

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y
Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera,
Celulosa y Papel

Maestranda
María Susana Martos

Ultrafiltración para la recuperación de subproductos de los licores residuales del proceso NSSC

Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en
Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”
OCyP

Directora
Dra. María Cristina Area

Posadas, 1999



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES



**ULTRAFILTRACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN
DE SUBPRODUCTOS DE LOS LICORES RESIDUALES
DEL PROCESO NSSC**

MARÍA SUSANA MARTOS

Directora: MARIA CRISTINA AREA

**Tesis presentada a la
Universidad Nacional
de Misiones como
exigencia parcial de la
Maestría en Madera,
Celulosa y Papel.
Facultad de Ciencias
Exactas, Químicas y
Naturales.**

-1999-

*A mis hijas,
María Gabriela
y María Agustina.*

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero Fernando Felissia, por todo el apoyo que me brindó.

A mi Directora de Tesis, María Cristina Area, por su ayuda y dedicación en la orientación de este trabajo de tesis.

Al Ingeniero Hugo Velez del Centro de Investigación de Celulosa y Papel, por el equipo de Ultrafiltración que me prestó y con el cual realicé mi trabajo de tesis.

Al Programa de Efluentes de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales por haber permitido que hiciera determinaciones en el espectofotómetro de su propiedad y por los ensayos de DBO; DQO y sólidos solubles que realizaron en forma desinteresada.

Y al Programa de Celulosa y Papel, por permitirme realizar las investigaciones en su laboratorio.

RESUMEN

El presente estudio examina el fraccionamiento de los licores residuales de un proceso semiquímico al sulfito neutro (NSSC), utilizando para ello membranas con composición química y tamaño de poros diferentes. Entre los procesos de pulpados tradicionales, el proceso NSSC sobrevive y mantiene su importancia pero en la mayoría de las fábricas que los utilizan es más urgente la necesidad de producir efluentes que no contaminen las corrientes de agua, que los factores económicos en la recuperación de los químicos del pulpado. Precisamente, la tecnología relativamente nueva de la ultrafiltración es una de las soluciones más económicas y eficientes cuando se desea separar azúcares de lignosulfonatos, obteniéndolos como subproductos de alto valor. Permite además, mejorar el efluente en cuanto a calidad y a cantidad produciendo agua apropiada para ser utilizada en reciclos y avanzar hacia el cerramiento de los circuitos. Las separaciones se realizaron con cuatro membranas con valores de "cut-off" de 500, 2.000, 3.000 y 10.000 Dalton (AMICON, tipos YC05, YM2, YM3 y PM10). A cada una de las fracciones separadas por UF se les hizo una estimación de la distribución de PM por CPG. También se les determinó el contenido total de sólidos presentes, orgánicos e inorgánicos, con análisis de sólidos totales (S.T., TAPPI 629-80), Lignosulfonatos (LS, TAPPI 250-79), Hemicelulosas (HC), Ácido Acético (A.A.) y Cenizas (TAPPI 413-93). La determinación de HC y A.A. implicó una hidrólisis ácida previa a su estimación como xilosas por HPLC. Se probaron dos concentraciones extremas para el licor de alimentación: 1 y 7% (S.T.), según datos encontrados en la bibliografía y como se observó que no había diferencias significativas, los ensayos se continuaron con una concentración intermedia del 3% (S.T.). Como la membrana YM3 tiene el coeficiente de rechazo de LS más alto, es la más apropiada para nuestro sistema. Se probó con una dia-ultrafiltración de cinco etapas y los resultados demostraron que solamente se justificaba realizar dos. En ensayos posteriores se incorporó la membrana YC05. Los análisis de DBO, DQO y sólidos solubles revelan una reducción significativa de los mismos con la aplicación del sistema batch propuesto combinando una membrana YM3 con una YC05. Finalmente, se estudió la posibilidad de aplicar este sistema de UF en una planta a escala industrial.

CONTENIDO

<u>AGRADECIMIENTOS</u>	III
<u>RESUMEN</u>	IV
<u>INDICE DE TABLAS Y CUADROS</u>	VIII
<u>LISTA DE ABREVIATURAS Y LETRAS GRIEGAS</u>	IX
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Objetivos	2
1.2. Justificación.....	2
1.2.1. Ultrafiltración	4
1.2.2. Contaminación Acuosa - Licores Residuales NSSC.....	5
2. PULPADOS SEMIQUÍMICOS	10
2.1. Generalidades	10
2.2. Composición de la Madera	10
2.3. Pulpado Semiquímico al Sulfito Neutro	13
2.4. Composición de los Licores.....	14
3. ULTRAFILTRACIÓN	18
3.1. Generalidades	18
3.2. Terminología de Ultrafiltración	18
3.2.1. <i>Proceso Discontinuo</i>	18
3.2.2. <i>Alimentación</i>	18
3.2.3. <i>Permeato</i>	19
3.2.4. <i>Retenido</i>	19
3.2.5. <i>Corte de Pesos Moleculares (cut-off)</i>	19
3.2.6. <i>Caída de Presión Hidráulica</i>	20
3.2.7. <i>Permeabilidad de la Membrana</i>	20
3.2.8. <i>Flujo</i>	20
3.2.9. <i>Flujo Cruzado</i>	21
3.2.10. <i>Taponamiento (fouling)</i>	21
3.2.11. <i>Presión Transmembrana</i>	22
3.2.12. <i>Polarización de la Concentración - Capa Gel</i>	22
3.2.13. <i>Rechazo (Rejection)</i>	25
3.2.14. <i>Rendimiento</i>	28
4. REVISIÓN DE ANTECEDENTES DE LA ULTRAFILTRACIÓN	30
4.1. Teoría de la Ultrafiltración	30
4.2. Recuperación de Subproductos por Ultrafiltración	34
4.3. Tratamiento de Efluentes por Ultrafiltración	43
5. MATERIALES Y MÉTODOS	51
5.1. Materiales.....	51
5.1.1. <i>Equipo para Ultrafiltración</i>	51
5.1.2. <i>Membranas - Tipos</i>	53
5.2. Métodos.....	56
5.2.1. <i>Sólidos Totales (ST): Orgánicos e Inorgánicos</i>	56
5.2.2. <i>Compuestos Orgánicos: Lignina - Hemicelulosas - Acido Acético</i>	57
5.2.3. <i>Compuestos Inorgánicos: Cenizas</i>	59
6. ENSAYOS PRELIMINARES	62
6.1. Preparación del Licor de Alimentación	62
6.2. Caracterización de las Membranas.....	62

6.3. Determinación del Fouling	63
6.4. Caída en el Flujo del Permeato.....	64
6.5. UF: Condiciones de Operación - Determinación de Compuestos y PM.....	65
6.6. Separaciones por Ultrafiltración: Desarrollo.....	67
7. ENSAYOS DEFINITIVOS.....	76
7.1. Obtención de Subproductos	76
7.1.1. Separaciones por Dia-Ultrafiltración.....	76
7.1.2. Separaciones por Dia-Ultrafiltración: Membranas YM3 – YC05	79
7.1.3. Separación de LS y HC Purificados	81
7.2. Tratamiento de Efluentes.....	84
7.2.1. Análisis de DBO y DQO	84
7.2.2. Unidad de Referencia de un Proceso NSSC.....	85
8. RESUMEN ESQUEMÁTICO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....	89
9. CONCLUSIONES.....	91
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>.....	93
<u>ANEXO A</u>.....	98

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Procesos de Filtración por Membranas.	3
Figura 1.2: Esquema de un Proceso de Separación por Membranas.	4
Figura 1.3: Distribución Regional del Mercado de Membranas.	5
Figura 3.1: Gradiente de Concentración durante la Polarización.	23
Figura 3.2: Porcentaje de Recuperación del Sólido.	28
Figura 5.1: Equipo para Ultrafiltración (TCF10).	52
Figura 5.2: Sistema de Canales Finos.	53
Figura 5.3: Sección Transversal de una Membrana para UF.	54
Figura 6.1: Caída en el Flujo de Agua y de Licor Residual con Respecto al Flujo Inicial de Agua.	64
Figura 6.2: Flujos del Permeato para Distintas Membranas (promedios cada 30 min).	65
Figura 6.3: Porcentajes de L.S., HC, A.A. y Cenizas en R y P Separados por YM2.	67
Figura 6.4: Ls, HC, A.A. y Cenizas en R y P, Separados por YM2, YM3 y PM10.	68
Figura 6.5: Tiempos de Retención de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector IR.	71
Figura 6.6: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM2 y Detector IR.	71
Figura 6.7: Tiempos de Retención de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector IR.	72
Figura 6.8: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector IR.	72
Figura 6.9: Tiempos de Retención de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector IR.	73
Figura 6.10: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector IR.	73
Figura 6.11: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector UV.	74
Figura 6.12: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector UV.	74
Figura 7.1: Esquema de Separación por Dia-Ultrafiltración.	77
Figura 7.2: Esquema de Separación por Dia-ultrafiltración Combinando Membranas YM3 y YC05.	80
Figura 7.3: Esquema de Separación de LS y HC Purificados por Dia-Ultrafiltración YM3 y YC05.	82
Figura 7.4: Esquema de la Fábrica de Pulpa Moldeada de Cippolletti (NSSC).	86
Figura 7.5: Esquema de la Fábrica de Pulpa Moldeada de Cippolletti (NSSC) con el Sistema de UF.	87

INDICE DE TABLAS Y CUADROS

Tabla 2.1: Pesos Moleculares Promedio de Lignosulfonatos y Hemicelulosas.....	16
Cuadro 5.1: Especificaciones Técnicas del Equipo de Ultrafiltración.....	51
Tabla 5.1: Tipos de Membranas - Cut off.....	56
Tabla 6.1: Concentración de L.S., HC, A. A. y Cenizas en P y R con YM2.....	67
Tabla 6.2: S.T., LS, HC, A.A. y Cenizas Contenidos en el L.O., R y P.....	69
Tabla 6.3: Rendimientos de las Separaciones con YM2, YM3 y PM10.....	69
Tabla 7.1: Resultados Obtenidos por Aplicación del Esquema de Separación de la Figura 7.1.....	78
Tabla 7.2: Resultados de las Separaciones Combinando las Membranas YM3 y YC05.....	79
Tabla 7.3: Resultados de las separaciones de LS Purificados por Dia-Ultrafiltración YM3.....	82
Tabla 7.4: Resultados de las Separaciones de LS Purificados por Dia-Ultrafiltración YC05.....	83
Tabla 7.5: Resultados de las Separaciones de HC Purificadas por Dia-Ultrafiltración y.....	83
Tabla 7.6: DBO, DQO y sólidos solubles del L.O. y Permeatos Seleccionados.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS Y LETRAS GRIEGAS

a) Abreviaturas

- A. A.: Ácido Acético.
A: Absorbancia.
A°: Amstrong.
AOX: Haluros Orgánicos Adsorbidos.
APP: Pulpado al Peróxido Alcalino.
AQ: Antraquinona.
BA: Barros Activados.
Bg: Resistencia Hidráulica de la Capa Gel.
Bm: Resistencia Hidráulica de la Membrana.
BRM: Bioreactor de Membranas.
C: Carbono.
c: Constante Ley de Beer.
CFG: Cromatografía de Filtración por Gel.
C_G: Concentración de la Capa Gel.
cm: Centímetro.
C_p: Concentración del Solute en el Permeato.
CPG: Cromatografía de Permeación por Gel.
C_R: Concentración del Solute en el Retenido.
CTMP: Pulpado Quimtermomecánico.
D: Difusividad.
d: Dilución.
DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno.
DPM: Distribución de Pesos Moleculares.
DQO: Demanda Química de Oxígeno.
EPA: Agencia Internacional de Protección del Medio Ambiente.
F: Flujo.
FAO: Organización para la Alimentación y la Agricultura de las Naciones Unidas.
g: Gramos.
G: Guayacilos.
gal: Galones.
-

GP: Grado de Polimerización.
H: p-Hidroxifenilos.
HC: Hemicelulosas.
HPSEC: Cromatografía de Exclusión por Tamaño de Alto Rendimiento.
hs: Horas
IR: Índice de Refracción.
k: Coeficiente de Transferencia de Masa (m/s).
kg: Kilogramos.
L.K.: Lignina Kraft.
L.N.: Licor Negro.
L.O.: Licor Original (tal cual).
l: Litros.
LS: Lignosulfonatos.
M: Peso de las Muestras.
min: Minutos.
ml: Mililitros.
NF: Nanofiltración.
nm: Nanómetros.
NSSC: Pulpado Semiquímico al Sulfito Neutro.
OH: Hidroxilos.
OI: Osmosis Inversa.
P: Permeato.
 P_{ext} : Presión Externa.
 P_{in} : Presión Interna.
PM: Pesos Moleculares.
 P_{perm} : Presión del Permeato.
PTM: Presión Transmembrana.
r.p.m.: revoluciones por minuto.
r: Diámetro de la Membrana.
R: Retenido.
 R_a : Coeficiente de Rechazo Aparente (Rejection).
Re: Número de Reynolds.
Rend.: Rendimiento.
 R_v : Coeficiente de Rechazo Verdadero.

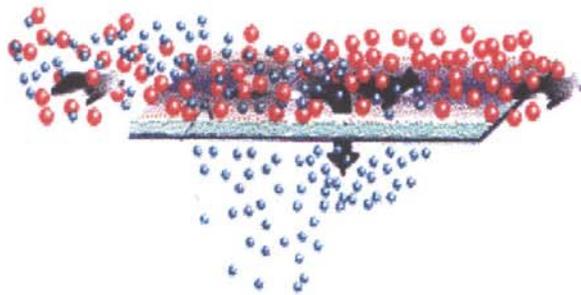
s: Segundos.
S: Siringilos.
SCMP: Pulpado Semi-químico.
S₁: Pared Primaria.
S₂: Pared Secundaria.
Sc: Número de Schmidt.
Sh: Número de Sherwood.
SI: Sólidos Inorgánicos.
SO: Sólidos Orgánicos.
ST: Sólidos Totales.
T: Temperatura.
TCF: Blanqueo Totalmente Libre de Cloro.
U.V.: Ultra-Violeta.
UF: Ultrafiltración.
v: Volumen.
VIS: Visible.
w: Velocidad Angular de la Celda Agitada.
W_l: Peso Fracción Líquida.
W_s: Peso Fracción Seca.
Z: Peso de Cenizas.
ZOSS: Membrana de Oxido de Zirconium.

b) Letras Griegas

π : Presión Osmótica de la Solución.
 f : Coeficiente de Separación.
 λ : Radio Stokes del Sólido/Radio de los Poros de la Membrana.

