó ligeramente mayor que el del crudo, lo cual se explica por la eliminación de la lignina presente en el licor.

En la gráfica también se ven diferencias en los tiempos de toma de muestras. La primera muestra tomada durante la filtración de cada residuo, se toma justo cuando el permeado empieza a salir, por lo que se observa que el permeado de licor negro deslignificado se

obtiene antes que el de licor negro crudo y este a su vez, antes que el de licor negro con lignina.

En el caso de las resistencias de los experimentos en reciclo total (Figura 14), se aprecia una mayor diferencia.

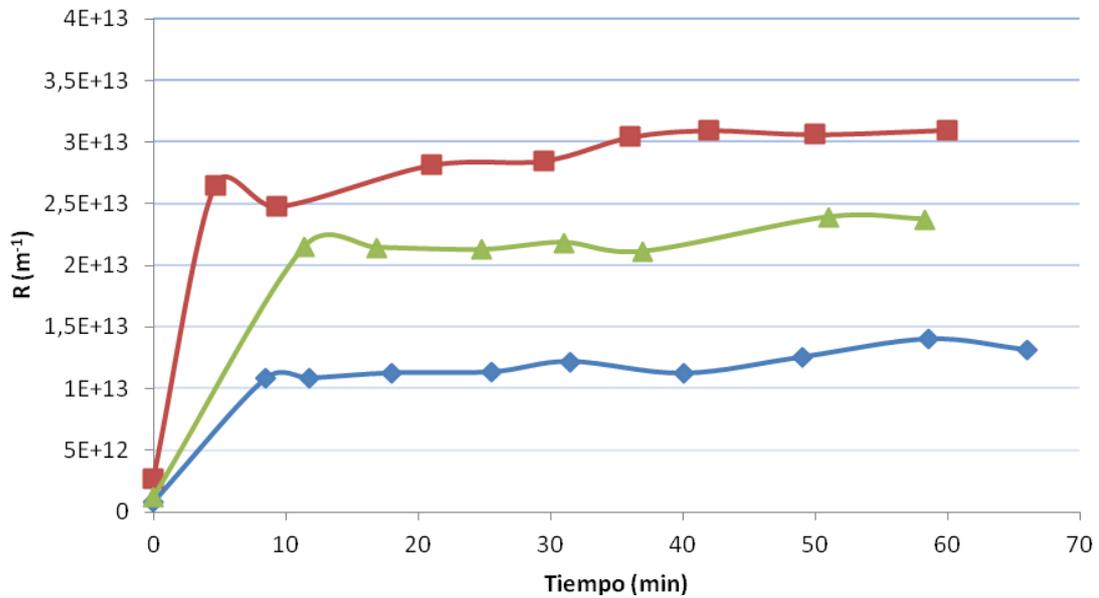


Figura 14. Resistencia (m^{-1}) obtenida en la ultrafiltración de licor negro crudo (♦), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.

Al principio, se ve como el sistema todavía no está estable, sobre todo en el caso de licor negro deslignificado, sin embargo a medida que avanza el experimento en el tiempo los datos de resistencia son más estables. Esta mayor inestabilidad al inicio en el caso de licor negro deslignificado respecto a las otras dos corrientes puede deberse a que las otras dos contienen lignina, que ensuciará antes la membrana, lo que favorece llegar antes a la estabilidad.

La resistencia mayor es la del licor negro deslignificado, seguida del licor negro con lignina y del crudo. Esto puede ser debido no tanto por el flujo, ya que como hemos visto no hay tantas diferencias, sino por la viscosidad de cada corriente.

Asimismo, se ha realizado también la ultrafiltración de licor negro deslignificado empleando el modo de operación VCR.

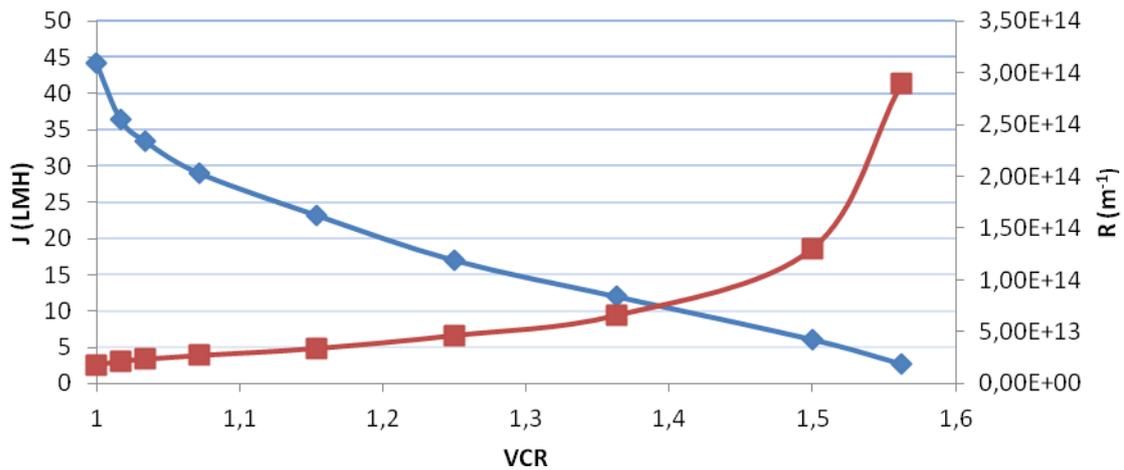


Figura 15. Flujo (♦) y resistencia (■) de la ultrafiltración de licor negro deslignificado en concentración.

En la figura 15, se puede ver como la resistencia, al principio del experimento aumenta poco a poco, sin embargo, cuando se concentra más de 1,3 veces empieza a subir bruscamente. El flujo en cambio, va bajando más gradualmente llegando a valores menores de 3 LMH.

Durante 7 horas y media de experimento, el factor de concentración (VCR) que se consigue es de 1,56. Aunque es un factor bajo, es suficiente para predecir que el flujo disminuye considerablemente al filtrar 1 L de esta corriente residual y además, que la resistencia irá aumentando cada vez más.

4.1.2. Modelos de ensuciamiento

Se han estudiado también los modelos de ensuciamiento y cómo los datos de ultrafiltración obtenidos se ajustan a dichos modelos.

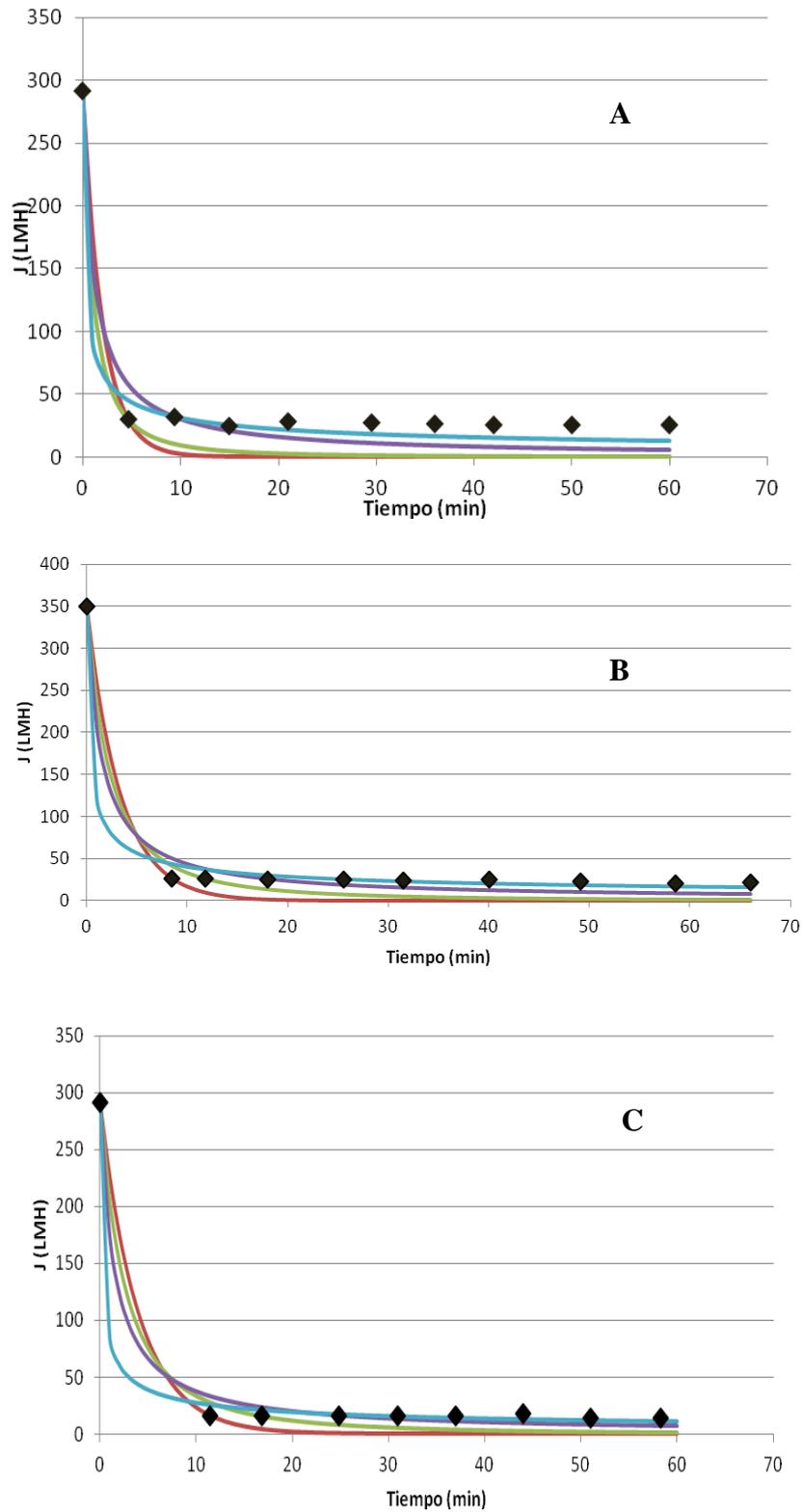


Figura 16. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración de licor negro deslignificado (A), crudo (B) y lignificado (C) en reciclo total: bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (♦).

Los resultados para la filtración de licor negro crudo, deslignificado y lignificado cuando se operó en modo de reciclo total se muestran en la Figura 16. Cabe indicar que al principio de la filtración, los datos experimentales se ajustan a varios modelos de ensuciamiento, siendo el modelo de formación de torta el predominante a medida que avanza la operación. Esto puede ser debido a que al inicio del experimento, la torta aún no esté formada y, por lo tanto, los mecanismos asociados a los otros modelos contribuyen al ensuciamiento de la membrana, pero a medida que transcurre la operación, la torta se va formando y dicho modelo resultará ser el más adecuado.