μm : Micrómetros.

CAPÍTULO 1



1. Introducción

1.1. Objetivos

- Evaluar la posibilidad de separar y recuperar subproductos de los licores residuales del proceso semiquímico al sulfito neutro (NSSC), aplicando técnicas de separación por ultrafiltración (UF).
- Comparar los niveles de contaminación de los licores originales con los ultrafiltrados, y estimar la posibilidad de instalar un sistema de UF a nivel industrial, analizando los niveles de demandas biológica y química de oxígeno obtenidas con el mismo (DBO y DQO).

1.2. Justificación

La tecnología de los procesos de separación por membranas se basa en el principio de que de los componentes de una mezcla líquida ó gaseosa, de acuerdo con sus características moleculares, pasan selectivamente a través de una membrana orgánica o inorgánica bajo determinadas condiciones de operación (1).

Hay en la industria una gran variedad de este tipo de procesos siendo los más utilizados la ósmosis inversa (OI), la nanofiltración (NF), la ultrafiltración (UF) y la microfiltración (MF) (2). Cada uno de ellos requieren membranas con características diferentes y como se muestra en la figura 1.1, éstas influyen en el tipo y en el tamaño de las partículas que separan (coloides, moléculas orgánicas disueltas e iones) y en las presiones que necesitan para funcionar.

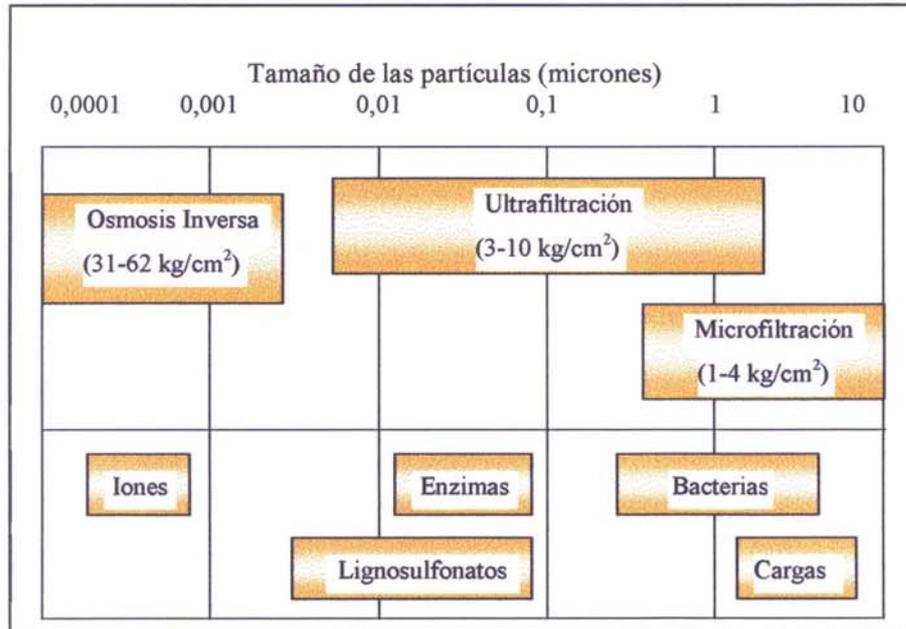


Figura 1.1: Procesos de Filtración por Membranas.

Además de la utilización de los procesos con membranas para concentrar, purificar y fraccionar soluciones, las exigencias actuales para la protección del medio ambiente hacen que estos procesos sean atractivos para el tratamiento de efluentes (1). En particular, las aguas residuales de la industria de la pulpa y el papel son altamente contaminantes cuando usan productos tóxicos, y demandan tratamientos específicos para minimizar el impacto ambiental de descarga en los cursos receptores.

Entre los procesos de pulpados tradicionales, el proceso NSSC sobrevive y mantiene su importancia (3). Las tendencias modernas se orientan hacia su utilización como reemplazo parcial de las pulpas Kraft, pues tienen la ventaja de poseer mayor rendimiento para propiedades de resistencia similares.

En la mayoría de las fábricas NSSC, es más urgente la necesidad de producir efluentes que no contaminen las corrientes de agua que los factores económicos en la recuperación de los químicos del pulpado.

La tecnología relativamente nueva de ultrafiltración es una de las soluciones más económicas y eficientes cuando se desea separar azúcares de lignosulfonatos,

obteniéndolos como subproductos de alto valor(4). Permite además, mejorar el efluente en cuanto a calidad y a cantidad produciendo agua apropiada para ser utilizada en reciclos, y avanzar hacia el cerramiento de los circuitos.

1.2.1. Ultrafiltración

La ultrafiltración (UF) se encuentra en la actualidad sólidamente establecida como medio para separar sustancias en solución, por tamaño molecular y conformación (4, 5). Se trata de una técnica simple que no requiere de reacciones químicas, cambios de fase ó dilución. Utiliza además bajas presiones y un equipo relativamente sencillo, cuyo esquema se representa en la figura 1.2.

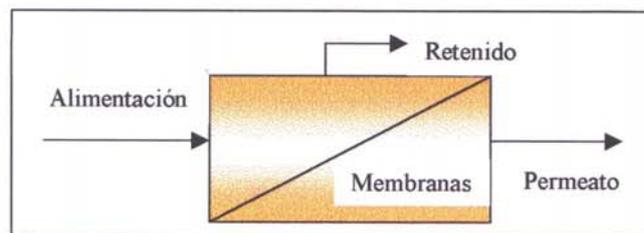


Figura 1.2: Esquema de un Proceso de Separación por Membranas.

El sistema de ultrafiltración produce efluentes más limpios que los procesos que involucran un tratamiento químico (6). El agua tratada tiene menos sólidos en suspensión o disueltos y es mucho más fácil de reciclar. También el sistema de ultrafiltración será más económico cuando el costo de eliminación de lodos es alto ó poco práctico.

Entre sus desventajas se pueden citar las velocidades de flujo relativamente bajas y costos de instalación y de bombeo elevados (2). Los trabajos de investigación

en desarrollo intentan, por ejemplo, minimizar el efecto del taponamiento de las membranas y aumentar así la eficiencia del proceso.

Los principales costos de operación de un sistema de UF involucran: reemplazo de membranas, consumo de energía, mano de obra, eliminación de lodos y mantenimiento (6). Con respecto al tratamiento químico, el costo total de operación de la ultrafiltración es aproximadamente 30% menor.

Son varias las compañías que fabrican equipos de ultrafiltración para instalaciones a escala industrial (1). Éstos se están utilizando en fábricas de pulpa y papel de Estados Unidos, Francia, Suiza y Japón, con la distribución que se muestra en la figura 1.3.

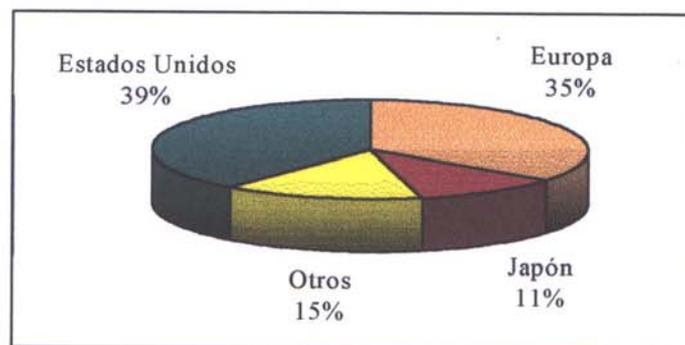


Figura 1.3: Distribución Regional del Mercado de Membranas.

1.2.2. Contaminación Acuosa - Licores Residuales NSSC

Las actividades humanas y los desastres naturales pueden tener consecuencias adversas sobre el medio ambiente (7). Es difícil que los seres humanos puedan ocasionar un impacto en la naturaleza de la magnitud del terremoto en Guatemala ó la erupción de un volcán. Estos desastres naturales no se consideran como contaminantes porque no se pueden controlar. Las personas, en cambio, tienen la responsabilidad de regular sus acciones de manera de satisfacer sus necesidades

produciendo un impacto mínimo sobre el medio ambiente para que la naturaleza pueda adaptarse a sus propias interacciones.

Un camino para alcanzar esta meta es el requerimiento de “descarga cero”, lo cual significa descarga cero de contaminantes al agua ó al aire. Si bien esto es teóricamente posible, es necesario realizar una evaluación de costos versus beneficios, contemplando los recursos y energía necesarios para extraer todos los contaminantes que se envían a las corrientes de agua y de aire.

La contaminación del agua se puede definir como la introducción en un curso de agua de aquellas sustancias cuya naturaleza y cantidad alteran su calidad natural volviéndola perjudicial para ciertos usos.

Un contaminante es toda sustancia que puede alterar el medio ambiente. La industria de la pulpa y el papel se encuentra en quinto lugar en el ranking de las industrias que más contribuyen a la contaminación del agua (8). Las principales niveles de contaminación en esta industria son: los sólidos disueltos, la demanda de oxígeno, la toxicidad, y el color. La mayor parte de los esfuerzos están enfocados hacia la eliminación de sólidos y la demanda de oxígeno. El color es una preocupación crítica sólo cuando el factor de dilución en el agua receptora es bajo y ésto afecta la penetración de la luz, produciendo de esta manera un impacto en el crecimiento de las plantas del sistema acuoso.

Analíticamente, el contenido de sólidos totales de un efluente se define como toda la materia que permanece como residuo después de su evaporación a 103-105°C (7).

La DBO es una medida del oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica rápidamente biodegradable de una muestra, a través de la acción de microorganismos contenidos en la misma. El método de dilución clásico determina el oxígeno disuelto antes y después de un período de incubación a 20°C. El período de incubación más usado es el de 5 días. Así, DBO₅ se utiliza para designar un período de incubación de 5 días a 20°C, si no se indica otra temperatura.

La DQO es una medida de la cantidad de oxígeno consumido por una muestra de efluente, al ser tratada con agentes oxidantes fuertes tales como permanganato ó

dicromato de potasio. La prueba se realiza a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador. Se determina en 3 horas.

Varios constituyentes de los efluentes de las fábricas de pulpa y papel fueron identificados como tóxicos. Si bien la tendencia es relacionar la toxicidad con los compuestos cloro-orgánicos, es importante recordar que algunos materiales no clorados como los ácidos grasos y resínicos, son también tóxicos. Las determinaciones de AOX (haluros orgánicos adsorbidos) son una medida de la cantidad de compuestos cloro-orgánicos adsorbidos sobre carbón activado que luego se lava con solución de nitrato para separar el ión cloro. Luego, el carbón y la materia orgánica adsorbida se queman cuantitativamente, los gases de la combustión que contienen el HCl se recuperan y por titulación estequiométrica se determina cualitativamente el ion cloro.

El problema más importante en la mayoría de las plantas de pulpas semiquímicas que emplean procesos de pulpado alcalino, al sulfito neutro o al peróxido alcalino (APP) y que no cuentan con un ciclo de recuperación de químicos, es que presentan descargas de poco volumen con alta concentración de DBO y DQO (6). En estas plantas, el 20-40% de la materia prima queda disuelta en los químicos de pulpado y juntos son descargados en el efluente (9). Así, los efluentes de las fábricas contienen material orgánico e inorgánico. El material orgánico, proveniente de la madera, consiste principalmente de lignina, carbohidratos, y los productos provenientes de la degradación de estos materiales. Cuando se usa carbonato de sodio como buffer, se pueden recuperar soda, y sulfito de los licores residuales NSSC, además de ácido acético en forma de acetato de sodio (una latifoliada tiene de un 3-5% de grupos acetilos que son saponificados durante la digestión)

La presencia de cantidades importantes de sólidos en los efluentes de las plantas de pulpa y papel explicarían la intalación en casi todas ellas de un tratamiento primario, que consiste de un pretratamiento químico para la coagulación y la floculación seguido por una sedimentación (más usada), flotación ó filtración (2). Así como el tratamiento primario es sinónimo de clarificación, el secundario es sinónimo de tratamiento biológico. En cuanto al tratamiento terciario clásico, éste es una filtración convencional. La ultrafiltración es un proceso de filtración más moderno

que con los avances tecnológicos no necesariamente deba aplicarse como tratamiento terciario, sino para reemplazar por ejemplo, el tratamiento primario.

Las reglamentaciones de la Agencia Americana de Protección del Medio Ambiente (EPA), de conformidad con el Acta del Agua Limpia de 1977 y su enmienda en 1987, establecen las limitaciones para los efluentes y las normas para la calidad del agua (7). Su apartado 430 se aplica a todas las fábricas de pulpa y papel que descargan o podrían descargar contaminantes provenientes del proceso de fabricación en las aguas de los Estados Unidos.

Para el caso específico del proceso NSSC, los valores máximos para 1 día según las directivas de la EPA para la limitación de efluentes (reducción que se espera obtener con la aplicación de la "Mejor Tecnología Práctica") son:

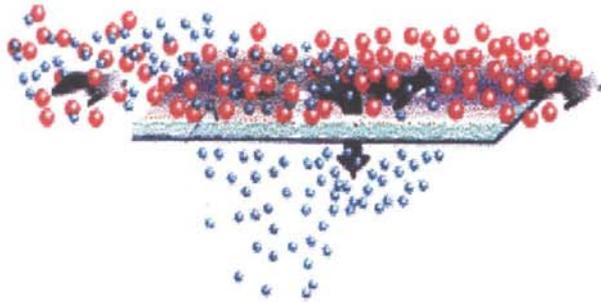
- DBO5: 8 kg / 1000 kg de producto.
- ST: 12,5 kg / 1000 kg de producto.
- pH: 6-9.

En Canadá, aunque el gobierno federal ha publicado unas directivas mínimas de descarga, la responsabilidad principal para la regulación de la reducción de la contaminación y el control ha sido transferida normalmente a las provincias (8). En la mayoría de los casos las normas provinciales son más restrictivas que las directivas federales y estipulan límites progresivamente menores a las fábricas a medida que son capaces de cumplirlas.

Las directivas referentes a la calidad del agua en Estados Unidos y Canadá son generalmente administradas mediante el sistema de permisos. Las directivas se suelen aplicar uniformemente, pero teniendo en cuenta las localizaciones específicas.

Donde existen condiciones ambientales más sensibles, se imponen limitaciones más estrictas. Criterio que también se utiliza en Argentina.

CAPÍTULO 2



2. Pulpados Semiquímicos

2.1. Generalidades

Los pulpados semiquímicos combinan métodos químicos y mecánicos (9). Conceptualmente pueden comprender todo el rango de rendimientos de pulpas entre los pulpados puramente químicos y los puramente mecánicos. En la práctica incluyen rendimientos en un rango entre el 70-85%, límite de los procesos de alto y de ultra alto rendimiento.

El continuo crecimiento de los pulpados semiquímicos durante las últimas décadas es en gran parte resultado de la adaptabilidad de las latifoliadas (más abundantes y de menor costo que las coníferas), para producir pulpas mediante estos procesos. Estos tipos de pulpados han sido limitados casi completamente a las latifoliadas. Las pulpas hechas con coníferas requieren más energía para fibrilar y refinar. Aunque a partir de 1976 comenzó a utilizarse en este tipo de pulpados la Antraquinona (AQ) como catalizador para acelerar la deslignificación de las coníferas, lo que permitió obtener pulpas de excelente calidad y mejorar los rendimientos.

2.2. Composición de la Madera

La mayor parte del material orgánico presente en los licores residuales de los procesos semiquímicos proviene de la lignina (lignosulfonatos) y de las hemicelulosas (10).

El término lignina, introducido en 1819 por Candolle, deriva del latín *lignum* (madera). Es el tercer constituyente importante en la pared celular. El porcentaje presente en las latifoliadas varía entre 17-25% y en las coníferas entre 24-32% aproximadamente. La lignina tiene propiedades ligantes excepcionales. Su presencia

otorga resistencia a las paredes celulares. En la fabricación de pulpas para papel, se extrae en mayor o menor grado, por lo cual, el conocimiento de la naturaleza química de este elemento es indispensable para la comprensión de los procesos de fabricación, así como para el conocimiento y utilización de los licores residuales.

La concentración de lignina es más alta en la lámina media que en la pared secundaria (S_2) (11). Pero, como esta última es más gruesa, el 70% de la lignina de las coníferas se localiza allí, principalmente en la S_2 (demostrado por los análisis cuantitativos realizados con microscopía UV). En las latifoliadas ocurre algo similar, aunque para este caso hay más incertidumbre sobre los resultados analíticos porque la madera es más heterogénea.

La química de la lignina es extremadamente compleja (12). Se trata de un polímero basado en unidades de fenilpropano, y su estructura química es rica en grupos funcionales como hidroxilos (OH) y metoxilos (CH_3O) unidos a los átomos de carbono del benceno.

Se las clasifica en general como guayacil-ligninas (G-ligninas: constituidas principalmente por polímeros del alcohol coniferílico) y guayacil-siringil ligninas (GS-ligninas: constituidas por cantidades variables de núcleos guayacilo y siringilo, y pequeñas cantidades de p-hidroxifenilo).

Las ligninas de coníferas y latifoliadas difieren con respecto a la cantidad de unidades guayacilos (G), siringilos (S) y p-hidroxifenilos (H). Mientras que la mayoría de las coníferas se clasifican como G-ligninas con cantidades menores de GS-ligninas, la composición en las latifoliadas es más variada, siendo en general SG-ligninas.

Asociados con la celulosa en la pared celular se encuentran los polímeros de carbohidratos conocidos como hemicelulosas (13). Están presentes en las coníferas en porcentajes de 5 a 10% y en las latifoliadas de 15 a 30%. Estos oligosacáridos están compuestos por unidades de pentosas y hexosas. Contienen la mayoría de las xilosas y arabinosas (5 átomos de C) y de galactosa y manosa (6 átomos de C) de una fibra.

En las coníferas, las hemicelulosas principales son galactoglucomananos (20%) con pequeñas cantidades de arabinoglucoronoxilanos. Los glucomananos están formados por una cadena de unidades (1-4) β -D-xilopiranosas parcialmente sustituidas en el C-2 por ácido 4-O-metil α -D-glucurónico y en el C-3 por α -L-arabinofuranosa.

En las latifoliadas, los glucuronoxilanos son más abundantes (15-30%), con una cantidad menor de glucomananos (2-5%). Los primeros están constituidos por unidades (1-4) β -D-xilopiranosas. Las unidades de xilosa están parcialmente sustituidas por ácido (1-2) 4-O-metil α -D-glucurónico y grupos acetilos en las posiciones C-2 y C-3. Las unidades de glucomananos están compuestas por (1-4) β -D-glucopiranosas y (1-4) β -D-manopiranosas.

Las hemicelulosas son más reactivas que la celulosa y se disuelven en álcalis fuertes. También son más rápidamente hidrolizadas por ácidos que la celulosa. Su mayor solubilidad y susceptibilidad a la hidrólisis resulta de su estructura amorfa y sus pesos moleculares más bajos.

En las coníferas, las hemicelulosas se localizan preferentemente en el exterior de la S_2 y en las latifoliadas, los glucuronoxilanos están presentes en la pared primaria (S_1), y en el exterior de la S_2 (11).

Para este trabajo se usarán los licores residuales de un proceso NSSC obtenidos en un trabajo previo, para el cual se utilizó como materia prima álamo (*Populus deltoides*) proveniente del Delta del Río Paraná, en Argentina (14).

La composición química de la madera es la siguiente:

- Celulosa Seifert: 41,8%.
 - Lignina Klason: 24,2%.
 - Lignina Soluble: 3%.
 - Hemicelulosas (diferencia): 26,1%.
 - Extractivos en alcohol-benceno: 2,6%.
 - Extractivos en agua caliente: 2,3%.
 - Cenizas: 0,84%.
-

2.3. Pulpado Semiquímico al Sulfito Neutro

La primera fábrica de NSSC comenzó a operar en 1925 para la fabricación de papel onda (3). El producto encontró una aceptación rápida y luego de la primera publicación sobre el proceso (por Rue, Wells, Rawling y Staidl del Laboratorio de Productos Forestales en 1926), varias fábricas similares fueron puestas en operación. Según las proyecciones de la Organización para la Alimentación y la Agricultura de las Naciones Unidas (FAO), están previstas nuevas instalaciones de este proceso de pulpado para el siglo 21°.

En el pulpado semiquímico al sulfito neutro (NSSC), el material lignocelulósico es pulpado con una solución de sulfito de sodio que contiene como buffer una pequeña cantidad de un agente alcalino tal como carbonato de sodio, bicarbonato ó hidróxido (9). Estas pulpas se usan para:

- La producción de papel onda.
- Como reemplazo parcial de las pulpas kraft sin blanquear.
- Blanqueadas para impresión y escritura, cartulinas y papel tisú.

Casi todas las latifoliadas de importancia de las zonas templadas son apropiadas para los pulpados NSSC. Con abedul, eucalipto y álamo pueden prepararse pulpas semiquímicas con excelentes propiedades de resistencia.

En este proceso, la disolución de la lignina se describe como un proceso en dos etapas: sulfonación seguida de hidrólisis. Algunas de las moléculas son tan pequeñas que la solubilización comienza con la sulfonación y se disuelven inmediatamente. Las moléculas más grandes por el contrario, deben hidrolizarse antes de que puedan pasar a solución. Como la sulfonación tiene lugar lentamente, en una extensión limitada, e involucrando sólo los grupos de la lignina que se encuentran en la posición " α ", se requieren temperaturas elevadas (en el rango de 160-190°C) para completar la reacción en un tiempo razonable.

Aunque la sulfonación es más pronunciada en la lignina de coníferas que en la de latifoliadas, las maderas de coníferas reaccionan más lentamente y requieren más químicos para un grado de deslignificación dado (9).

Durante las cocciones de latifoliadas al sulfito neutro, las hemicelulosas de peso molecular más elevado se disuelven y se degradan constantemente (13). Parte de estos polisacáridos sobreviven a la digestión y se pueden recuperar de los licores residuales. En el licor se encuentra escasa cantidad de azúcares simples, disacáridos y trisacáridos indicando que los oligosacáridos de bajo peso molecular se degradan fácilmente a ácidos aldónicos y sulfocarbónicos, en presencia de concentraciones altas de iones sulfito.

Una solución acuosa de sulfito de sodio es alcalina y tiene un pH por encima de 9 (9). Cuando se calienta con astillas de madera se vuelve ácida, a menos que se trate de una solución bastante concentrada ó que se le incorpore un alto contenido de algún buffer, permitiendo la saponificación ó hidrólisis de los grupos acetilos asociados con las hemicelulosas.

Las latifoliadas típicas liberan grupos acetilos equivalentes al 3-5% y las coníferas típicas al 1-1,5% sobre madera. Se forma también una pequeña cantidad de ácido fórmico.

2.4. Composición de los Licores

Son pocas las referencias existentes sobre la caracterización de licores residuales del proceso semiquímico al sulfito neutro (14). En general su pH varía de 6,5 a 8,5; y contienen 10-13 g/l de acetato de sodio y 8-22% de sólidos totales. Su poder calorífico es bastante bajo, de 6,3 a 12,7 GJ/t. Las hemicelulosas están parcialmente degradadas con un grado de polimerización (GP) de 115-131, siendo la viscosidad proporcional al contenido de polisacáridos.

Este tipo de licores residuales es más corrosivo que los de un proceso Kraft, aún después de la neutralización. El sistema de recuperación más usado es la llamada recuperación cruzada (“cross recovery”) con los licores residuales Kraft.

Como se mencionó, esta es la continuación de un trabajo de optimización del proceso NSSC, en el que se utilizó un diseño experimental tipo Central Compuesto (29 cocciones, incluyendo 5 puntos centrales) (3). Los estudios anteriores analizaron las posibilidades de reducción del contenido de sólidos inorgánicos en los licores residuales obteniendo así una relación de sólidos inorgánicos/orgánicos más baja. Para esto se utilizó una carga de químicos menor que la usual, y se intentó además mejorar las propiedades físicas de las pulpas. Se identificaron y cuantificaron los compuestos presentes en los licores residuales y se determinaron los pesos moleculares (PM) promedio y la distribución de PM de lignosulfonatos y hemicelulosas presentes.

Los porcentajes de los diferentes compuestos orgánicos presentes en todos los licores residuales del estudio (con respecto a SO) son:

- Lignosulfonatos: 59 – 69%.
- Hemicelulosas: 2 – 24%.
- Azúcares simples: no se detectaron.
- Ácido acético: 12 – 29%.
- Ácido fórmico: 1.6 – 2.4%.

El licor utilizado en el presente trabajo es una mezcla en partes iguales de las corridas 11, 18 y 24 correspondientes al trabajo anterior (14). Estos licores tienen un contenido promedio de:

- Sólidos Totales (ST): 3,67 g/100g licor.
- Sólidos Orgánicos (SO): 2,18 g/100g licor.
- Sólidos Inorgánicos (SI): 1,49 g/100g licor.
- SI/SO: 0,70.
- Lignosulfonatos: 1,30 g/100g licor.
- Xilanos: 0,42 g/100g licor.
- Ácido Acético: 0,37 g/100g licor.
- Ácido Fórmico: 0,04 g/100g licor.

Los pesos moleculares promedio y distribución de PM se obtienen mediante la Cromatografía Líquida de Exclusión por Tamaño (HPLC-SEC), también llamada

de permeación por gel (CPG, con solventes orgánicos) o de “filtración por gel” (CFG, con solventes acuosos) (ver ANEXO A) (16).

Los estudios realizados indican que tanto los lignosulfonatos como las hemicelulosas presentan dos picos en los cromatogramas. Todas las condiciones de pulpado generan lignosulfonatos solubles que tienen similar distribución de pesos moleculares. El valor medio de los pesos moleculares de los lignosulfonatos es bastante bajo. La distribución de pesos moleculares de las hemicelulosas es muy variable y depende de las condiciones de pulpado.

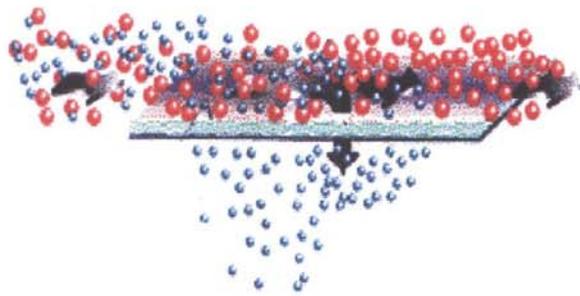
En la tabla 2.1 se presentan, para la mezcla de licores utilizada en el presente trabajo, los pesos moleculares promedio de los dos compuestos y los porcentajes correspondientes.

Tabla 2.1: Pesos Moleculares Promedio de Lignosulfonatos y Hemicelulosas.