Aunque las tres corrientes se ajustan al modelo de formación de torta, el licor negro con lignina es la corriente que mejor se ajusta (15% de error relativo medio con respecto a los valores reales), al contrario que el licor negro deslignificado que es la que menos se ajusta (33% de error). Esto puede indicar que la lignina tiene un papel relevante a la hora de ensuciar la membrana y formar la torta.

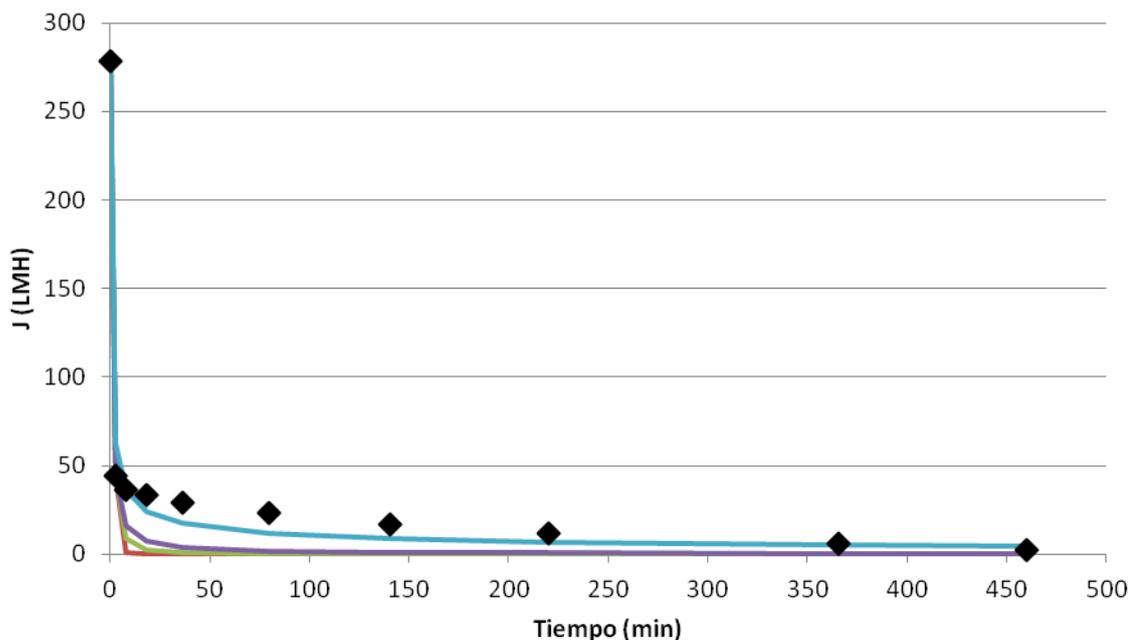


Figura 17. Modelos de ensuciamiento para la filtración de licor negro deslignificado en modo VCR (factor de concentración): bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (♦).

En la Figura 17, se muestra el ajuste de los distintos modelos de ensuciamiento a la filtración de licor negro deslignificado realizada en modo VCR. Se puede ver, a diferencia de los casos anteriores, cómo los datos se ajustan satisfactoriamente al modelo de formación de torta, salvo a valores tiempo elevados (~350 y 450 min). Esto

puede deberse a que, además de formarse la torta, se produce un bloqueo en los poros y el interior de la membrana, lo que dificulta aún más la filtración, por lo que el flujo disminuye considerablemente.

Además, esta forma de ensuciamiento observada en la parte final del experimento puede explicar el aumento brusco de la resistencia para valores de VCR a partir de 1,3.

4.1.3. Análisis de parámetros físico-químicos: color, DQO y TOC

Se han determinado la retención de color para el licor negro crudo y sus derivados. Los resultados (Figura 18) muestran que el licor negro deslignificado presenta un valor retención aproximadamente constante ($0,25 \pm 0,01$). Sin embargo, el licor crudo oscila en torno a un valor, siendo su retención media de $0,33 \pm 0,04$. Se debe tener en cuenta que el licor negro crudo tiene inicialmente más color que el deslignificado, por lo que también puede retener más, ya que parte de este color es debido a la lignina presente en esta corriente.

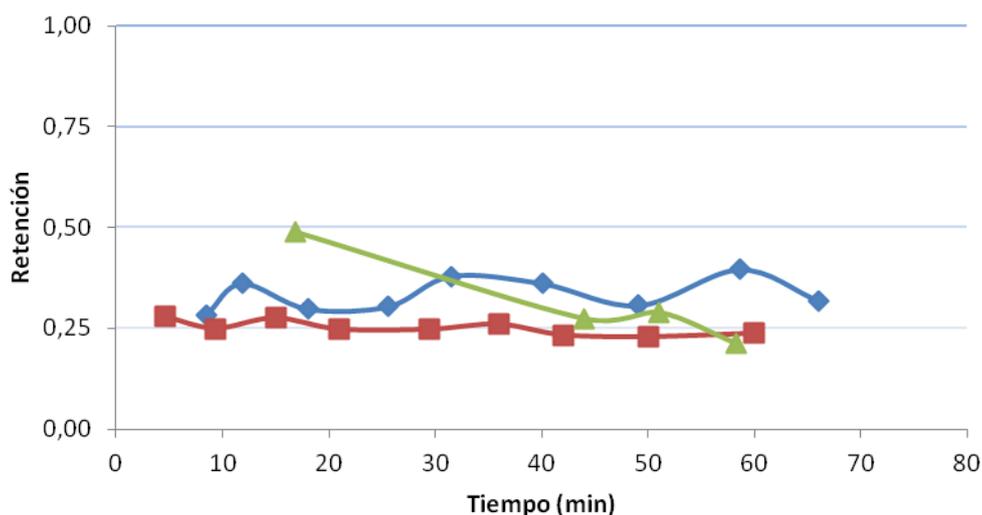


Figura 18. Retención de color en las ultrafiltraciones de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.

En cuando al lignificado, la retención no presenta un valor estable y va disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar un valor próximo a 0,25.

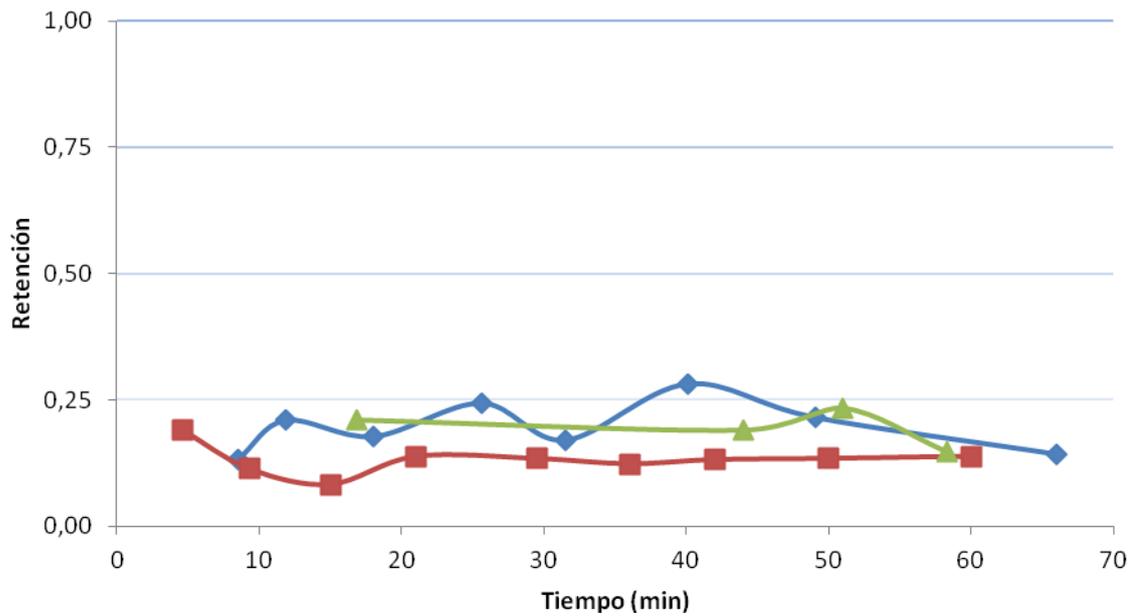


Figura 19. Retención de DQO en las ultrafiltraciones de licor negro crudo (◆), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.

En cuanto a los resultados de DQO (Figura 19), se puede ver como la retención para el licor negro deslignificado fue menor que para el crudo y el lignificado, esto se debe a que la lignina también tiene un aporte al valor de DQO y la mayor parte queda retenida (Chávez-Sifontes *et.al.*, 2013; Hellstén *et al.*, 2013). También se observa cómo las retenciones se estabilizan para el licor deslignificado a partir de los 15 minutos, mientras que oscilan en torno a $176,6 \pm 14,2$ g/L y $195,4 \pm 20,5$ g/L para el licor negro crudo y lignificado, respectivamente.

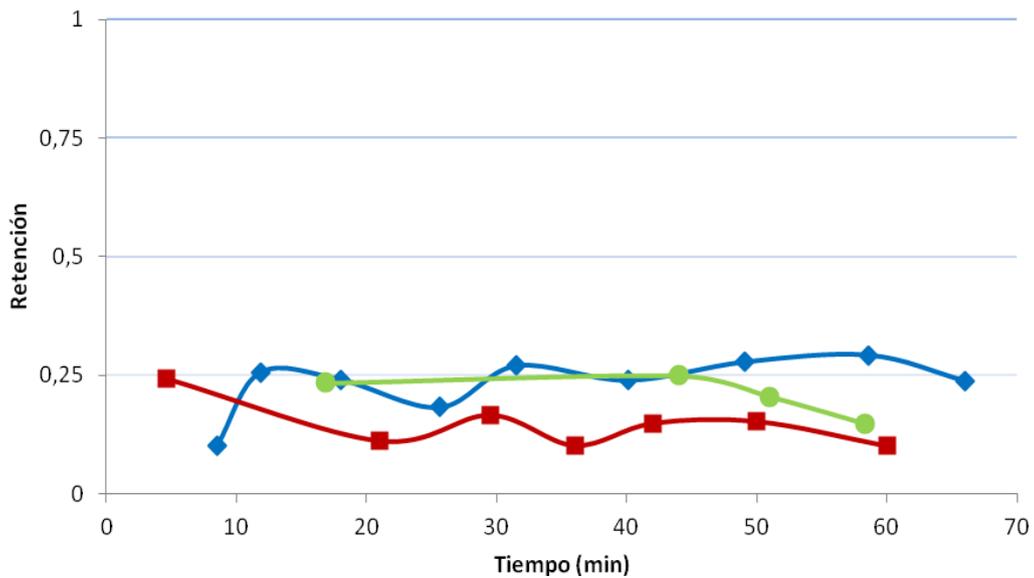


Figura 20. Retención de TOC en las filtraciones de licor negro crudo (♦), licor negro deslignificado (■) y licor negro con lignina (▲) en reciclo total.