	Lignosulfonatos		Hemicelulosas	
	PM (promedio)	% (en el licor)	PM (promedio)	% (en el licor)
Primer Pico	1000-1200	44	17000	65
Segundo Pico	235	39	1000	16-35

Una comparación de la distribución de PM de lignosulfonatos y hemicelulosas indica que tienen tamaños moleculares diferentes y que si consideramos solamente los pesos moleculares, podrían separarse por ultrafiltración eligiendo una membrana apropiada.

CAPÍTULO 3



3. Ultrafiltración

3.1. Generalidades

La ultrafiltración (UF) es el rechazo selectivo y eficiente de solutos producido por el flujo convectivo del solvente a través de una membrana (17).

El presente trabajo estudia la posibilidad de separar los diferentes compuestos químicos de los licores. Para ello es necesario encontrar, entre otras cosas, el tipo de membrana más apropiado y la concentración del licor de entrada que nos permitan obtener una mayor eficiencia en el trabajo, teniendo en cuenta otras variables como la presión y la velocidad de flujo transversal.

Es relevante asimismo caracterizar las membranas seleccionadas mediante el cálculo de los parámetros: coeficiente de retención, permeabilidad y vida útil.

3.2. Terminología de Ultrafiltración

3.2.1. Proceso Discontinuo

Un proceso discontinuo (“batch”) es un volumen fijo de solución contenida en un tanque al cual retorna el concentrado durante el proceso (17).

3.2.2. Alimentación

La alimentación es la solución de la muestra que entra al equipo. También se usa para denominar a la solución que queda corriente arriba de la membrana (17).

3.2.3. Permeato

El permeato (Filtrado) es la solución que pasa a través de la membrana y que contiene el soluto y el solvente que no quedan retenidos por la misma (17).

3.2.4. Retenido

El retenido (Concentrado) es la fracción que contiene las especies rechazadas por la membrana (17).

3.2.5. Corte de Pesos Moleculares (“cut-off”)

El Corte de Pesos Moleculares (“cut-off”) es el peso molecular de un soluto globular que es rechazado por la membrana en un 90% (17). El rechazo está afectado por la forma de las moléculas, sus características eléctricas, etc.

Para una misma membrana, el “cut-off” seleccionado debe situarse bien por debajo del peso molecular del soluto a retener. Cuanto más bajo es el valor del “cut-off”, el rechazo aumenta y la velocidad de filtración disminuye.

Dos membranas pueden tener el mismo valor nominal de “cut-off” pero retener el soluto de forma muy diferente, según tengan un corte cerrado ó dilatado. Si lo que interesa es el retenido, sirven ambas. Si por el contrario el permeato es importante, el producto final será muy diferente si no se elige un cut-off cerrado.

3.2.6. Caída de Presión Hidráulica

La caída de presión hidráulica es la diferencia de presión entre el interior y el exterior en un sistema de fluidos (17). Cuanto más elevado es el flujo del líquido a través del dispositivo, más alta es la caída de presión. Ésta aumenta también con la viscosidad de la solución para una velocidad del fluido determinada.

3.2.7. Permeabilidad de la Membrana

La permeabilidad de la membrana es la facilidad o la dificultad de pasaje de un líquido (tal como el agua) a través de su estructura (18). Si se mantienen constantes los parámetros del fluido, la resistencia al flujo por unidad de área de membrana depende del tamaño y longitud de los poros.

3.2.8. Flujo

El flujo (F , medido en $\text{ml}/\text{min cm}^2$) es la velocidad de filtración a través de la membrana por unidad de área de la misma (17).

Está determinado por el área superficial, el tipo de macrosoluto, la solubilidad, la concentración, la difusividad, el tipo de membrana, el efecto de la temperatura sobre la viscosidad, y la presión.

3.2.9. Flujo Cruzado

El flujo cruzado es el flujo de la solución tangencial a la superficie de la membrana (17).

3.2.10. Taponamiento (“fouling”)

El taponamiento (conocido como “fouling”) es el depósito y la acumulación de partículas submicroscópicas y de soluto sobre la superficie de la membrana, y/o la cristalización y la precipitación de partículas del soluto aún más pequeñas, sobre ó en el interior de los poros de la membrana (17). Puede ser extraído con una limpieza muy vigorosa de la membrana. No debe confundirse con la polarización de la concentración.

El efecto del taponamiento sobre el flujo se determina haciendo una corrida en reciclado total (cuando el permeato y el concentrado retornan a la alimentación), midiendo el flujo en función del tiempo, y manteniendo constantes todos los otros parámetros.

Cohen *et al.* sugieren que el taponamiento inicial de la membrana es el resultado de una reacción fisicoquímica de primer orden entre las partículas de soluto más pequeñas y la membrana (19). Dicha reacción ocurre en un tiempo menor que un segundo, lo que implica que la mayor parte del taponamiento de los poros y la adsorción es instantánea.

3.2.11. Presión Transmembrana

La presión transmembrana (PTM) es la fuerza controlante en ultrafiltración. En el equipo de laboratorio usado en este trabajo es la presión del gas (17).

En un sistema que está fluyendo, la presión transmembrana disminuye a medida que la corriente se mueve desde el interior hacia el exterior.

$$PTM(\text{promedio}) = [(P_{in} + P_{ext})/2] - P_{perm} \quad [3.1]$$

P_{in} : presión interna.

P_{ext} : presión externa.

P_{perm} : presión del permeato.

3.2.12. Polarización de la Concentraciónn - Capa Gel

A medida que el permeato fluye a través de la membrana, la concentración del retenido es más alta cerca de la superficie de la misma que en el seno de la solución (17).

Este fenómeno, que conduce a la formación de una capa gel o membrana secundaria, es conocido como polarización de la concentración y se muestra en la figura 3.1.

Con respecto a la presión, cuando el proceso está controlado por la membrana, es decir, cuando la resistencia de la capa es mucho menor que la de la membrana, la relación entre el flujo y la presión es una línea recta.

Cuando el proceso está controlado por la polarización de la concentración, el flujo alcanza un máximo y luego disminuye a medida que la presión aumenta.

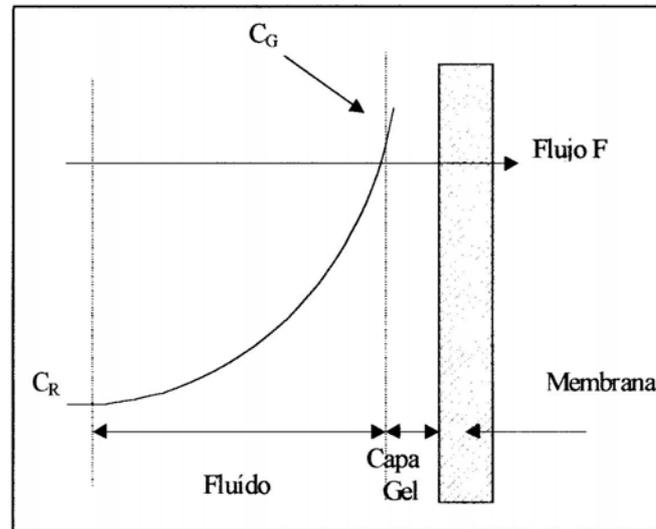


Figura 3.1: Gradiente de Concentración durante la Polarización.
 C_R : concentración en el seno del líquido.
 C_G : concentración de la capa gel.

El flujo de solvente a través de la membrana se puede expresar como (17, 19):

$$F = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{(B_g + B_m)} \quad [3.2]$$

ΔP : caída de presión transmembrana (kg/cm^2).

$\Delta \pi$: presión osmótica de la solución.

B_g : resistencia hidráulica de la capa gel.

B_m : resistencia hidráulica de la membrana.

Como la presión osmótica para dispersiones coloidales y macrosolutos es muy baja, la ecuación 3.1 se simplifica a:

$$F = \frac{\Delta P}{(B_g + B_m)} \quad [3.3]$$

Cuando las concentraciones del soluto son altas, éste precipita sobre la superficie de la membrana para formar un gel, hidráulicamente permeable al solvente.

Cuando la concentración del soluto es intermedia, la resistencia de la capa gel es mayor que la de la membrana y el flujo se vuelve independiente de la permeabilidad de la misma. De acuerdo con la ecuación 3.2, si se mantiene constante la presión, B_g aumenta a medida que el soluto se acumula en la interfase membrana/líquido y el flujo disminuye. La resistencia continúa creciendo hasta que el transporte neto del soluto hacia la membrana (por convección) iguala al retroceso (por difusión) del soluto hacia el seno de la solución, producido por el gradiente de presión. Es decir, se alcanza un equilibrio de forma tal que un aumento posterior en la PTM producirá el espesamiento de la capa gel y el flujo permanecerá sin cambios. Este flujo constante se denomina flujo límite.

Kovasin *et al*, siguiendo el modelo de flujo en estado estacionario para un líquido newtoniano totalmente desarrollado en flujo laminar en dos direcciones, presentan una ecuación para el flujo límite (20). La solución de la ecuación diferencial, luego de hacer una serie de consideraciones, es:

$$(C_G - C_P)/(C_R - C_P) = \exp (F/k) \quad [3.4]$$

F: flujo (ml/min cm²).

k: coeficiente de transferencia de masa (m/s).

C_P: concentración total del soluto en el permeato (g/l).

C_R: concentración total del soluto en el retenido (g/l).

C_G: concentración capa gel (g/l).

El coeficiente de transferencia de masa es una medida del flujo del soluto lejos de la superficie de la membrana (17). Está controlado principalmente por las condiciones del flujo del fluido y la temperatura.

Se produce inicialmente una caída rápida del flujo, seguida por otra lenta y gradual, hasta que se alcanza un valor constante (19). La caída inicial es atribuida al

taponamiento de los poros de las membranas debido a la adsorción componentes de la alimentación sobre las paredes. La segunda declinación en la velocidad del fluido se puede atribuir a la acumulación de material sobre la superficie debido a la polarización de la concentración, a la consolidación de la torta acumulada y la posterior adsorción sobre ella.

A medida que el flujo volumétrico a través del equipo aumenta, la resistencia de la capa gel disminuye y el flujo aumenta (17).

3.2.13. Rechazo (“rejection”)

El rechazo es la cantidad de soluto retenido por la membrana. Se usa en ultrafiltración para definir la eficiencia de la separación de cada compuesto (17, 20).

El coeficiente de rechazo de una membrana se relaciona con la cantidad de soluto que la membrana retiene o deja pasar, definiendo la eficiencia de separación de la membrana.

En cualquier punto del proceso, el rechazo de la membrana se expresa como:

$$R_a = 1 - C_p / C_R \quad [3.5]$$

R_a : coeficiente de rechazo aparente (“rejection”).

C_p : concentración del soluto en el permeato.

C_R : concentración del soluto en el retenido.

El rechazo de la ecuación 3.5 se denomina “rechazo aparente”. Las concentraciones C_p y C_R se pueden medir.

La ecuación 3.5 considera que el retenido está completamente mezclado, lo que no siempre es posible debido a la polarización de la concentración (21). La concentración del soluto aumenta a medida que la distancia a la membrana

disminuye. El rechazo verdadero se calcula con C_G (concentración en la capa gel) como se muestra en la figura 3.1:

$$R_v = 1 - C_p / C_G \quad [3.6]$$

R_v : rechazo verdadero.
 C_p : concentración del permeato.
 C_G : concentración capa gel.

Como C_G no se puede medir, se calcula usando la ecuación 3.4 de la polarización de la concentración:

$$(C_G - C_p) / (C_R - C_p) = \exp(F/k)$$

Los valores de F , C_p y C_R se pueden obtener experimentalmente. Si se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa, se despeja C_G de la ecuación anterior y luego R_v de la ecuación 3.6.

El coeficiente de transferencia de masa se define como:

$$k = D \times Sh \quad [3.7]$$

D : difusividad.
 Sh : número de Sherwood.

El número de Sherwood estimado de ecuaciones empíricas de Mitchell y Deem para el mismo tipo de celdas agitadas es:

$$\text{Sh} = 0,373 \text{Re}^{0,537} \text{Sc}^{1/3} \quad [3.8]$$

Re: número de Reynolds = $wr^2\rho/\mu$.
 Sc: número de Schmidt = $\mu/\rho D$
 w: velocidad angular de la celda agitada (r.p.m.)
 r: diámetro de la membrana.

Para calcular el coeficiente de masa según la ecuación adimensional 3.7, se requiere el conocimiento de propiedades físicas como el coeficiente de difusión, la viscosidad y la densidad (19, 20). Estas propiedades están afectadas por el contenido total de sólidos, la pureza de los compuestos a separar, la temperatura y, para el caso particular de la difusividad, por la distribución de pesos moleculares.

Para la determinación del coeficiente de rechazo se necesitan resultados experimentales (20). El rechazo de la membrana cambia cuando cambian los tamaños moleculares. Sin embargo, como en ultrafiltración se utilizan valores de flujos relativamente altos, esto conduce a una concentración de soluto constante en el rechazo. Así, el rechazo aparente, calculado con la ecuación 3.5, es el rechazo del equipo.

Si $R = 1$, todo el soluto es retenido por la membrana (17). Si $R = 0$ la concentración de soluto en el retenido y en el permeato son iguales. Este es el caso del material que pasa libremente

La concentración es directamente proporcional a la reducción de volumen. Como se muestra en la figura 3.2, para duplicar la concentración del soluto en el retenido hay que lograr una reducción del volumen del 50%. Para $R = 0,4$ duplicar la concentración requiere una reducción del volumen del 82%.