Por otro lado, en lo relativo al TOC (Figura 20), los tres tipos de licor negro presentaron valores de retención que oscilaban ligeramente, en torno a $81,3 \pm 0,3$ g/L para el licor crudo, $25,6 \pm 0,1$ g/L para el lignificado y $113,8 \pm 0,6$ g/L para el deslignificado. Nuevamente, la retención para el licor deslignificado fue inferior a la de las otras dos corrientes, por el mismo motivo comentado anteriormente.

Se ha visto también que tanto para la DQO (Figura 19) como para el TOC (Figura 20), el valor de la retención para el licor negro crudo y el lignificado es similar. Esto puede deberse a que la lignina añadida tiene el mismo comportamiento a la hora de ser filtrada y por lo tanto, la retención es similar.

También, se han medido los parámetros físico-químicos para la ultrafiltración de licor negro deslignificado en modo VCR.

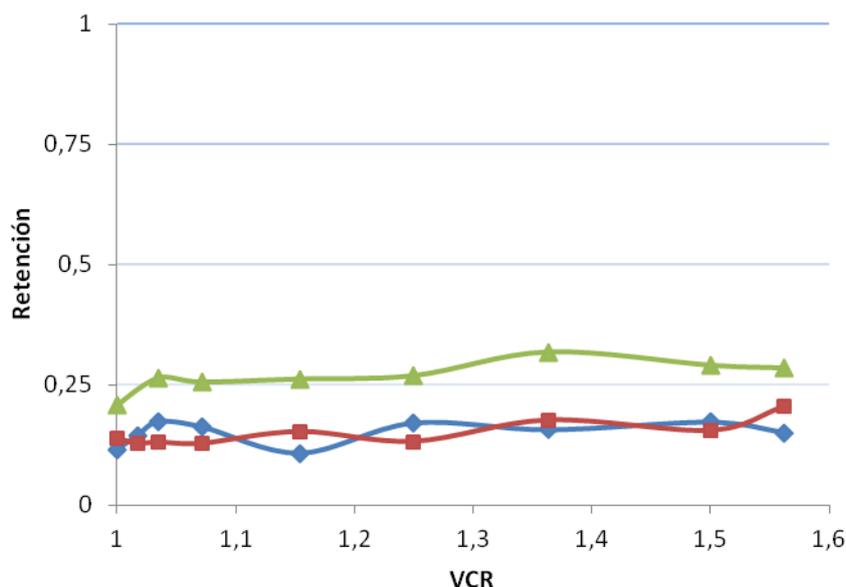


Figura 21. Retención de color (▲), DQO (◆) y TOC (■) en la ultrafiltración de licor negro deslignificado en VCR.

En la Figura 21, se puede ver como las retenciones se mantienen relativamente constantes a medida que se va concentrando el residuo. La retención de color es de aproximadamente un 26 %, mientras que la de DQO y TOC son del 15 %, valores similares a los obtenidos en el experimento de reciclo total.

4.1.4. Análisis de las moléculas de interés: ácidos orgánicos

Se han identificado los siguientes ácidos orgánicos: oxálico, málico, acético, pirúvico, láctico, propiónico, fórmico y maleico. Las concentraciones en licor negro crudo y deslignificado se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Concentración inicial de ácidos orgánicos en el licor negro crudo, lignificado y deslignificado

Corriente	Ácidos orgánicos (mg/L)							
	Oxálico	Málico	Acético	Pirúvico	Láctico	Propiónico	Fórmico	Maleico
Licor negro crudo y lignificado	48271,9	338,4	857,5	179,2	7327,3	2501,3	6941,8	1740,1
Licor negro deslignificado	45172,7	192,1	< LD	< LD	3899,7	1302,9	3831,6	1457,3

En la Tabla 11 se puede ver como el licor negro crudo tiene concentraciones mayores para los ácidos orgánicos, esto puede deberse a que en el proceso de deslignificado, se pierda una pequeña cantidad de estas moléculas. Para el caso del licor negro lignificado, como el proceso consiste únicamente en añadir lignina, la cantidad de estos ácidos no se modifica.

A continuación, se compara la retención obtenida para cada ácido en los experimentos de licor negro crudo, deslignificado y lignificado en reciclo total.

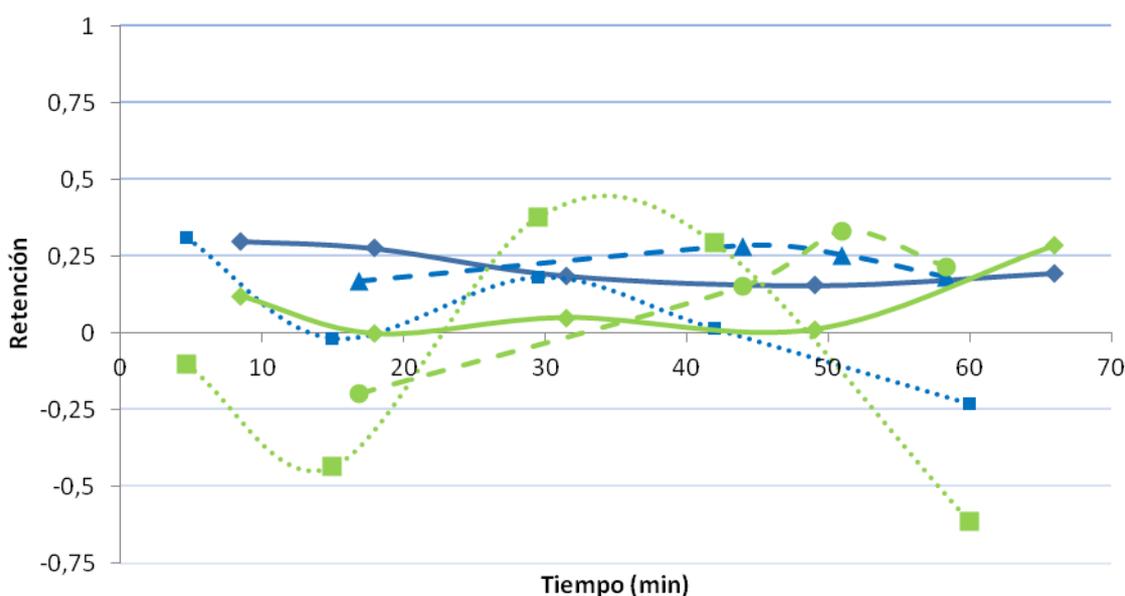


Figura 22. Retención del ácido oxálico en la ultrafiltración de licor negro crudo (—▲—), deslignificado (··■··) y lignificado (—▲—) y retención de ácido málico en la filtración de licor negro crudo (—▲—), deslignificado (··■··) y lignificado (—▲—) ambas en reciclo total.

La Figura 22 muestra la retención de ácido oxálico para las distintas corrientes estudiadas. En ella se puede ver como la retención para el licor negro deslignificado es en general menor que para los otros dos licores, llegando incluso a ser negativa al final del experimento.

En cuanto al licor negro crudo y lignificado, parece que tienen una retención similar. La retención del ácido disminuye ligeramente con el tiempo en el licor negro crudo, en cambio, el licor negro lignificado varía ligeramente, aun así, ambas retenciones permanecen alrededor de un 22%.

También se puede ver como la retención para el licor negro deslignificado es más variable que para las otras dos corrientes, esto puede ser debido a tener lignina las otras corrientes, ensucian más la membrana y el sistema es más estable.

En la Figura 22, también se muestra la retención de ácido málico para las distintas corrientes, en ella se ve como la retención es baja. En el caso del licor negro deslignificado, la retención es muy variable, incluso negativa en algunos puntos. Para el licor negro crudo, la retención disminuye un poco al principio incluso llegando a cero, pero al final del experimento vuelve a aumentar.

La retención del licor negro lignificado en cambio, aumenta a medida que avanza el experimento hasta que al final disminuye un poco.

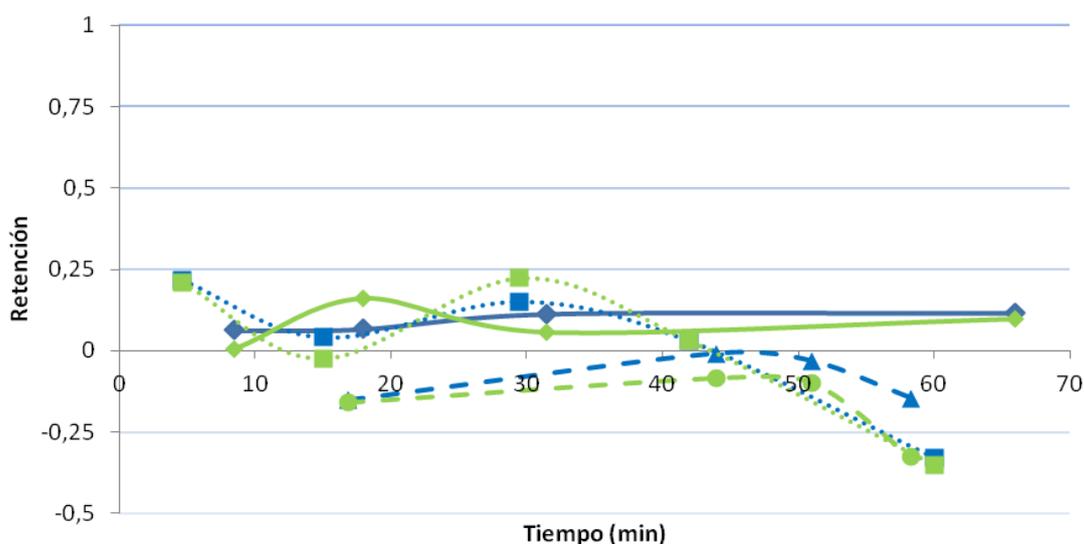


Figura 23. Retención de ácido acético en la ultrafiltración de licor negro crudo (—▲—), deslignificado (···■···) y lignificado (—▲—) y retención de ácido fórmico en la filtración de licor negro crudo (—▲—), deslignificado (···■···) y lignificado (—▲—) ambas en reciclo total.

La retención del ácido acético y ácido fórmico (Figura 23) es prácticamente constante para el licor negro crudo, alrededor de un 8% para ambos compuestos. Para el licor negro deslignificado, aunque es variable, en ambos casos se observa una evolución de la retención similar.