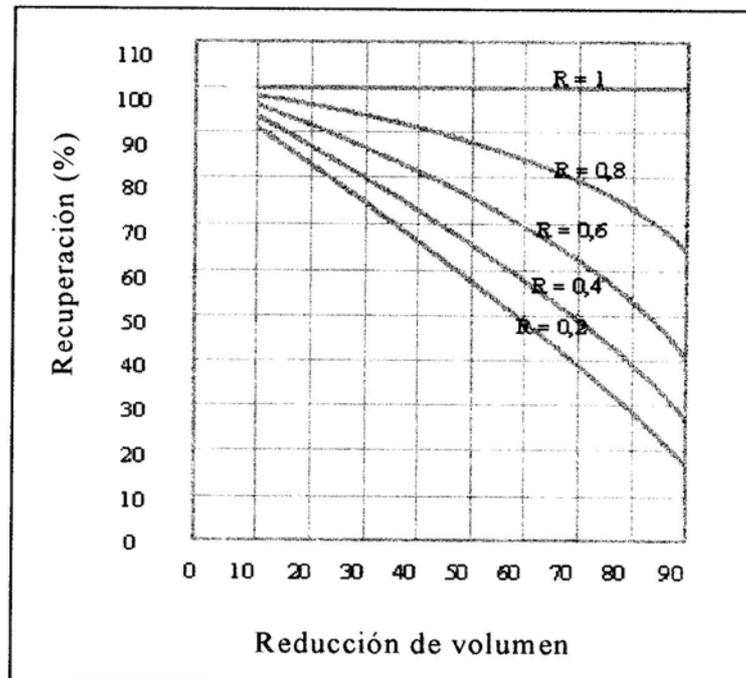


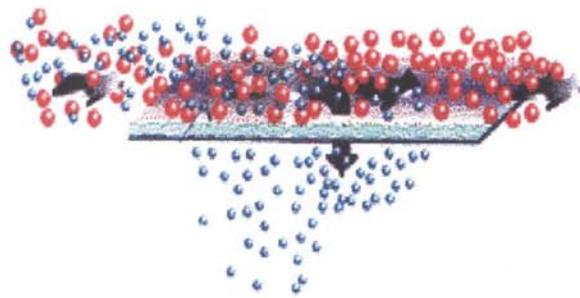
Figura 3.2: Porcentaje de Recuperación del Soluto.

3.2.14. Rendimiento

El rendimiento es la cantidad de especies recuperadas al final del proceso en el retenido y en el permeato como un porcentaje del total presente en la alimentación (17).

Aunque las membranas son inertes, siempre se producen ciertas pérdidas por adsorción. Las pérdidas adicionales causadas por la formación de una capa gel sobre la superficie de la membrana pueden ser contrarrestadas controlando la polarización, operando a presiones moderadas ó bajas, y con un ciclo de agitación final con presiones transmembrana iguales a cero.

CAPÍTULO 4



4. Revisión de Antecedentes de la Ultrafiltración

4.1. Teoría de la Ultrafiltración

Entre los factores que más impulsaron el desarrollo científico y tecnológico de los procesos con membranas en los últimos 30 años, se pueden citar el menor consumo energético en comparación con los procesos de separación tradicionales, la obtención de productos finales de mejor calidad y la flexibilidad operacional (22).

Sin embargo, como se comentó en el capítulo anterior, hay algunos problemas técnicos a superar: el “fouling” y la polarización de la concentración.

Los fenómenos de transferencia de masa asociados con la ultrafiltración pueden describirse usando las ecuaciones de movimiento y difusión. Las mismas se pueden aplicar tanto para el flujo del permeato como para estudiar el gradiente de la concentración del soluto en el sistema. Sin embargo, la mayoría de las veces es imposible la solución rigurosa de las ecuaciones y hay que hacer algunas simplificaciones para reducirlas a un nivel manejable.

Michalels, Goldsmith y Blatt *et al.*, entre 1968 y 1970, hicieron las primeras aproximaciones a la caracterización de la transferencia de masa en ultrafiltración (23, 24, 25). Ellos presentaron un modelo de película unidimensional que no tiene en cuenta el transporte axial del soluto. Como el cambio en la concentración del soluto se produce en una capa límite laminar que se desarrolla entre la superficie de la membrana y el seno de la solución, encontraron una aproximación razonable para la transferencia de masa. Sus consideraciones se pueden aplicar para el caso particular donde la variación de la concentración del soluto entre el interior y el exterior del equipo es mínima.

Si lo que se quiere es extraer una gran cantidad del solvente, hay que emplear modelos más elaborados (22). Especialmente si la concentración del macrosoluto en la superficie de la membrana excede su solubilidad límite y se forma una capa gel.

En el desarrollo de los modelos matemáticos que incorporan términos de transporte axial, el problema es resolver las formas multidimensionales de las ecuaciones de difusión. Las ecuaciones diferenciales parciales se pueden transformar a ecuaciones comunes adimensionales usando la teoría de la capa límite. Las transformaciones fueron usadas por Kozinski y Lightfoot en 1972 y Shen y Probstein en 1977 (26, 27).

La solución de la ecuación de difusión resultante se puede simplificar si se considera que el gradiente de la concentración del soluto sobre la superficie de la membrana en función de la distancia a la pared se aproxima a un polinomio (22). Usando esa aproximación, la ecuación de difusión se integra fácilmente. Buscando una solución, Probstein y sus colaboradores en 1978, expresaron el gradiente de concentración con una ecuación cuadrática (28). Trettin y Doshi, en 1980, describieron un método integral para resolver la ecuación de difusión, donde el gradiente de concentración se aproxima a un polinomio, cuyo orden depende de los parámetros del sistema (29). Estos investigadores encontraron que su método se correspondía muy bien con la solución exacta de la ecuación de difusión.

Sin embargo, no es posible aplicar en la práctica ninguno de los dos modelos a los sistemas de ultrafiltración a escala industrial (22). Es muy difícil medir la concentración del soluto directamente sobre la superficie de la membrana de ultrafiltración, particularmente si se reconoce la necesidad de trabajar con muestras representativas.

Kovasin y Norden, en 1984, publicaron un método que se puede utilizar para analizar los datos experimentales obtenidos de la ultrafiltración de los licores residuales del pulpado al sulfito y que permiten establecer los parámetros de la transferencia de masa (30). El equipo de UF utilizado fue fabricado por la Danish Company (DDS 35-42-7). La línea de ultrafiltración era un sistema continuo, con siete unidades en serie. Cada etapa tenía una membrana de polisulfona (GR 60 P) de 42 m² de área (cada membrana). Usaron el licor residual que provenía de la etapa de cocción ácida de un proceso de tres etapas Rauma, que produce pulpas de disolución de coníferas. El contenido de sólidos se determinó por secado de las muestras. El contenido de lignosulfonatos se analizó por absorbancia en el UV. Las muestras se recogieron al comienzo de cada una de las corridas de ultrafiltración para eliminar el problema del taponamiento.

El coeficiente de rechazo aparente, basado en las concentraciones del permeato sobre la superficie de la membrana, se calculó usando las correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa. Se consideró que el régimen era de flujo laminar, puesto que los valores del número de Reynolds se encontraban entre 700 y 1.300.

Estos investigadores hallaron una correlación entre el rechazo aparente y el rechazo verdadero, y los graficaron en función del contenido de lignosulfonatos en el retenido. El rechazo aparente, aumentaba de 0,8 a 0,91 durante la ultrafiltración cuando la pureza de los lignosulfonatos cambiaba de 66 a 95%. El rechazo verdadero, en cambio, no variaba mucho y se comportaba casi linealmente. La información obtenida fue útil en la simplificación de cálculos posteriores.

Por otra parte, en 1986 Kovasin y Hill utilizando los datos obtenidos en el trabajo anterior (Kovasin y Norden), se basaron en el modelo propuesto por Trettin y Doshi (con algunas modificaciones) para calcular las concentraciones del soluto sobre la membrana (22). Tenían como objetivo formular ecuaciones de transferencia de masa para el diseño de plantas a escala industrial.

Como ya se indicó, el problema es medir la concentración del soluto sobre la superficie de la membrana (C_G). Estos investigadores la calcularon según un método integral propuesto por ellos y según el modelo de película tradicional propuesto por Kovasin y Norden. Graficaron los datos en función de la concentración del soluto en el seno de la solución (C_R). Como los valores de C_G calculados por el modelo de película presentan más dispersión que los obtenidos usando el método integral, se puede usar éste último para predecir la concentración del macrosoluto con gran precisión, para estimaciones más detalladas.

A partir de las ecuaciones del modelo integral, estos autores obtuvieron también un método semiempírico para correlacionar los flujos del permeato. El método integral tiene la ventaja sobre el modelo de transferencia de masa de que no necesita una correlación adicional para calcular k . La técnica descrita en el trabajo es útil para el desarrollo de correlaciones semiempíricas aplicables a la ultrafiltración de una amplia variedad de macrosolutos. Esas correlaciones pueden facilitar los cálculos para el diseño tanto preliminar como avanzado.

Con un enfoque diferente Li, O'Hagan y MacLeod, en 1993, investigaron la posibilidad de utilizar la UF para determinar la Distribución de Pesos Moleculares de la lignina kraft en solución alcalina (21). Aplicando las ecuaciones derivadas por Bungay y Brenner en 1973 y Anderson y Quinn en 1974, estimaron un tamaño promedio efectivo para los poros de las membranas, utilizando un modelo del transporte restrictivo de macromoléculas a través de los mismos (31, 32). Para poder aplicar esa teoría de mecánica de fluidos, consideraron que el radio de los poros de la membrana y de las moléculas del soluto eran mayores que el de las moléculas del solvente, lo que permite una fase continua en el interior de los mismos (21). Basándose en los balances de masa y de momento, expresaron el coeficiente de rechazo en función de la relación entre el radio Stokes del soluto y el radio de los poros (λ), de las condiciones de ensayo, y de los parámetros estéricos.

El equipo de ultrafiltración que utilizaron para los ensayos consistió en una celda agitada de 50 ml de capacidad (Amicon 52), con membranas de celulosa regenerada (Amicon serie YM) de $12,6^2 \text{ cm}^2$ de superficie. Aplicaron Nitrogeno para obtener presiones transmembranas de 0,05-3,55 kg/cm^2 . Determinaron las concentraciones de los permeatos midiendo la absorbancia en un Espectrofotómetro UV - VIS, y analizaron la DPM mediante el método de Cromatografía de Permeación por Gel (CPG).

El primer factor que examinaron fue la posibilidad de adsorción de la lignina sobre las membranas seleccionadas. Comprobaron que las mismas eran compatibles con los materiales y con las condiciones de trabajo.

También evaluaron el efecto de la deformación de las macromoléculas lineales inducida por el flujo del solvente a través de la membrana, como consecuencia de la presión que se aplica al sistema. Ésta es la explicación que encontraron para justificar la presencia de 14% de Dextrano Azul 2000 en el permeato, cuyo peso molecular está bien por encima del "cut-off" de la membrana. Para eliminar el problema de esa deformación usaron el criterio propuesto por Long y Anderson en 1984, realizando las experiencias posteriores bajo condiciones de flujo determinadas, operando a una presión transmembrana apropiada.

Los autores corrigieron el efecto de la polarización de la concentración usando el modelo de la capa límite. Calcularon los coeficientes de transferencia de

masa por medio de una correlación propuesta por Mitchell y Deen en 1986 para el mismo tipo de celdas agitadas. Graficaron el “rechazo aparente” en función del rechazo y las ecuaciones propuestas ajustaban bien. Midieron los coeficientes de rechazo utilizando patrones apropiados y cuatro membranas distintas, graficándolos en función de los radios efectivos de poros calculados mediante el modelo del transporte restrictivo estudiado por ellos. Concluyeron que los radios calculados son mucho más pequeños que lo señalado por el proveedor para el 90% de rechazo de la membrana, lo que podría ser consecuencia de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las moléculas y las paredes de los poros de las membranas. Para el caso de membranas con valores de “cut-off” menores, prevalecería el efecto de las fuerzas de atracción de van der Waals.

Al calcular el coeficiente de separación (f) que depende del volumen inicial y final del retenido, del número de ciclos de ultrafiltración y de R , determinaron que la eficiencia de la separación aumentaba con el aumento del número de operaciones batch. Para los cálculos consideraron que el coeficiente de rechazo se mantenía constante durante todo el proceso, lo cual es válido solamente si el cambio en la concentración es de 0,1 a 0,3%. La teoría predice que cuanto más alta es la concentración del soluto, más bajo es el coeficiente de rechazo, aunque también lo modifican la polarización de la concentración y la deformación de las moléculas inducida por el flujo.

Del análisis del fraccionamiento de la solución de lignina de acuerdo al tamaño efectivo de poros de la membrana, concluyeron que el “cut-off” de cada membrana coincidía bien con los valores calculados según las mediciones del tamaño promedio de los poros. Con un factor de concentración de 10 consiguieron una buena separación y ésto fue confirmado por los análisis de CPG.

4.2. Recuperación de Subproductos por Ultrafiltración

Los licores residuales son subproductos de la fabricación de pulpas a partir de madera, que contienen casi la mitad de los sólidos presentes originalmente en el árbol (33). No se pueden descargar tal cual a los cursos de agua porque se perdería el valor comercial de sus componentes y porque son altamente contaminantes.

En un proceso de pulpado al sulfito ácido de coníferas, por ejemplo, la lignina constituye más de la mitad de los sólidos disueltos en el licor residual en la forma de sales de ácidos lignosulfónicos (34). Las ligninas sulfonadas son ácidos orgánicos fuertes que forman sales con los químicos de la cocción y que están mezclados con los azúcares, con cantidades menores de otros productos hidrolizados de las hemicelulosas, con extractivos de la madera (terpenos y resinas) y con los químicos residuales del pulpado. Del 50% restante de los sólidos totales presentes en el digestor un 15-30% de los mismos son azúcares reductores tales como manosa, galactosa y xilosa, que tienen un valor comercial como azúcares reductores libres o como sus derivados. Además, la extracción de los azúcares del licor residual deja una fracción más rica en lignosulfonatos, que tiene también aplicaciones comerciales.

En el digestor de un proceso al sulfito con base calcio de latifoliadas hay generalmente una mezcla de azúcares reductores, como la xilosa y su producto reducido xilitol que se pueden utilizar como edulcorantes en alimentos dietéticos (33). La xilosa, presente fundamentalmente en dichas maderas (latifoliadas), se utiliza comúnmente como sustrato para la producción microbiológica de la enzima isomérica de la glucosa. Con respecto al xilitol, éste se metaboliza y es casi tan dulce como la sacarosa pero tiene la ventaja de que no produce un aumento de azúcar en la sangre.

En el caso del pulpado kraft, los licores negros que se generan durante la digestión de la madera se queman después de ser concentrados por evaporación (35). Para utilizar la lignina en la preparación de subproductos tales como adhesivos, es necesario extraer los compuestos orgánicos de los licores negros. Como el valor económico de los mismos es función de su poder calorífico, al realizar el balance económico hay que tener en cuenta su reemplazo por otra fuente de energía, tal como fuel - oil.

Un ejemplo de utilización de subproductos de los licores residuales de los procesos de pulpados es la compañía canadiense Ontario Paper Company Limited, establecida en Thorold (36). Ésta posee una planta integrada de pulpa y papel para la fabricación de papel periódico ("newsprint") y vende el excedente de pulpas al sulfito de coníferas. La producción de pulpas es de 280 ton/día (base seca) con un rendimiento del 50%. Desde 1942 fermentan los licores residuales al sulfito para

producir alcohol y desde 1952 utilizan los efluentes de esta última planta (que contienen todos los lignosulfonatos), para la fabricación de vainillina.

Se han desarrollado varias rutas alternativas para la producción de fracciones purificadas y concentrados que mejoran las propiedades y aumentan el valor de mercado de los productos, mientras se reducen los gastos de capital inicial, operativos y de producción (34).

Así, Lawrence Boggs, propuso en 1973 tres métodos para la extracción de los azúcares reductores antes mencionados contenidos en los licores residuales al sulfito con base calcio de latifoliadas (33). Uno de esos métodos es precisamente la ultrafiltración. Para los ensayos, separó una muestra proveniente del digestor utilizando un equipo consistente en dos módulos de la marca Dorr-Oliver (XP 015), (superficie de membrana de 929 cm² cada uno), con una reducción de volumen del 75,5%. La relación azúcares reductores/sólidos totales cambió de 30,2% en la alimentación a 13,1% en el retenido y a 40,7% en el permeato.

Con el análisis de los resultados, este investigador llegó a la conclusión que la ultrafiltración de los SSL a través de una membrana apropiada, es un método que permite retener la fracción de pesos moleculares altos (y el "pitch") evitando el concentrado de las soluciones y el uso de solventes. Encontró sin embargo que no es posible lograr una recuperación cuantitativa de azúcares a menos que el retenido original se diluya y que la ultrafiltración continúe, ya que la recuperación de azúcares en la primera etapa resultó ser aproximadamente proporcional al volumen del permeato obtenido.

Algunos meses después, Collins *et al* publicaron un trabajo en el cual realizaron varias corridas de UF para la separación de los licores residuales al sulfito con base calcio de álamo y de abedul proveniente de varias fábricas NSSC (4). Estudiaron el efecto de la presión, la concentración de la alimentación y la temperatura sobre el flujo del permeato y el coeficiente de rechazo. Realizaron los ensayos con cinco tipos distintos de membranas y de módulos, uno de los cuales fue modificado para separar por ósmosis inversa.

Utilizando el módulo de UF modificado, estos investigadores estudiaron el efecto de la temperatura en función del porcentaje de rechazo de lignosulfonatos y de

sólidos totales, manteniendo constantes la presión ($14,18 \text{ kg/cm}^2$) y la concentración del licor de alimentación (10%). Como el coeficiente de rechazo de los LS variaba entre 78-20% para una variación de la temperatura entre $13\text{-}65^\circ\text{C}$, concluyeron que las temperaturas más bajas eran convenientes pues aumentaban dicho coeficiente. Realizaron también un análisis de costos de operación por cada unidad de peso de xilosa recuperada en el permeato con una reducción de volumen del 75%, para diferentes concentraciones de azúcares reductores en la alimentación (4).

Bansal y Wiley, en 1975, desarrollaron un estudio sistemático para el fraccionamiento y la concentración de los licores residuales utilizando los procesos con membranas, relativamente nuevas para esa época (34). Los equipos a escala piloto disponibles en el comercio, eran módulos tubulares para UF y OI (modificados), con membranas de acetato de celulosa y una superficie total de $0,86 \text{ m}^2$. Para los ensayos utilizaron una reducción de volumen del 80%, una temperatura de 55°C y una presión de $21,27 \text{ kg/cm}^2$.

Los autores analizaron sólidos totales, densidad óptica a 282 nm, azúcares reductores, DBO_5 , ácidos orgánicos volátiles y Calcio para determinar los coeficientes de rechazo y los químicos recuperados en las muestras de la alimentación, del permeato y del retenido.

La alimentación al equipo de ultrafiltración tenía un contenido de sólidos totales del 10%. El proceso de ultrafiltración separó los licores residuales en dos fracciones: lignosulfonatos purificados y azúcares reductores. Los primeros quedaron concentrados en el retenido y los segundos pasaron al permeato con un contenido de sólidos totales del 30% y de 5 a 20% respectivamente. Obtuvieron una "rejection" negativa para los azúcares reductores, lo que implica que la concentración de las mismas en el permeato es más alta que en la alimentación. La explicación de los autores del trabajo es que el sistema de UF había operado en una zona de fuerzas controlantes negativas.

Estos investigadores propusieron como alternativa una operación combinada de ultrafiltración, concentrando luego ambas fracciones (lignosulfonatos y azúcares) con los evaporadores existentes o con unidades nuevas que tengan costos de capital inicial y de operación aceptables. Hicieron estudios sobre los costos y las ganancias

comparando el sistema combinado propuesto por ellos con una planta convencional de evaporación que permitiera obtener el mismo nivel de concentración. Para ello utilizaron los datos de una fábrica que estaría en condiciones de concentrar 10.000 gal de licor residual del 10-60% (sólidos totales). Los cálculos realizados indicaron que con la operación combinada obtenían un ahorro en los costos del 15%, una ganancia neta 3 veces superior y una reducción de 1/3 en el uso de energía térmica. Demostraron además que era posible el fraccionamiento y la concentración de los SSL utilizando para ello módulos comercialmente disponibles de UF y OI (34).

En 1976 Bar Sinai y Morris Wayman, con el fin de separar los azúcares de los ácidos lignosulfónicos de los licores residuales al sulfito, utilizaron una celda agitada de la firma Amicon Diaflo (modelo 402) (36). Realizaron la ultrafiltración en múltiples etapas con una serie de membranas (XM, UM, PM) en orden de tamaño de poros descendente. Determinaron para cada una los porcentajes de los compuestos en el retenido y en el permeato, y observaron que las membranas de cut-off elevados extraían el 90% de los azúcares presentes en la alimentación. Sin embargo, utilizando aquellas que tenían un "cut-off" más bajo (UM10 y UM05), quedaban retenidas cantidades importantes de azúcares, a pesar que los pesos moleculares de las mismas son relativamente bajos (180 ó menos). Según los autores del trabajo esto podría explicarse, por la composición compleja de los licores residuales, ya que los azúcares están presentes en parte como polisacáridos de pesos moleculares desconocidos y en parte asociados a la lignina en el complejo lignina-carbohidratos. Además, demostraron que con cualquier método de ultrafiltración un porcentaje de lignina pasa al permeato con los azúcares.

Para continuar con los ensayos seleccionaron una membrana PM10 debido a su elevada selectividad y aptitud para uso industrial. Realizaron las separaciones a dos valores de pH (3,1 y 5,5) obteniendo diferencias poco significativas. Sin embargo, el rechazo de lignosulfonatos con este tipo de membranas resultó más bajo que el esperado y no se completó la separación. Así, para hidrolizar los polisacáridos y descomponer el complejo lignina-carbohidratos, aumentando a su vez el peso molecular de la lignina por polimerización, realizaron un tratamiento con ácidos fuertes. Los resultados sugirieron que la separación se puede mejorar con un tratamiento ácido previo a la ultrafiltración.

En nuestro país, Chimienti *et al* en 1983, utilizaron la ultrafiltración para la recuperación de lignosulfonatos provenientes de cocciones al sulfito con madera de eucalipto (5). Las experiencias se efectuaron en un equipo de laboratorio marca Amicon, modelo TCF 10 con una superficie de membrana de 63 cm², y valores de cut-off de 1.0000 y 5.000. Determinaron la DPM y las concentraciones de lignina por cromatografía de permeación por gel y por absorción en el ultravioleta a 274 nm de longitud de onda respectivamente.

Estos investigadores analizaron los concentrados y los permeatos correspondientes a las ultrafiltraciones realizadas con las membranas mencionadas para distintas concentraciones de la alimentación, concluyendo que éstas no influyen en el grado de separación, ya que los porcentajes finales de los distintos componentes fueron similares.

Utilizando las mismas concentraciones del licor de alimentación observaron que no existían diferencias significativas en el porcentaje de recuperación de lignosulfonatos con la membrana de mayor punto de corte, pero que si el licor estaba diluido, lograban una mejor recuperación con la membrana de menor "cut-off". También analizaron gráficamente el flujo del permeato, el cual disminuía a medida que aumentaba la concentración de la alimentación.

Realizaron la curva de distribución de pesos moleculares del licor original y de los retenidos de ambas membranas. En las curvas correspondientes a estos últimos, observaron la aparición de un pequeño pico en la región de pesos moleculares elevados, que no aparecía en el licor original. En cuanto al primer pico, éste disminuía para la fracción de pesos moleculares bajos, lo que implicaría un comportamiento anómalo en la ultrafiltración, corroborado al realizar la distribución de pesos moleculares para uno de los permeatos y que, según los autores debería ser estudiado en profundidad. Sin embargo, concluyen que los licores residuales de cocción al sulfito neutro son ultrafiltrables.

El proceso SCMP fue desarrollado en 1981 por Ford y Gardner (37). Estas pulpas al sulfito de ultra alto rendimiento se utilizan como pulpas de refuerzo para la producción de papel periódico, con el agregado de un pequeño porcentaje de pulpas Kraft que mejoran la operación en la máquina de papel y por lo tanto la calidad del

mismo. Basándose en investigaciones que revelaban la reducción significativa de la penetración de químicos en los chips debido a la presencia de compuestos orgánicos disueltos y coloidales en el licor débil reciclado, proveniente del digestor y de la prensa, Gaddis *et al.*, en 1991 aplicaron la técnica de ultrafiltración para extraer los lignosulfonatos de pesos moleculares altos y otros compuestos orgánicos coloidales. Éstos causaban además problemas operacionales por el taponamiento de la cañería del sistema de preparación del licor.

Los autores utilizaron para los ensayos el licor que salía del digestor sin reciclar, con un contenido de sólidos totales del 12% distribuidos en tres grupos. El primer grupo, 1/3 de los sólidos totales, estuvo constituido por sulfito de sodio que tiene un coeficiente de rechazo bajo. El segundo grupo representó también 1/3 de los sólidos totales y comprendía los materiales retenidos por la membrana, como por ejemplo, moléculas grandes, “pitch”, materiales coloidales y la mayoría de los compuestos coloreados. El grupo remanente consistió en material no sulfítico que pasaba al permeato.

La unidad industrial de ultrafiltración utilizada, estaba compuesta por 12 módulos en un arreglo flexible, con membranas tubulares de tres tipos diferentes: un microfiltro, una membrana de polisacárido y una membrana de óxido de zirconium (ZOSS). El sistema incluía un dispositivo *in situ* para facilitar la limpieza.

Como procedimiento se realizaron varias corridas para evaluar la influencia de los parámetros de operación, establecer la configuración operativa del sistema y medir el fouling de las membranas, presente permanentemente. Realizaron un estudio del flujo del permeato en función del tiempo inicial para cada arreglo de módulos de ultrafiltración, a partir del cual observaron que dicho flujo era muy variable antes de los 20 minutos de operación.

Siguiendo con los ensayos, determinaron que la ultrafiltración de los licores residuales del proceso SCMP usando membranas ZOSS elimina el color y los materiales que producen turbidez, deja pasar el sulfito y produce un permeato que es satisfactorio para un reciclado continuo. Además, comparando con un proceso que utiliza licor débil original ó licor fresco, los resultados obtenidos con dichos

permeatos demostraron que la velocidad de pulpado y la blancura y resistencia de las pulpas aumentaban.

Luque *et al.*, trabajaron en 1994 con el objetivo de probar diferentes membranas de ultrafiltración y de investigar las mejores condiciones de operación para el fraccionamiento de la lignina de los licores negros de cocciones kraft de eucalipto (35). Realizaron para ello una serie de experiencias a temperatura ambiente (25°C), variando la presión de operación y la velocidad de alimentación. Completaron el estudio haciendo análisis de pesos moleculares por GPC, conductividad, pH, lignina (absorción en el UV - VIS, 280 y 240 nm) y contenido de sólidos totales a cada una de las muestras recogidas. Las experiencias de UF se llevaron a cabo en dos módulos tubulares que tenían una superficie de membrana de 472 cm² cada uno y probaron con seis tipos de membranas diferentes.

También obtuvieron el flujo del permeato en función de la presión para distintos tipos de membranas, utilizando para los ensayos agua, soluciones patrón de lignosulfonatos de sodio y de calcio, lignina kraft (LK) y licor negro (LN). Este último fue el único que redujo el flujo del permeato. Observaron además que el sistema llegaba a la zona límite de transferencia de masa muy rápidamente lo que implicaría una polarización de la concentración importante.

Uno de los aspectos destacables del trabajo son las determinaciones del “fouling” y de la caída en el flujo del permeato durante la ultrafiltración utilizando los seis tipos de membranas. Midieron el “fouling” como la diferencia en el flujo de agua pura antes y después de cada ensayo, teniendo en cuenta que el mismo depende más de la naturaleza de las membranas que del “cut-off” de las mismas. La reducción en el flujo para el licor negro fue un 90% superior a la del agua pura para todos los casos.