Por último, en el caso del licor negro con lignina, aunque no tan parecida como para el deslignificado, la retención de estos dos ácidos evoluciona también de forma similar. Además, se observa como la retención para el licor negro lignificado es menor que para el crudo además de presentar retenciones negativas. Este fenómeno puede explicarse mediante el efecto Donnan, el cual considera que la retención de co-iones dependen del tipo de valencia. Los iones multivalentes, como es el caso de la lignina, quedan retenidos en la membrana y por el contrario, los iones monovalentes (ácidos orgánicos)

pasan al permeado para mantener la electroneutralidad (Mänttari et al., 2015), lo que provoca que se obtengan retenciones negativas.

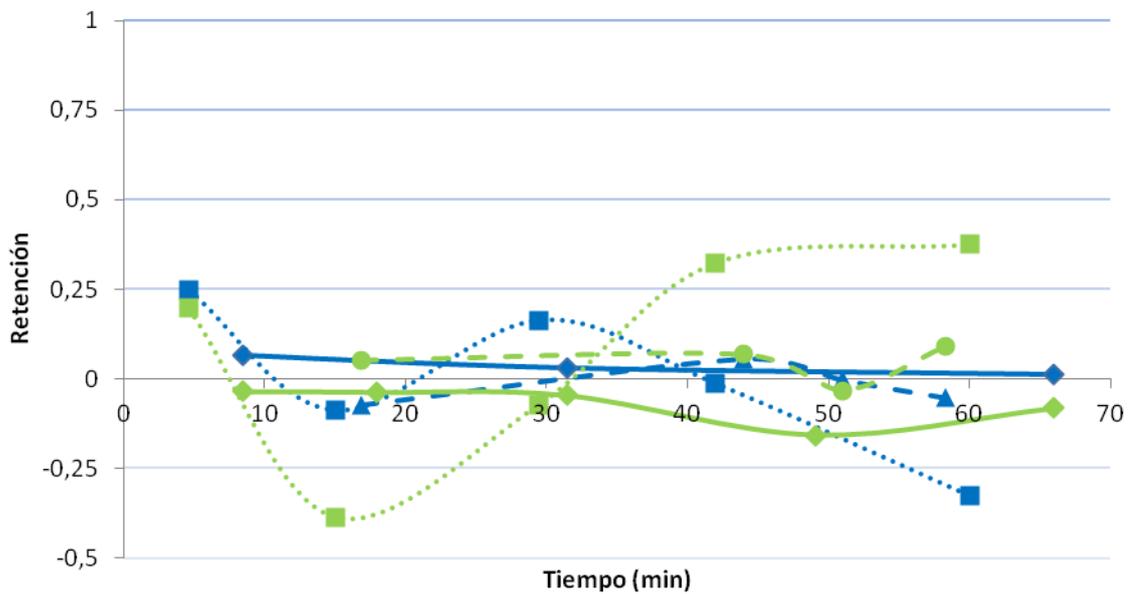


Figura 24. Retención de ácido láctico en la ultrafiltración de licor negro crudo (—■—), deslignificado (·····●·····) y lignificado (---▲---) y retención de ácido propiónico en la filtración de licor negro crudo (—◆—), deslignificado (·····■·····) y lignificado (---▲---) ambas en reciclo total.

En cuanto a la retención de ácido láctico (Figura 24), se ve como para el licor negro crudo es baja y, exceptuando un punto, es aún más baja para el lignificado. Esto podría explicarse nuevamente mediante el efecto Donnan. Sin embargo, para el licor negro deslignificado la retención es muy variable, incluso llegando a ser en determinados puntos más baja que para el licor negro más lignina.

La retención del ácido propiónico (Figura 24) en cambio, muestra que en el caso del licor negro, las retenciones son negativas y más bajas que para el lignificado, opuesto al efecto Donnan comentado anteriormente. El licor negro deslignificado es aún más variable en este caso.

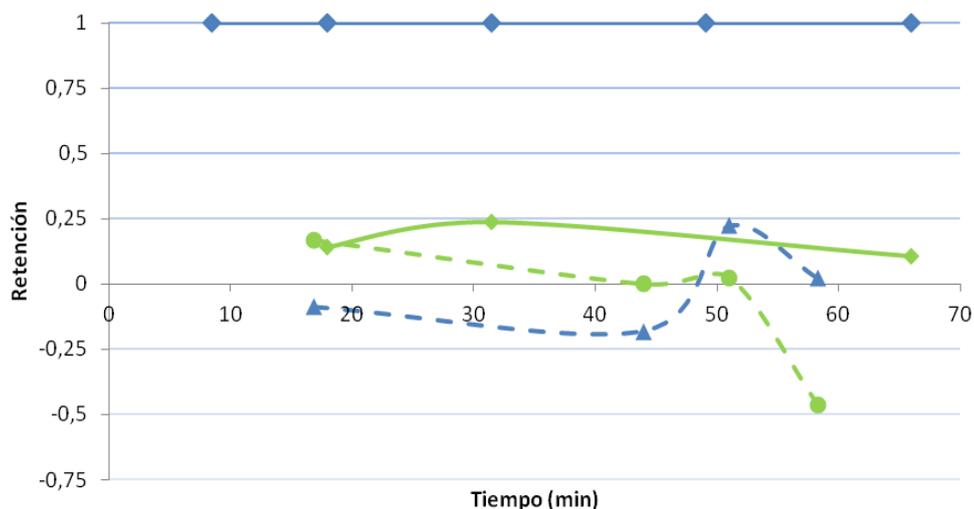


Figura 25. Retención del ácido maleico en la ultrafiltración de licor negro crudo (—◆—) y lignificado (-▲-) y retención de ácido pirúvico en la filtración de licor negro crudo (—◆—) y lignificado (-●-) ambas reciclo total.

En la Figura 25, se muestran las retenciones para los ácidos maleico y pirúvico. En ella se observa que no se obtienen concentraciones de estos ácidos para el licor negro deslignificado, quizás porque éstos hayan sido arrastrados en el método de deslignificado del licor negro.

Para las otras dos corrientes, se vuelve a apreciar el efecto Donnan, ya que la retención en el licor negro lignificado es menor que en el crudo, incluso llegando a valores negativos en algunos puntos.

Es destacable el caso de la retención del ácido maleico en el caso del licor negro crudo, ya que ésta es del 100%. Debido a que el ácido maleico es el único ácido de los estudiados con un doble enlace en configuración cis, se cree que la retención observada puede deberse a un factor estérico, además de electrostático, común en tecnología de membranas (Dutournié *et al.*, 2017; Huang *et al.*, s.f.).

Como se ha dicho antes, el efecto Donnan se puede observar en la retención de este ácido, por lo que el factor electrostático cobra importancia sobre todo al añadir lignina cargada negativamente al residuo. Aún así, en el caso del licor negro crudo la retención que se aprecia es total, por lo que se cree que se debe a un efecto estérico, ya que además del tamaño de poro, también influye sobre este efecto la cantidad de solutos presentes (Wang *et al.*, 1997).

Por otro lado, también se ha estudiado la retención de ácidos orgánicos para el experimento de filtración de licor negro deslignificado en modo VCR. Estos resultados se muestran en la Figura 26.

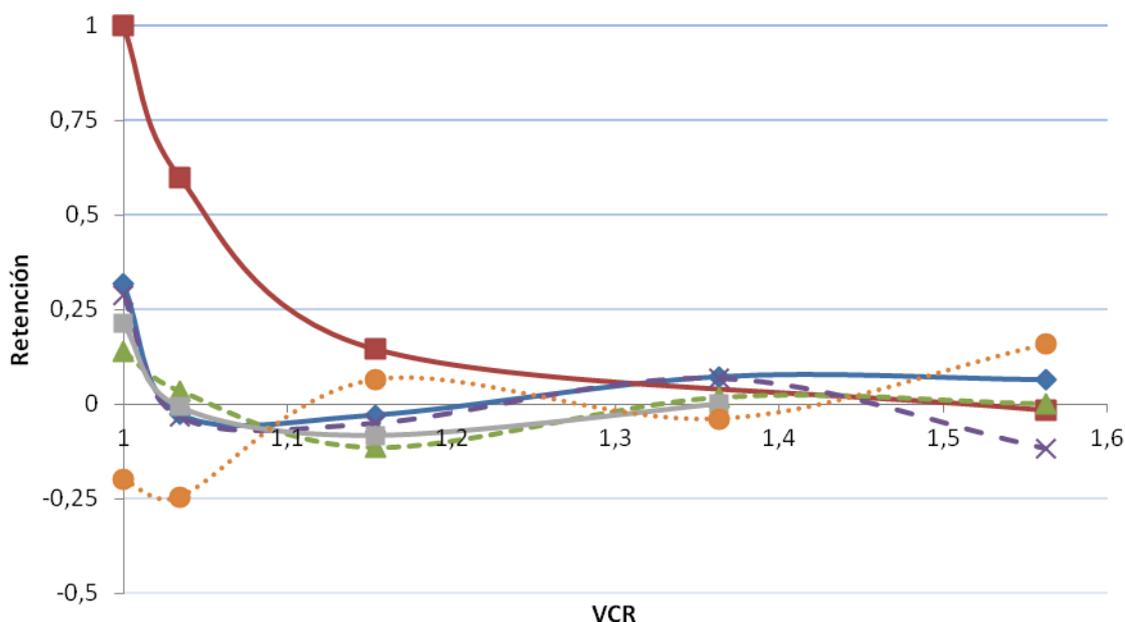


Figura 26. Retención de ácidos orgánicos: oxálico (—◆—), málico (—■—), láctico (- -▲- -), fórmico (- -×- -), acético (-■-) y propiónico (···●···) en la ultrafiltración de licor negro deslignificado en VCR.

A la vista de los datos obtenidos, cabe indicar que aunque hay variaciones en los valores retención, podría considerarse que no existe retención de ácidos orgánicos en el experimento de filtración en VCR, a diferencia del experimento en reciclo total, donde si se observaban pequeñas retenciones.

El ácido málico parece que se retiene un poco al principio, pero a medida que se va concentrando la retención es nula, esto puede deberse a que al principio, que aún no se ha formado la torta, y a pH básico se formen interacciones tipo puente de hidrógeno entre el ácido y el óxido de zirconio que forma la membrana (Camarillo, 2007).

4.2. Lodos

4.2.1. Experimentos de ultrafiltración

La ultrafiltración operando en modo de reciclo total se lleva a cabo tanto para lodo oxidado (lodo OH) como para lodo hidrolizado (lodo HT). En la Figura 27, se muestra la variación del flujo normalizado frente al tiempo.