Una caída en el flujo del permeato cuando el “fouling” es despreciable indicaría que el fenómeno de la polarización de la concentración es fuerte. Por otra parte, un aumento en la velocidad de la alimentación produce un aumento en la turbulencia que reduce el espesor de la capa gel.

Otro aspecto importante del trabajo, tiene que ver con la capacidad de separación o fraccionamiento de las membranas. En este caso, los investigadores

observaron una fuerte dependencia de la presión sobre el porcentaje de rechazo de la lignina del licor negro, siendo prácticamente independiente para las soluciones de lignosulfonatos y para la lignina kraft.

Con el análisis del contenido de sólidos determinaron que las presiones más altas producían una mayor retención, y después de realizar los análisis de GPC llegaron a la conclusión que las membranas no separaban de acuerdo a lo esperado por los “cut-off” respectivos.

Dos años más tarde, De y Bhattacharya emprendieron el desarrollo de una tecnología que les permitiera recuperar el agua y los inorgánicos de los licores negros de un proceso kraft, para lo cual propusieron un proceso en tres etapas que comprendían una carbonatación presurizada, seguida por ultrafiltración y nanofiltración (38). La carbonatación presurizada es uno de los procesos más utilizados para bajar el pH de la solución, liberar los álcalis y precipitar la lignina. Este proceso les permitió separar los compuestos orgánicos (lignina) de los inorgánicos. Inicialmente ultrafiltraron la solución resultante para separar las fracciones de lignina de pesos moleculares más altos. Luego, al permeato de la UF le aplicaron una NF para retener casi todas las moléculas orgánicas mientras pasaban el agua y las sales inorgánicas (sales de carbonato de sodio).

Para la separación con membranas utilizaron una celda rectangular con flujo cruzado. Las membranas para UF y NF eran de acetato de celulosa con “cut-off” de 1.000 y de 500 Dalton respectivamente.

Los autores diseñaron tres esquemas diferentes combinando las etapas antes mencionadas. El trabajo es un intento de reemplazo de los evaporadores de efecto múltiple y la caldera de recuperación en un proceso kraft convencional de recuperación de licores. Eligieron un rango intermedio de concentraciones en términos de sólidos totales, analizando el efecto de la misma sobre el flujo, el rechazo de orgánicos y la recuperación de inorgánicos. En su caso, la concentración de la alimentación al trabajar con membranas era muy importante pues influía sobre la presión del sistema, el “fouling” y la viscosidad.

Estudiaron para todos los esquemas, la variación del porcentaje de recuperación de inorgánicos con la concentración de la alimentación donde se

evidencia el fenómeno del “fouling”. Este disminuye cuando por UF se retiene la fracción de pesos moleculares más altos.

Tanto para la UF como para la NF, determinaron que el flujo del permeato disminuía con el tiempo hasta que alcanzaba un estado estable para todos los esquemas propuestos y para distintas concentraciones de la alimentación. El licor negro es un fluido altamente disperso, susceptible a una polarización severa durante la operación con membranas. Se comprobó que se producía un “fouling” reversible, no permanente, ya que la permeabilidad de las membranas permanecía sin cambios después del lavado.

Concluyeron que la carbonatación de los LN seguida de una separación con membranas podría ser un camino posible para la recuperación del agua conteniendo los compuestos inorgánicos sin destruir los orgánicos.

4.3. Tratamiento de Efluentes por Ultrafiltración

La aplicación de los procesos de separación con membranas para el tratamiento de efluentes se inicia en la industria de la pulpa y el papel en 1973, cuando De Danske Sukkerfabikker (DDS), después de dos años de investigaciones, instaló la primer planta de UF (1). Esta reemplazaba un proceso convencional de precipitación con exceso de cal para el tratamiento de efluentes, obteniendo como producto lignina sulfonada con una pureza del 80%.

La necesidad de un tratamiento de efluentes refleja la naturaleza y la eficiencia (antes que la ineficiencia) de los procesos industriales instalados en cualquier parte (2). Específicamente en el sector de la pulpa y el papel, la composición del efluente es muy variable y depende de cada proceso. Mientras que los componentes del efluente provenientes de una fábrica de papel pueden clasificarse todos como despreciables, en el pulpado químico y en el blanqueo, así como en la limpieza y destintado de recortes, hay pérdidas importantes. Mientras que algunas se descargan directamente en el efluente, otras se reciclan. El cerramiento de

los circuitos de agua está impulsado por los factores ambientalistas para reducir las cargas contaminantes en los cursos de agua, pero tiene como consecuencia la concentración de las soluciones y la elevación de las temperaturas.

Los resultados de laboratorio y planta piloto de empresas que se especializan en los procesos con membranas son muy variables pues los mismos dependen del tamaño de los poros de las membranas seleccionadas y de la naturaleza del efluente a tratar. Por otra parte, un tratamiento con membranas utilizado para la extracción de la fracción de pesos moleculares elevados podría ser complementario de un tratamiento biológico, más eficiente para extraer sustancias de pesos moleculares bajos. Sin embargo, los cambios practicados continuamente en los procesos de pulpado y de blanqueo hace difícil prever la posibilidad y la ubicación en que los procesos con membranas podrían ser mejor aprovechados.

Ramamurthy *et al.* en 1995, investigaron la técnica de ultrafiltración, enfocando el estudio en el fouling de las membranas hidrofílicas en el tratamiento de los filtrados de una prensa a tornillo (“screw –press”) de una fábrica de pulpas químicomecánicas (CTMP) ubicada en Canadá (19).

El equipo de ultrafiltración utilizado consistía en un módulo con membranas tubulares fabricadas por la firma Zenon Environmental Inc. con un “cut-off” de 10.000 Dalton. Los investigadores aplicaron un diseño factorial con dos variables: la presión de operación y la velocidad lineal de la alimentación sobre la superficie de la membrana. Con los datos obtenidos calcularon el coeficiente de rechazo y el flujo del permeato, para definir el comportamiento operacional de un equipo de ultrafiltración.

El coeficiente de rechazo de los sólidos totales y el flujo del permeato aumentaban con la presión aplicada al sistema. Mientras que la presión es la fuerza controlante para el flujo de agua, en este caso el solvente, el gradiente de concentración es la fuerza controlante para el flujo del soluto. Así, cuando las presiones son altas, pasa mayor cantidad de solvente que de efluentes sólidos a través de las membranas, lo que da como resultado un rechazo mayor.

Analizando la composición de la capa gel, los autores detectaron la presencia de calcio, aluminio y silicio, presentes como carbonatos y como material adsorbido (coloides orgánicos). Como es imposible eliminar totalmente la capa gel,

concluyeron que si se aumentara la hidrofiliidad de las membranas, la polarización de la concentración disminuiría, porque el agua sería adsorbida sobre la superficie de las mismas en lugar de los coloides.

Por otra parte, propusieron dos métodos para minimizar el problema del fouling. Uno de ellos implica la aplicación de un campo eléctrico externo, con un aumento del 20% en el flujo promedio de la alimentación, utilizando las propiedades eléctricas del efluente. La electro-UF, tiene sus ventajas en un flujo de régimen laminar donde predomina el transporte de los sólidos por difusión pero los beneficios son limitados en un régimen de flujo turbulento debido a la presencia de remolinos. Haciendo una estimación de costos determinaron que la electro-UF es sólo una fracción pequeña del costo total de ultrafiltración. El segundo método consiste en aumentar la turbulencia para remover los depósitos, con un flujo transversal sobre la superficie de la membrana.

Los autores proponen continuar con las investigaciones, con el objetivo de encontrar una combinación entre las características superficiales más apropiadas para las membranas y las configuraciones de los módulos de ultrafiltración, que permitan que este proceso sea económicamente apropiado para ser aplicado en la industria de la pulpa y el papel.

De acuerdo con lo expuesto, Dufresne *et al.*, un año después, en el Centro de Investigación de Pulpa y Papel de la Universidad de Quebec en Trois-Rivieres, trabajaron con los efluentes de la fabricación de pastas quimitermo-mecánicas (CTMP), comparando simultáneamente y en operaciones paralelas, un bioreactor de membranas (BRM) con otro de barros activados (BA) convencional (39).

El equipo de BRM, un reactor de barros activados convencional con algunas modificaciones, tenía una capacidad máxima de 90 l y estaba equipado con membranas de la marca Zenon-Ontario con una superficie total de 1,7 cm². Entre las ventajas de este sistema se pueden nombrar la posibilidad de obtener niveles excelentes de DBO₅, operando con un bioreactor más pequeño que no está influenciado por la decantabilidad de las biomásas y que se adapta bien a las variaciones de la alimentación.

Las condiciones de operación seleccionadas para los dos reactores fueron: una temperatura de 35°C y una presión de 0,13 kg/cm². Los autores evaluaron algunos parámetros como: DBO₅, DQO, sólidos totales, sólidos disueltos, sólidos en suspensión y toxicidad, con los cuales compararon el comportamiento de ambos sistemas (BRM y BA) después de 48, 36 y 24 horas de operación. Los resultados obtenidos con el bioreactor de membranas fueron netamente superiores a aquellos obtenidos con el de barros activados en las operaciones de 36 y 24 hs aunque esas diferencias resultaron menos significativas para la operación de 48 hs.

Determinaron además el contenido de lignina soluble e insoluble (lignina Klason). Una constante en todas las operaciones realizadas fue que las concentraciones de los dos tipos de lignina tanto en el licor de alimentación como en el equipo de BA fueron siempre superiores a las del permeato del sistema BRM. Esto implicaría que las membranas de este último sistema retienen una buena parte de la lignina presente y por consiguiente disminuiría su contenido en el efluente final.

Así, los resultados obtenidos demostraron que para un efluente de pulpas quimitermomecánicas y para las condiciones de operación ensayadas, el sistema de bioreactor de membranas utilizado es superior al de barros activados.

La UF ha tenido mucha aplicación en la caracterización y el fraccionamiento del material orgánico de los efluentes de las plantas de pulpa y papel. Como consecuencia de algunas características especiales que presenta, se la puede utilizar también para determinar los pesos moleculares relativos y la distribución de pesos moleculares de las macromoléculas provenientes de la madera, en los licores residuales de varios procesos industriales. Sin embargo, los métodos más apropiados para estos propósitos son aquellos basados en las técnicas cromatográficas de tipo permeación por gel.

Ristolainen, Alén y Knuutinen en 1996, utilizando ambas técnicas (UF y GPC), han caracterizado el material disuelto derivado de la lignina durante las secuencias de blanqueo sin cloro elemental, en una planta de pulpas kraft de latifoliadas ubicada en Finlandia (40).

Las muestras extraídas para la investigación correspondían a cada una de las etapas del proceso mencionado y fueron fraccionadas con un equipo a escala

laboratorio de la firma Millipore tipo Pellicon, a una presión de $0,70 \text{ kg/cm}^2$, con dos membranas de celulosa regenerada con puntos de corte de 1.000 y 10.000 Dalton. Por otra parte, realizaron los análisis de CPG con un HPLC (Waters) y detector UV, utilizando dos métodos diferentes cambiando entre otras variables el relleno de las columnas, el eluyente, el volumen de retención, y la velocidad del flujo

El espectro UV de la mayoría de las muestras del efluente resultó similar al registrado para la lignina kraft, indicando que la materia orgánica en los efluentes del blanqueo contenían también una cantidad significativa de varios carbohidratos, producto de la degradación.

Los PM promedio que obtuvieron resultaron significativamente más bajos que los esperados de acuerdo con el "cut-off" de las membranas seleccionadas. Esto podría ser debido a factores tales como el bajo rendimiento de las separaciones por UF, el comportamiento fisicoquímico de los polímeros de la lignina durante la separación, el "fouling" de las membranas y la dificultad para determinar el valor del punto de corte de las mismas en el caso de polímeros muy ramificados o de formas no definidas. Sus conclusiones sobre los PM y de la polidispersidad (ver Anexo A) de las fracciones de lignina son de gran interés.

Pinho *et al.* investigaron en 1996 la optimización de procesos de nanofiltración (NF) para el efluente de una fábrica kraft (denominado por ellos "El Efluente") (41). Una planta kraft vierte aproximadamente $6.000 \text{ m}^3/\text{día}$ de efluentes que tienen una naturaleza muy compleja, con un rango bastante amplio de pesos moleculares. Los tratamientos convencionales biológicos y fisicoquímicos no son a veces técnica ó económicamente posibles.

Un aspecto muy interesante del trabajo es la forma en que caracterizaron las membranas midiendo en el laboratorio su permeabilidad con agua pura y con soluciones patrón de cloruro de sodio y sacarosa. Llevaron a cabo además, dos corridas batch diferentes, una de ellas de larga duración recirculando todo el permeato y el concentrado con el fin de evaluar el fenómeno del "fouling". En la otra, se recirculó sólo el concentrado para determinar el factor de operación óptimo, definido como la relación entre el volumen del concentrado al volumen de la alimentación.

De acuerdo con los datos obtenidos, del coeficiente de rechazo de varios parámetros como color, DQO, sólidos totales y conductividad analizados en función de la concentración, determinaron que lograban la purificación de "El Efluente" con la NF, utilizando membranas de polímeros (polisulfona y polietersulfona) aunque con las membranas de cerámica no obtenían los mismos resultados. Sin embargo, para obtener la calidad que se requiere para reciclar el agua, habría que combinar la nanofiltración con otras técnicas tal como la electrodiálisis.

Tres autores del trabajo anterior, Pinho, Rosa y Taborda, junto a Minhalma, en 1998 continuaron con las investigaciones para el tratamiento del efluente de una fábrica de pulpa kraft blanqueada, esta vez aplicando la técnica de ultrafiltración (42). Actualmente, los valores standard de blanqueo se obtienen sin utilizar cloro elemental y eso reduce mucho la formación de compuestos organoclorados y el efluente

La técnica de flotación por aire disuelto les pareció una alternativa prometedora para reemplazar un tratamiento primario debido a la naturaleza coloidal de los sólidos suspendidos en el efluente y proponen entonces, un proceso integrado de flotación seguido por ultrafiltración.