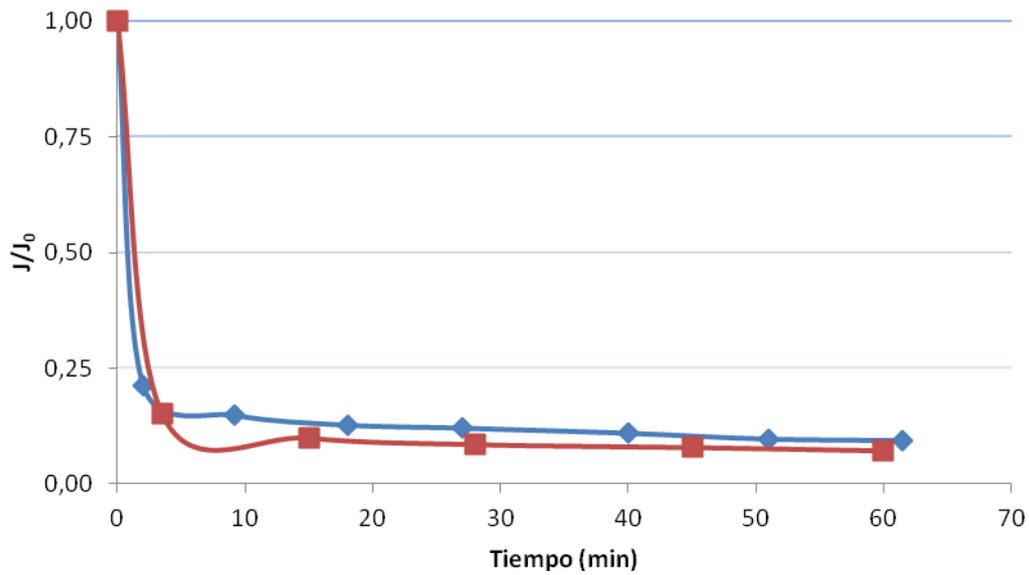


Figura 27. Flujo normalizado (J/J_0) de la ultrafiltración de lodo OH (♦) y lodo HT (■) en reciclo total.

A la vista de los datos obtenidos, cabe indicar que el flujo para el lodo HT es menor que para el OH. También se observa como el tiempo al que se toma la primera muestra para el lodo OH resultó ser menor que en el de HT, esto es debido, a que el lodo hidrolizado provoca un mayor ensuciamiento de la membrana, con la consiguiente, disminución en el flujo. Ello produce que el experimento de filtración vaya más lento.

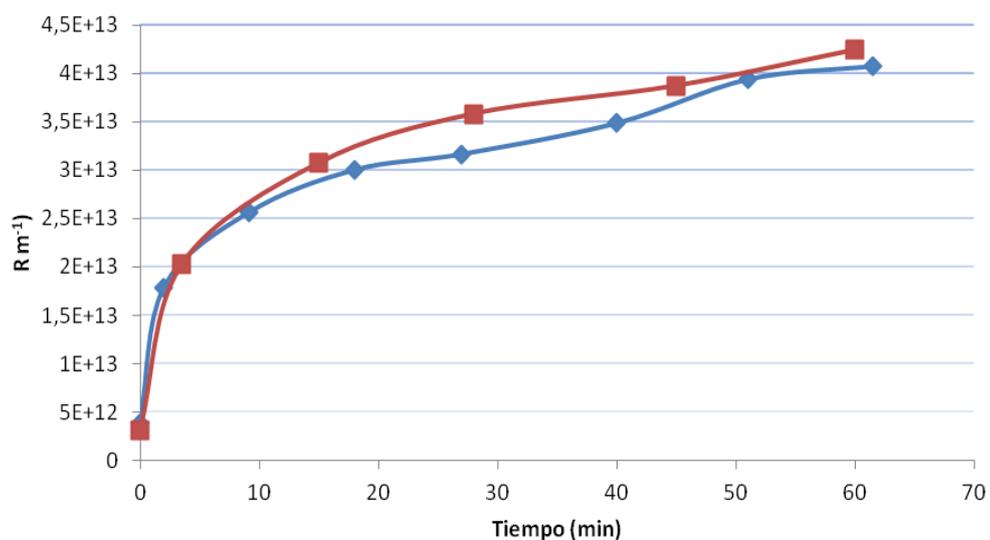


Figura 28. Resistencia (m^{-1}) en los experimentos de ultrafiltración de lodo OH (♦) y lodo HT (■) en reciclo total.

En cuanto a la resistencia (Figura 28), la del lodo HT resultó ligeramente mayor que la del lodo OH. Esto se debe a que, como se ha comentado antes, el lodo HT provoca un mayor ensuciamiento de la membrana y por lo tanto, el aumento de la resistencia. En este caso, a diferencia de lo observado en los experimentos con licor negro, la resistencia para el lodo tratado térmicamente se ve afectada más por el flujo que por la viscosidad. Ello es debido a que la diferencia entre ambos flujos fue superior a la obtenida en los diferentes tipos de licor.

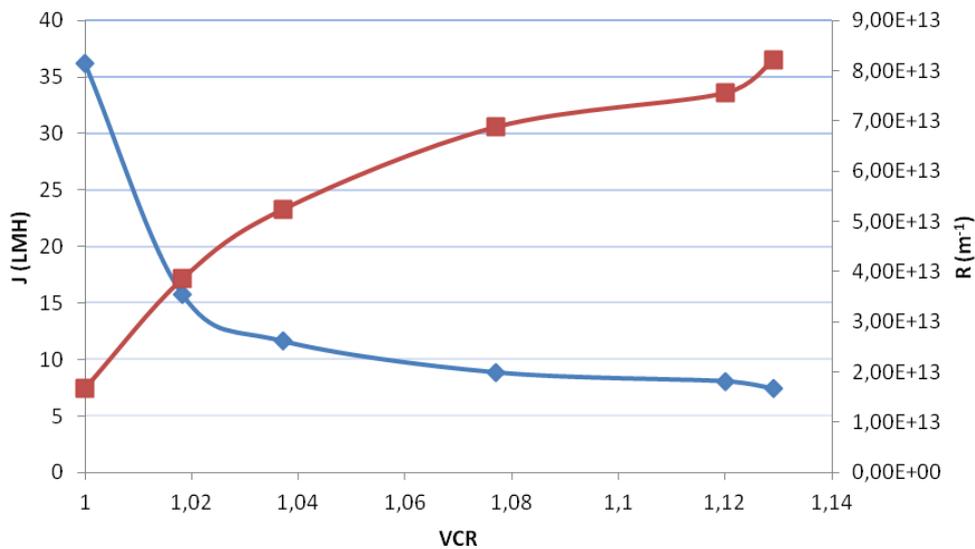


Figura 29. Flujo (♦) y resistencia (■) en la ultrafiltración del lodo OH en concentración.

Dado que el lodo OH presentaba una resistencia ligeramente menor, se realizó un experimento con dicha muestra operando en modo VCR (factor de concentración). En la Figura 29, se puede ver como la resistencia cada vez es mayor en contraste con el flujo, que va disminuyendo a medida que se concentra. El valor de VCR al que se ha llegado es de 1,13, un valor de concentración bajo ya que durante 6 horas y media, solo se ha conseguido filtrar 320 mL.

Con los resultados obtenidos y sabiendo que cada vez el flujo seguirá disminuyendo y la resistencia aumentará, se puede llegar a la conclusión de que la filtración en concentración para estas condiciones de filtración no es viable.

4.2.2. Modelos de ensuciamiento

Se ha estudiado también a qué modelo de ensuciamiento se ajustan mejor los datos de ultrafiltración obtenidos tanto con lodos tanto OH como HT.

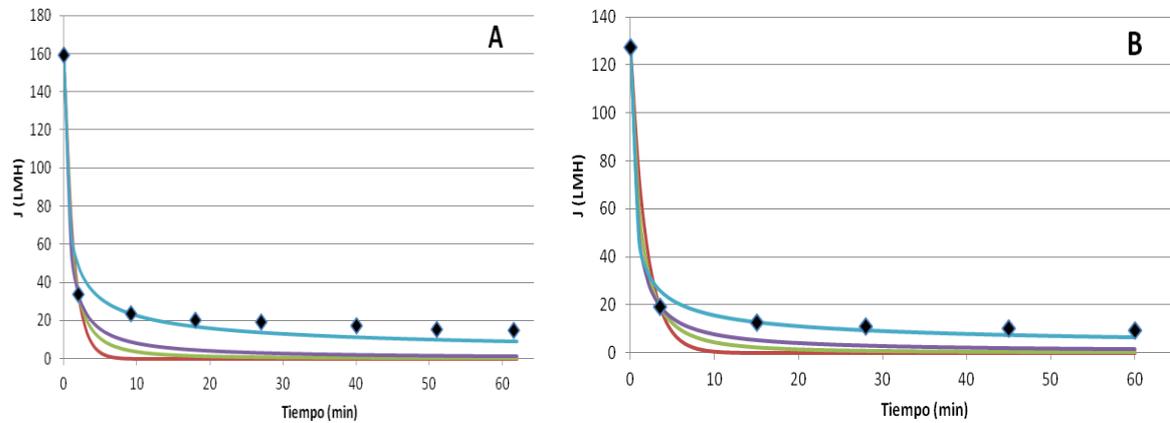


Figura 30. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración en lodo OH (A) y en lodo HT (B): bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (♦).

Para ambos tipos de lodos (Figura 30) se aprecia cómo, al igual que para el licor negro, el comienzo de la ultrafiltración no se ajusta a un único modelo, sino que coincide con varios de ellos, en concreto el primer punto experimental coincide con el modelo de bloqueo interno de membrana y bloqueo completo o parcial de poro. Sin embargo, a medida que avanza la operación, los datos de la filtración se ajustan mejor al modelo de formación de torta, especialmente en el caso del lodo HT, en el que se obtiene un valor de error relativo medio para este modelo del 18%, menor que el error en el caso del lodo OH para este modelo (25%). Este comportamiento puede deberse, tal y como se ha comentado con anterioridad, a que la torta no esté formada al principio del experimento, de ahí que predominen los otros modelos de ensuciamiento. A medida que transcurre la ultrafiltración, ésta se va formando, con lo que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de formación de torta.

Hay que tener en cuenta que aunque el modelo de formación de torta es el que más se ajusta, el sistema puede verse influido también por otros tipos de ensuciamiento.

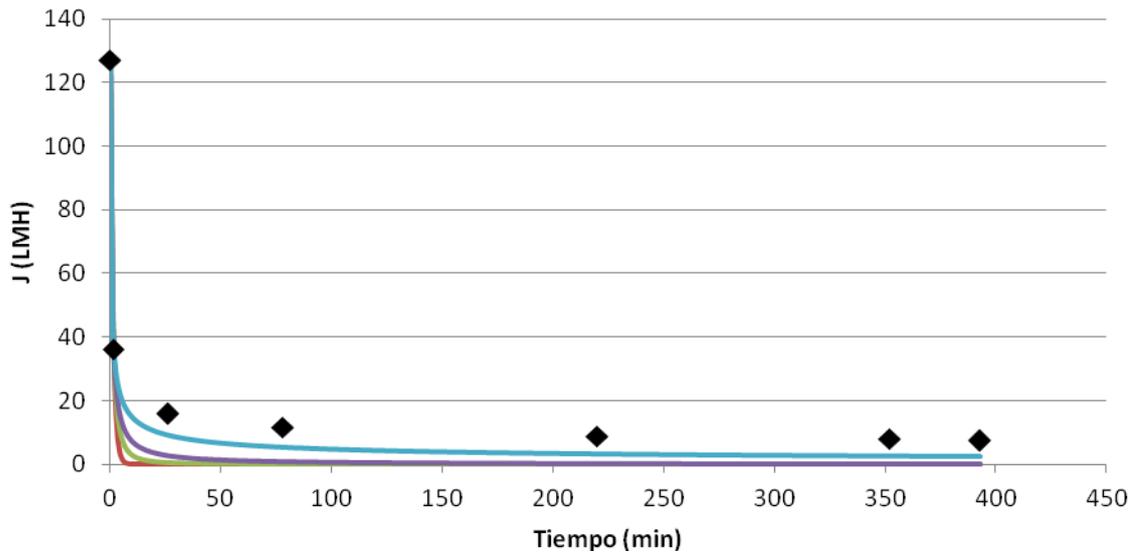


Figura 31. Modelos de ensuciamiento para el experimento de ultrafiltración de lodo OH en concentración: bloqueo completo de poro (rojo), bloqueo interno de membrana (verde), bloqueo de poro parcial (violeta), formación de torta (azul) y datos experimentales (◆).

Sin embargo, en el caso del experimento llevado a cabo en modo VCR para el lodo oxidado (Figura 31), los datos experimentales se ajustan en todo momento al modelo de formación de torta.

4.2.3. Análisis de parámetros físico-químicos: color, DQO y TOC

Estos parámetros fueron analizados con el fin de comprobar la eficacia de la ultrafiltración para la separación de dicho parámetros.

La retención del color de los experimentos realizados en reciclo total con lodos se muestran en la Figura 32. Los resultados obtenidos indican que se consigue una mayor retención en el lodo HT (0,67), siendo su valor un 60% inferior para el lodo OH. Esto puede deberse a que el lodo HT contiene moléculas más grandes que quedan en el retenido y dan color a la corriente.

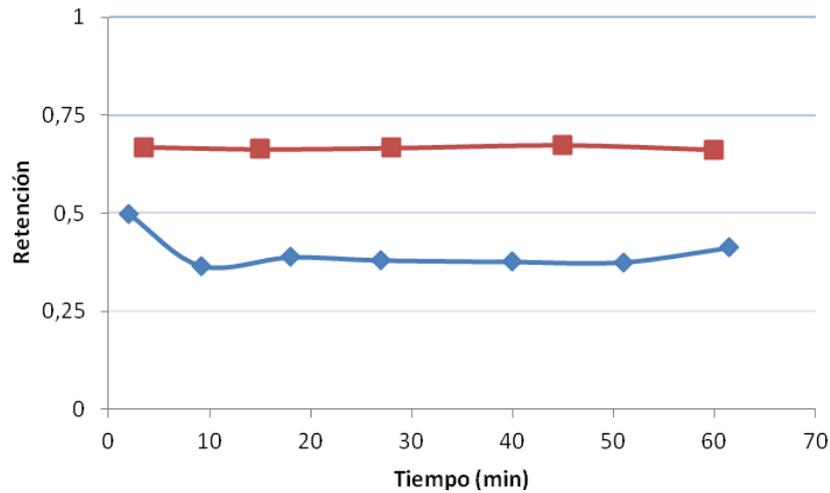


Figura 32. Retención de color del lodo OH (◆) y el lodo HT (■) en reciclo total.

Los datos de retención obtenidos para la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (TOC) cuando se operó en reciclo total se muestran en la Figura 33.

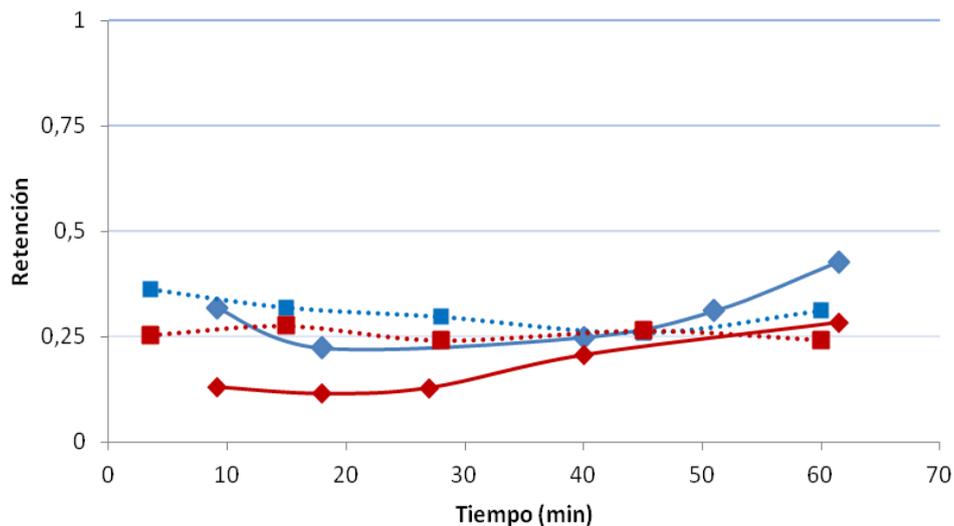


Figura 33. Retención de DQO del lodo OH (—◆—) y HT (····■····) y retención de TOC del lodo OH (—◆—) y HT (····■····) en reciclo total.

Se observa como la retención de DQO es ligeramente superior al TOC en ambos casos, obteniéndose retenciones más similares en el caso del lodo HT. Se observa también como los valores de retención de DQO al principio bajan un poco y luego suben, esto puede deberse a que al principio el sistema no está totalmente estable

En el caso del lodo OH se ve como, en general, la retención tanto de DQO como de TOC aumenta ligeramente con el tiempo obteniéndose un valor de retención de para DQO y TOC de 0,43 y 0,28, respectivamente. Sin embargo, para el caso del lodo HT, ambas retenciones se mantienen en torno a $0,30 \pm 0,03$ para la DQO y $0,25 \pm 0,01$ para el TOC. Esto puede deberse a que el lodo HT se ajusta mejor al modelo de ensuciamiento de formación de torta que el lodo OH. Así, al formarse más rápidamente la torta, las cantidades de moléculas que quedan retenidas se mantienen aproximadamente constantes.

Los mismos parámetros fueron medidos durante la filtración del lodo OH en modo VCR. Los resultados de retención se muestran en la Figura 34.

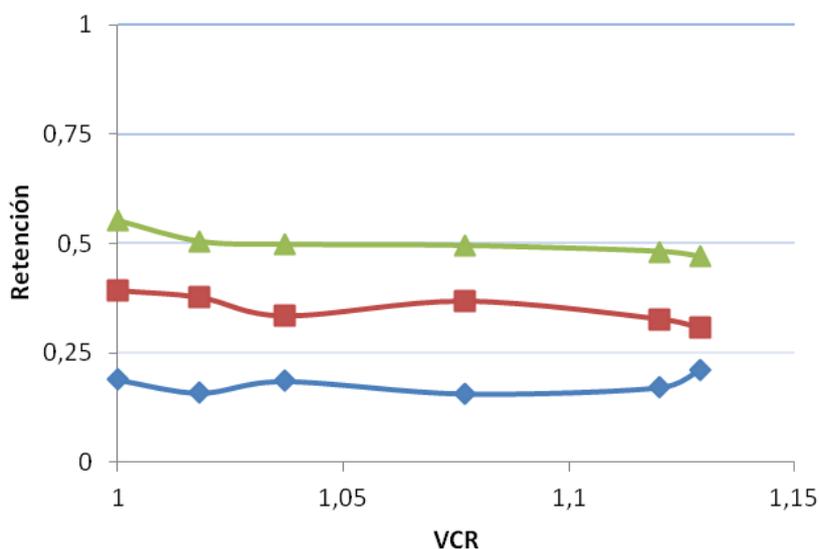


Figura 34. Retención de color (▲) DQO (◆) y TOC (■) en el experimento de ultrafiltración del lodo OH en concentración.

Se observa como los valores se mantienen aproximadamente constantes. Así, la retención de color fue de $0,50 \pm 0,02$, la de DQO fue $0,18 \pm 0,02$ y la del TOC $0,35 \pm 0,03$. Aunque se debe tener en cuenta que el factor de concentración es bastante bajo, cabe indicar que la formación de torta se debe llevar a cabo con rapidez en este tipo de ensayos, lo que puede dar a lugar al mantenimiento de la retención en torno a un determinado valor.

4.2.4. Análisis de moléculas de interés: carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos

La concentración de estas moléculas de interés se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Concentración inicial de carbohidratos, proteínas y ácidos húmicos del lodo OH y HT iniciales.

Tratamiento del lodo	Carbohidratos	Proteínas	Ácidos húmicos
OH	2,25 ± 0,05	3,3 ± 0,3	4,9 ± 0,3
HT	2,34 ± 0,04	3,6 ± 0,1	8,1 ± 0,2

Se puede ver como para el lodo HT, la concentración de estas biomoléculas es superior las del lodo OH, siendo una diferencia más notable en el caso de los ácidos húmicos.

A continuación se compara la retención de las distintas moléculas de interés en las filtraciones de OH y HT.

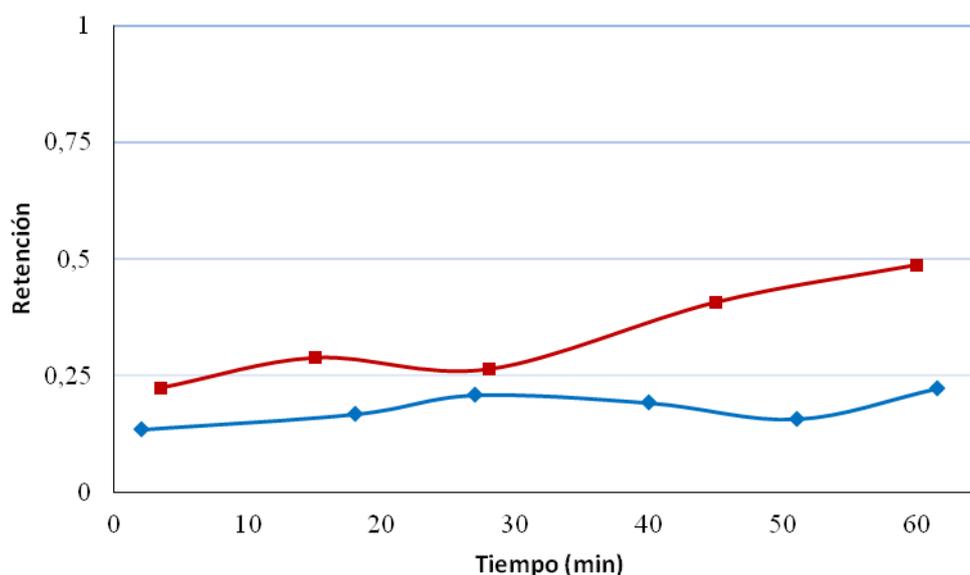


Figura 35. Retención de carbohidratos en las ultrafiltraciones de lodo OH (◆) y HT (■) en reciclo total.

La retención de carbohidratos (Figura 35), es mayor para el caso del lodo HT, y va aumentando con el tiempo, alcanzándose un valor próximo al 50% tras 60 min de filtración. Sin embargo, la retención en el caso del lodo OH fue menor en todos los puntos, manteniéndose alrededor de $0,17 \pm 0,03$.

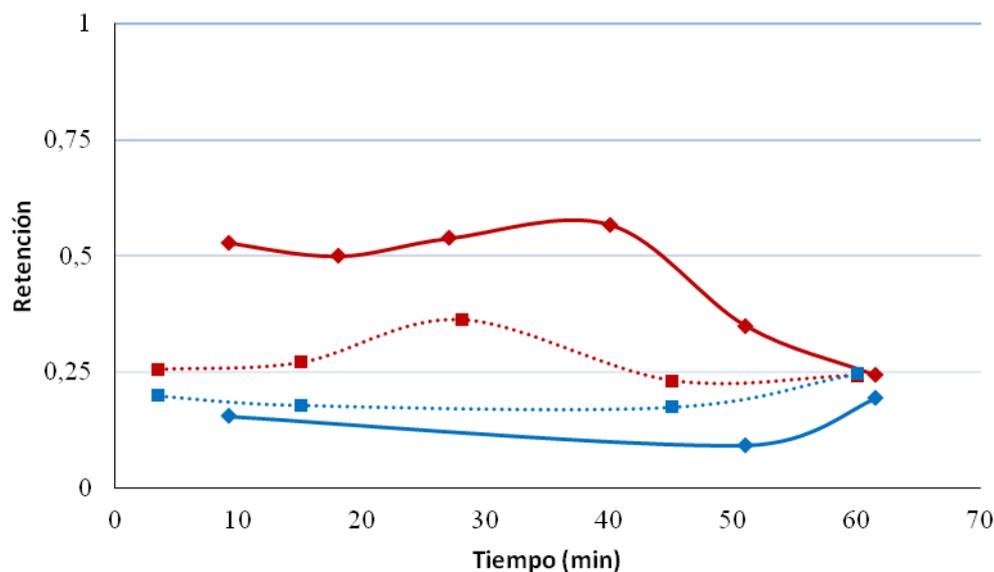


Figura 36. Retención de proteínas del lodo OH (—◆—) y HT (····■····) y retención de ácidos húmicos del lodo OH (—◆—) y HT (····■····) en reciclo total.

En cuanto a la retención de proteínas (Figura 36), al igual que en el caso de los carbohidratos, la retención resultó mayor para el lodo HT, en concreto, 1,4 veces superior a la obtenida para el lodo OH ($0,18 \pm 0,05$).

En el caso de los ácidos húmicos (Figura 36), la retención fue nuevamente mayor en el caso del lodo HT que el OH. Estas retenciones varían a lo largo del experimento, aumentando ligeramente al principio para finalmente disminuir, más acusadamente en el caso del lodo HT. Así, se alcanzó un máximo en torno al 55% y al 36% para el lodo OH y HT respectivamente.

Hay que tener en cuenta que puede existir cierto error experimental, tanto a la hora de realizar las medidas como durante la filtración (pequeñas fluctuaciones en la temperatura, la presión...) lo cual se traduce en la variación que se aprecia en los resultados.

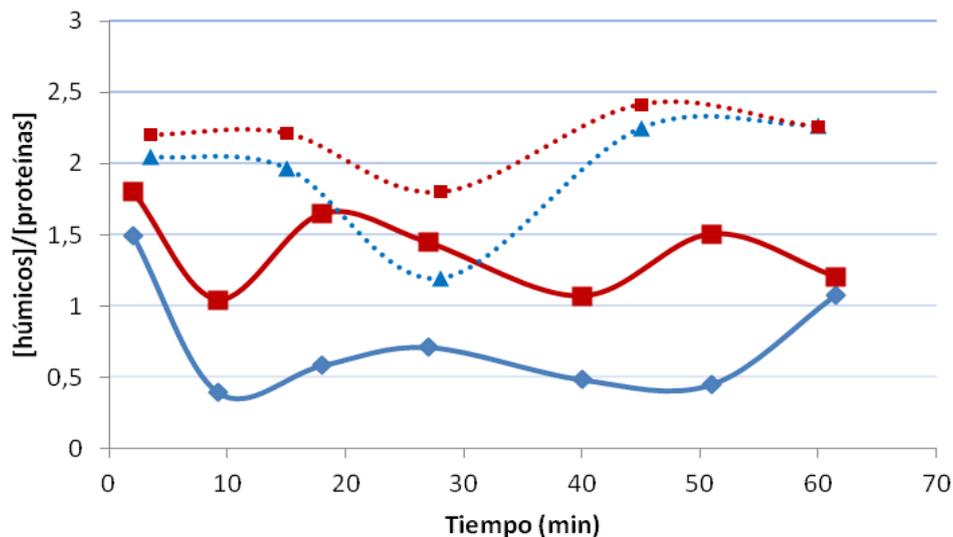


Figura 37. Relación entre ácidos húmicos y proteínas a lo largo del tiempo en la ultrafiltración de lodo OH y HT: Permeado OH (—◆—), retenido OH (—■—), permeado HT (···▲···) y retenido HT (···■···).

En cuanto a la relación entre húmicos y proteínas (Figura 37), cabe indicar que para el lodo HT resultó mayor que para el lodo OH. Además, se observó que la relación de estas moléculas fue mayor en el retenido que en el permeado, por lo que durante la filtración, dichas moléculas se separan entre sí, habiendo más ácidos húmicos en el retenido que en el permeado.

La retención de estas moléculas de interés también se estudia para el caso de la filtración de lodo OH en modo VCR (concentración).

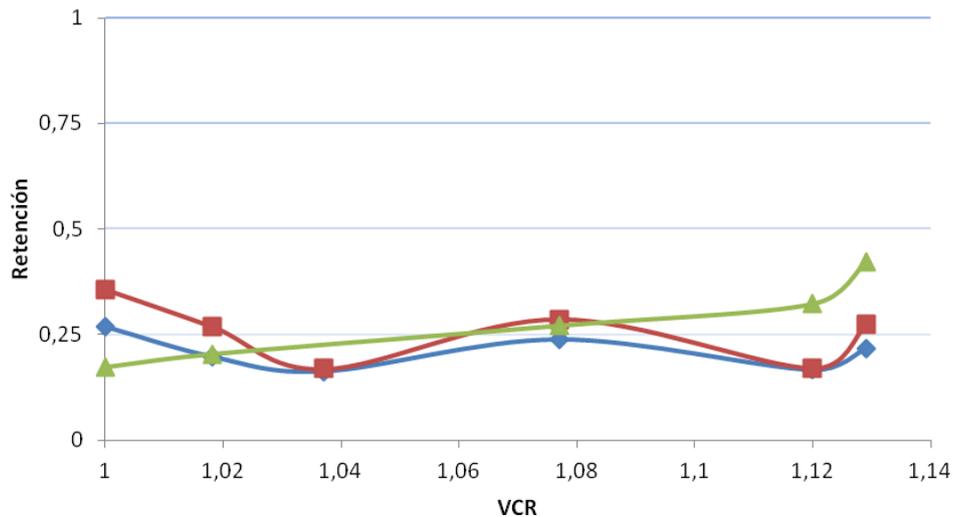


Figura 38. Retención de proteínas (◆), ácidos húmicos (■) y carbohidratos (▲) en la ultrafiltración en concentración de lodo OH.

Aunque el factor de concentración es bajo, en la Figura 38 se puede ver como la retención para el caso de carbohidratos aumenta a medida que aumenta este factor, sin embargo, para el caso de proteínas y ácidos húmicos la retención osciló alrededor en torno a $0,21 \pm 0,04$ y $0,25 \pm 0,07$, respectivamente.

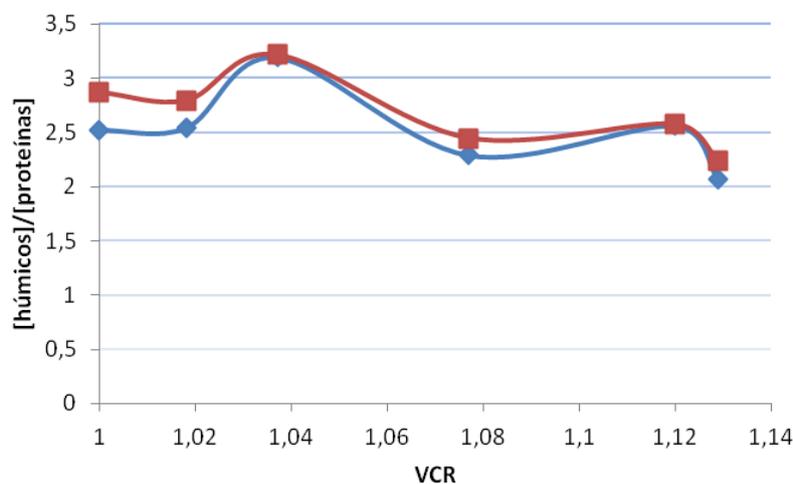


Figura 39. Relación entre ácidos húmicos y proteínas en el permeado (◆) y el retenido (■) de la ultrafiltración en concentración del lodo OH.

En lo relativo a la relación entre ácidos húmicos y proteínas (Figura 39) se aprecia un ligero aumento en el retenido con respecto al permeado. Sin embargo no se puede

considerar que ambas moléculas se separen durante la ultrafiltración, ya que la diferencia es muy pequeña.

5. Conclusiones

En cuanto a los experimentos de licor negro:

- Los mayores flujos de permeado se obtuvieron para el licor negro deslignificado, mientras que los menores fueron obtenidos para el licor negro lignificado. Ello es debido a la presencia de lignina que favorece el ensuciamiento de la membrana.
- El valor de viscosidad de los distintos tipos de licor negro tuvo un efecto significativo en la resistencia, obteniéndose el mayor valor para el licor negro deslignificado y el menor en el crudo.
- El ensuciamiento para los tres tipos de licor negro estudiados (crudo, lignificado y deslignificado) se ajustó al modelo de formación de torta. Además, se observó que la lignina juega un papel relevante en el mismo, ya que a mayor concentración de la misma, mejor es el ajuste de los datos al modelo.
- Los valores de retención obtenidos para color y carga contaminante (DQO y TOC) fueron menores para el licor negro deslignificado que para el licor crudo y el lignificado. En lo relativo a la retención de los ácidos orgánicos, se apreció el efecto Donnan para el ácido acético, fórmico, láctico, pirúvico y maleico. En este último, también se observó la influencia de un factor estérico, influenciado por la estructura y la concentración del soluto en el medio.
- La retención de los distintos ácidos para el licor negro deslignificado es muy variable y, normalmente, la curva sigue la misma tendencia.
- En el experimento de filtración de licor negro deslignificado en modo VCR, no se observan retenciones de ácidos orgánicos.

Para los experimentos con lodos:

- El flujo de permeado obtenido resultó ser menor en el lodo tratado por hidrólisis térmica (lodo HT) en comparación con el lodo tratado por oxidación húmeda (lodo OH). Asimismo, la resistencia calculada fue mayor para el lodo HT que para el OH. Ello es debido a que el lodo HT presenta una carga orgánica y contenido en ácidos húmicos más elevado que el lodo OH lo que provoca un mayor ensuciamiento de la membrana.

- El ensuciamiento para ambos tipos de lodos tratados hidrotérmicamente se ajustó al modelo formación de torta, aunque el error relativo medio fue menor para el lodo HT.
- De manera general, se han obtenidos mayores retenciones de carga orgánica (como DQO y TOC) y de color en el lodo HT que en el OH. Además, las retenciones de carbohidratos y proteínas también han sido superiores para este lodo, obteniéndose valores del 50% y 25%, respectivamente. Por ello, parece más adecuado el empleo de la hidrólisis térmica tanto desde el punto de vista de la recuperación de moléculas de interés como de reducción de la carga contaminante.
- El lodo HT tiene una mayor relación [proteínas]/[húmicos] que el OH, además, estas moléculas se separan habiendo una concentración mayor en retenido.
- La filtración de lodo OH en modo VCR permitió obtener retenciones de las biomoléculas de interés ligeramente mayores que las obtenidas en reciclo total, aunque sería necesario un factor concentración mayor para asegurar dicho resultado.

6. Símbolos

ABS	Absorbancia
C_p	Concentración en el permeado (ppm)
C_R	Concentración en el retenido (ppm)
CFV	Velocidad de flujo o <i>Cross flow velocity</i>
CN	Número de color
D	Diámetro interno (m)
DQO	Demanda química de oxígeno (g/L)
HT	Hidrólisis térmica
J	Flujo (LMH)
J_0	Flujo inicial (LMH)
K	Constante
LD	Límite de detección
OH	Oxidación húmeda
R	Resistencia (m^{-1})
Re	Número de Reynolds
t	Tiempo (s)
TOC	Carbono orgánico total (g/L)
VCR	Factor de concentración
v	Velocidad (m/s)

Símbolos griegos:

ρ	Densidad (kg/m^3)
μ	Viscosidad ($kg/(ms)$)

7. Bibliografía

Ácidos húmicos (s.f.) Recuperado de <https://www.acidoshumicos.com/acidos-humicos/>

Ácidos orgánicos en alimentación animal (2015). Recuperado de

<https://nutricionanimal.info/acidos-organicos-en-la-alimentacion-animal/>

Alonso, S., Herrero, M., Rendueles & Díaz, M. (2010). Residual yoghurt whey for lactic acid production, *34*, 931–938.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.041>

Amaya, J.L. (2017). *Antimicrobianos químicas en la industria alimentaria*. (Tesis doctoral, Universidad Nacional de Trujillo, Perú).

Andrade, J. E. (1999). Efecto del flujo de alimentación sobre la ultrafiltración del suero pasteurizado de queso.

Camarillo, R. (2007). *Separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología PSU*. (Tesis Doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, Castilla-La Mancha).

Cerdá, E. & Khalilova, A. (2016). Economía circular. Empresa, medio ambiente y competición, (401), 11-20.

Chávez-Sinfuentes, M. & Domine, M. (2013). Lignina , estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial, *4*(4), 15–46.

Cornejo, P. (2017). Los ácidos carboxílicos. Recuperado de <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n8/m9.html>

Cui, Z. F. y Muralidhara H. S. (2010) *Membrane technology: A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*. Oxford: BH

Dutournié, P., Limousy, L. Anquetil, J. & Déon, S. (2017). Modification of the Selectivity Properties of Tubular Ceramic Membranes after Alkaline Treatment.

<https://doi.org/10.3390/membranes7040065>

ENCE (s.f.). Biofábrica de Navia. Recuperado de <https://ence.es/biofabricas/navia/>

Fernández, P. (s.f.). Recuperación de productos y calor en la industria papelera.

Recuperado de pfernandezdiez.es

- García, M. (2010). Tratamiento de Aguas Residuales Industriales industriales – Parte II. [Apuntes académicos]. UGR. Recuperado de <http://www.ugr.es/~mgroman/archivos/TARI/teari-2.pdf>
- García, M. (2016). *Tratamientos hidrotérmicos para la revalorización de lodos de industria alimentaria: obtención de proteínas e hidratos de carbono*. (Trabajo final de máster, Universidad de Oviedo, Asturias).
- García, M., Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017). Protein recovery from solubilized sludge by hydrothermal treatments, *67*, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.051>
- Gómez-Rico, F. M. (2008). *Estudio de contaminantes orgánicos en el aprovechamiento de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas*. (Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Valencia).
- Gutiérrez, G. (2018). Métodos de separación en la industria alimentaria. Separación con membranas I. Criterios de selección. [Apuntes académicos]. Universidad de Oviedo Intranet.
- Hellstén, S., Lahti, J., Heinonen, J., Kallioinen, M., Mänttari, M., & Sainio, T. (2013). Chemical Engineering Research and Design Purification process for recovering hydroxy acids from soda black liquor. *Chemical Engineering Research and Design*, *91*(12), 2765–2774. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.001>
- Herryman Munilla, M., & Blanco Carracedo, G. (2005). Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, *XXXIX* (1), 49-59
- Huang, S., Ras, R. H. A., & Tian, X. (n.d.). Antifouling membranes for oily wastewater treatment : interplay between wetting and membrane fouling, 1–31.
- Lett, A. (2014). Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. *Revista Argentina de Microbiología*, *46*(1), 1–2. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=213030865001>
- Lowry, O., Rosebrough, N., Randall, R. J., & Lewis, A. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, *193*, 265-275. Recuperado de <http://www.jbc.org/content/193/1/265.citation>

- Mänttari, M., Lahti, J., Hatakka, H., & Kallioinen, M. (2015). Separation phenomena in UF and NF in the recovery of organic acids from kraft black liquor. *Journal of Membrane Science*, 490, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.048>
- MAPAMA (2018). Información pública de la estrategia Española de Economía Circular. Recuperado de <https://tinyurl.com/y4cl4cc8>
- Martí, M. (2014). Ácidos cosméticos para la piel. Recuperado de <https://blog.hola.com/farmaciameritxell/2014/06/acidos-cosmeticos-para-la-piel.html>
- Netto, R. (2011). Ácidos orgánicos presentes en la vida cotidiana. Recuperado de <http://www.alimentacion.enfasis.com/articulos/19261-acidos-organicos-presentes-la-vida-cotidiana>
- Ordoñez, S. (2019). Gestión y tratamiento de lodos de depuradora. [Apuntes académicos]. Universidad de Oviedo Intranet.
- Pola, L. (2018). *Obtención de ácidos grasos volátiles a partir de un subproducto lignocelulósico*. (Trabajo final de máster, Universidad de Oviedo, Asturias).
- Sampaio, M. (2016). Aplicación de modelos de filtración y ensuciamiento en biorreactores de membrana usados para depuración de aguas residuales. (Trabajo final de grado, Universidad de La Laguna, Canarias).
- Sanz, A. (2019). Tecnología de la celulosa. La industria papelera. *Química orgánica industrial*. Recuperado de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php>
- Schmitt, D., Beiser, N., Regenbrecht, C., Zirbes, M., & Waldvogel, S. R. (2017). Adsorption and separation of black liquor-derived phenol derivatives using anion exchange resins, *181*, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.004>
- Suárez-iglesias, O., Urrea, J. L., Oulego, P., Collado, S., & Díaz, M. (2017). Science of the Total Environment Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation . A review, *585*, 921–934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140>
- Teschke, K. Demers, P. (2011) Paper and pulp industry. Recuperado de <http://www.iloencyclopaedia.org/contents/part-x-96841/paper-and-pulp-industry>

- Urrea, J. L., Collado, S., Oulego, P., & Mario, D. (2017). Formation and Degradation of Soluble Biopolymers during Wet Oxidation of Sludge. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02664>
- Urrea, L., Collado, S., Laca, A., & Díaz, M. (2014). Wet oxidation of activated sludge : Transformations and mechanisms, *146*, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.043>
- Urrea, L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2017). Wet oxidation of the structural sludge fractions, *168*, 1163–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.033>
- Urrea, L., Collado, S., Oulego, P., Díaz, M., & Oviedo, E.-. (2016). Effect of wet oxidation on the fingerprints of polymeric substances from an activated sludge, *105*, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.004>
- Urrea, L., García, M., Collado, S., Oulego, P., Díaz, M., & Oviedo, E.-. (2018). Sludge hydrothermal treatments . Oxidising atmosphere effects on biopolymers and physical properties, *206*, 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.043>
- Wang, X., Tsuru, T., Nakao, S., & Kimura, S. (1997). The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, 4–9.
- Zappata, J. E. (2006). *Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración*. (Tesis doctoral, Universidad de Granada, Granada). Recuperado de <http://ddd.uab.cat/pub/landes/11394218v7p196.pdf>