Para estimar las características de flotación del efluente, los investigadores construyeron un aparato que consistía de una celda y de un cilindro calibrado. En esta operación física, se presuriza una corriente del efluente en presencia de una cantidad de aire suficiente como para alcanzar la saturación. Cuando la mezcla aire-líquido se descomprime en el tanque de flotación, se liberan diminutas burbujas de aire de la solución que se adhieren a los sólidos en suspensión, los que suben a la superficie donde se separan.

Por otra parte, los ensayos de UF, se realizaron en una unidad a escala laboratorio (Filtraciones DAS, número 20) con una membrana de la marca DOW, tipo ETNA10A con una superficie de 720 cm².

Los resultados que obtuvieron demostraron que la flotación reduce el fouling de las membranas y hace posible la circulación de la alimentación a través de los canales estrechos de los módulos espiralados del equipo de UF. Este es un factor importante para que las aplicaciones a gran escala sean económicamente posibles.

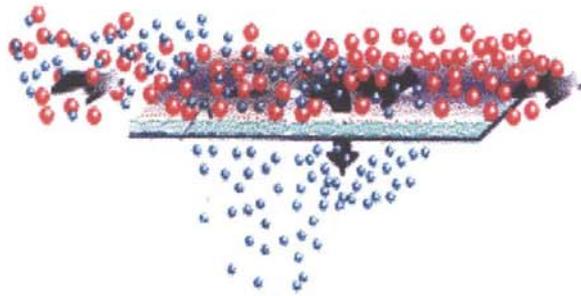
En el mismo año, Svärd *et al.* trabajaron con un equipo de ultrafiltración a escala planta piloto para analizar los filtrados alcalinos provenientes de una planta de pulpa kraft blanqueada de coníferas (43). Concentraron los filtrados utilizando la ultrafiltración, para que los mismos pudieran regresar a la línea de tratamiento de fibras ó fueran reciclados directamente en el licor negro débil previo a su evaporación. Así, la UF actuaría como un filtro antes del tratamiento biológico ya que posibilita la extracción selectiva de las moléculas orgánicas con pesos moleculares altos.

El equipo de ultrafiltración que utilizaron los investigadores era un sistema de membranas tubulares con un diseño similar al instalado en la fábrica de pulpas Stora Nymölla ubicada en Suecia. Después de estudiar varias membranas, seleccionaron una del tipo ES404, de polietersulfona con un punto de corte de 4.000 Dalton y una superficie de membrana de 0,9 m², trabajando con una temperatura de alimentación de 63°C, una velocidad de flujo cruzado de 350 ml/s, una reducción de volumen del 5,85%, una presión de 7,7 kg/cm².

Además de haber realizado las mediciones tradicionales de AOX, DQO, DBO₇ y toxicidad, caracterizaron los efluentes de acuerdo con sus componentes orgánicos incluídos los ácidos resínicos y los esteroides.

Comparando los resultados concluyen que el cerramiento parcial de las corrientes de los filtrados alcalinos del blanqueo de las pulpas reduce la DQO y la AOX en el efluente final cuando se aplica UF, porque reduce el flujo másico de los sólidos orgánicos en el sistema de tratamiento y porque retiene selectivamente aquellos compuestos que son difíciles de biodegradar.

CAPÍTULO 5



5. Materiales y Métodos

5.1. Materiales

5.1. 1. Equipo para Ultrafiltración

En el cuadro 5.1 figuran los detalles técnicos del equipo de ultrafiltración utilizado para este trabajo. Se trata de una unidad a escala laboratorio altamente eficiente y versátil, que se puede utilizar para concentrar, purificar, eliminar sales ó fraccionar soluciones de macromoléculas y suspensiones (17).

Cuadro 5.1: Especificaciones Técnicas del Equipo de Ultrafiltración.

Modelo: TCF10, 115V, 60 Hz
Marca: Amicon.
Capacidad: 600 ml.
Diámetro de la membrana: 90 mm.
Flujo de recirculación: 10 ml/min.
Profundidad del canal: 0,4 mm.
Peso: 9 kg.:

Además, se muestran en la figura 5.1 el equipo y las partes que lo integran (17)

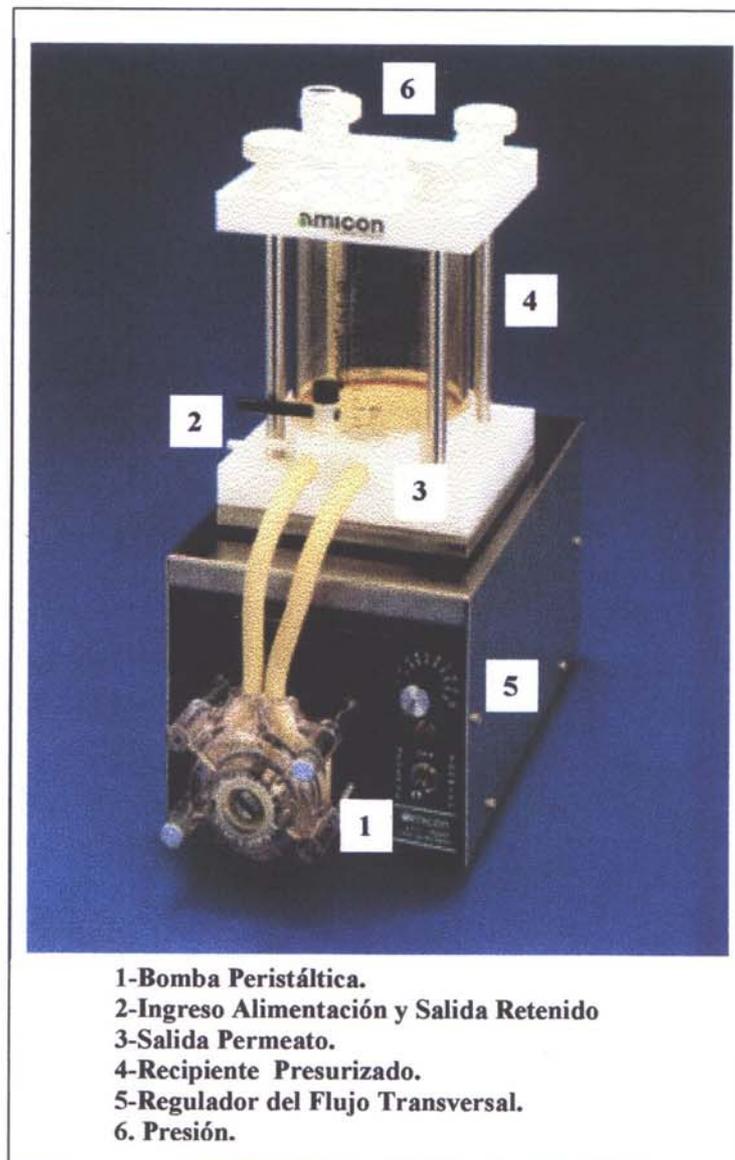


Figura 5.1: Equipo para Ultrafiltración (TCF10).

El TCF10 es un sistema de canales finos de alto rendimiento (17). Como se muestra en la figura 5.2, el líquido fluye sobre la superficie de la membrana a través de canales finos, espiralados y poco profundos que permiten disminuir la acumulación de especies retenidas sobre la misma. Esto se debe a que se origina un flujo transversal (ver 3.2.9) que minimiza el fenómeno de polarización de la concentración (ver 3.2.12).

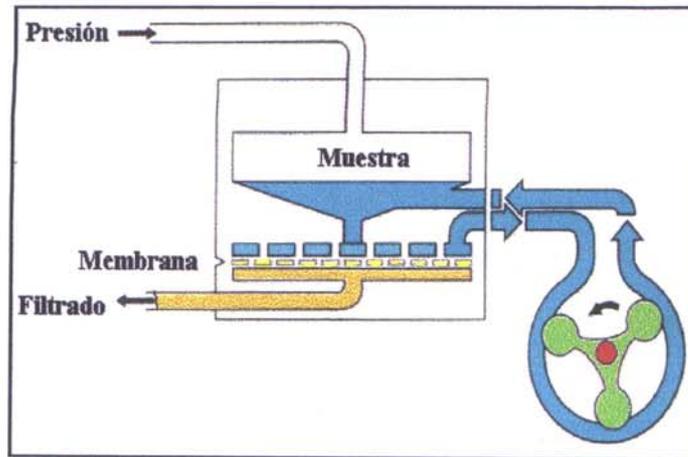


Figura 5.2: Sistema de Canales Finos.

5.1.2. Membranas - Tipos

Las membranas poseen generalmente una capa fina ($0,1-1,5 \mu\text{m}$) y densa, con un diámetro de poros de 10 a 400 \AA y una subcapa con huecos progresivamente más grandes, mucho más abiertos hacia el lado del permeato (17). Esta estructura anisótropa, de conos invertidos que se muestra en la figura 5.3, ofrece una *combinación óptima de selectividad*, muy buen rendimiento aún a presiones moderadas, así como una marcada estabilidad frente a los factores del medio ambiente. Cualquier especie que es capaz de pasar a través de los poros de la capa superior puede hacerlo libremente a través de la membrana.

Las membranas se fabrican de las formas más diversas y con una gran variedad de materiales (44).

Hay un tipo de membranas inorgánicas fabricadas con materiales cerámicos que se fusionan mediante una combinación de presiones y temperaturas elevadas o por el uso de adhesivos.

Sin embargo, las membranas fabricadas con polímeros sintéticos como polisulfona, nylon, acetato de celulosa, fluoruro de polivinilo, polipropileno y policarbonato son las más comunes y consisten en una sola capa del polímero. Hay algunas que tienen además, otra capa más abierta que funciona como soporte y un filtro de membrana.

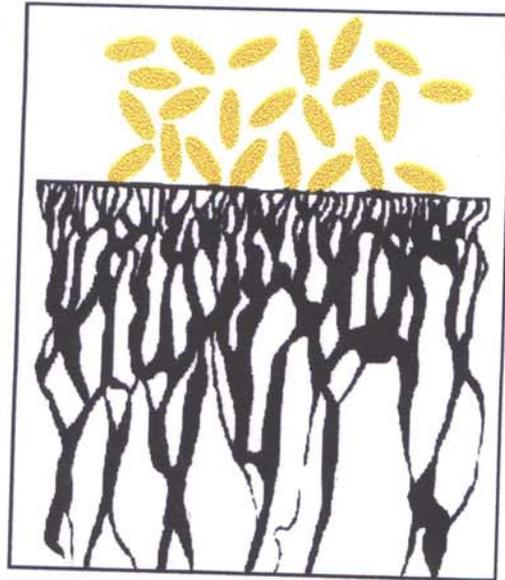


Figura 5.3: Sección Transversal de una Membrana para UF.

Con respecto al último tipo de membranas mencionado, los procesos más utilizados para fabricarlas involucran fundición y estiramiento. El primero se comienza disolviendo una alícuota del polímero en un solvente, formándose a continuación una película muy fina. El polímero (en seco ó en húmedo), se solidifica luego en una estructura de tipo coloidal, abierta y uniforme. La distribución y el tamaño de los poros se puede controlar variando algunos parámetros importantes tales como la cantidad de solvente, la temperatura de operación, la presencia de formadores de poros, la velocidad de fundición, la exposición a corrientes de aire y el enfriamiento de los fluidos. El otro método involucra el estiramiento controlado de una película de plástico tal como polipropileno, que se extiende en todas direcciones

mientras se modifican las condiciones de temperatura y presión como para lograr una distribución pareja del tamaño de poros.

Un tercer método, menos conocido, para elaborar una estructura de membrana uniforme, utiliza el bombardeo con radiación nuclear de una película muy fina de policarbonato u otro material apropiado. En los sitios de contacto con la irradiación queda una huella angosta de material dañado que se perfora en una operación posterior para formar los poros.

La selección de una membrana depende de una serie de criterios, siendo los más importantes: el coeficiente de rechazo, la velocidad de flujo transversal, las características del medio ambiente, y la recuperación del soluto (37).

Los tipos de membranas para UF de la marca AMICON disponibles en el comercio son (17):

- Serie UM: membranas hidrofílicas, de baja adsorción y velocidades de flujo moderadas, que sirven para concentrar solutos con bajos pesos moleculares. Las concentraciones altas de iones polivalentes modifican este tipo de membranas en cierto grado, y causan una reducción en la velocidad del flujo.
- Serie YC: membranas hidrofílicas para velocidades de flujo elevadas y para concentrar especies con pesos moleculares bajos. Están hechas de acetato de celulosa.
- Serie YM: membranas hidrofílicas de avanzada recomendadas cuando es necesario obtener la máxima recuperación del soluto. Son resistentes a la mayoría de los solventes más comunes. Están hechas de celulosa regenerada.
- Serie PM: estas membranas no adsorben solutos inorgánicos ó iónicos pero pueden adsorber macromoléculas hidrofóbicas. Comparadas con las YM, tienen una velocidad de flujo mayor. Están fabricadas con un polímero inerte, no iónico.
- Serie XM: membranas no iónicas, recomendadas para concentrar ó para fraccionar macromoléculas. Tienen una excelente resistencia a detergentes y fosfatos y son moderadamente hidrofílicas (intermedia entre las YM y las PM).
- ~~Serie ZM: membranas hidrofílicas hecha con un polímero inerte, no iónico con características de adsorción similares a las YM.~~

Dos membranas pueden tener el mismo valor de “cut-off” pero pueden exhibir comportamientos diferentes. En la tabla 5.1 se presentan algunos tipos de membranas y sus valores de “cut-off”.

Tabla 5.1: Tipos de Membranas – “Cut off”.

“Cut-off” PM	Celdas agitadas/canales finos			
	Membranas de disco			
	YC	YM	PM	XM
300.000				●
100.000		●		
50.000				●
30.000		●	●	
10.000		●	●	
3.000		●		
2.000		●		
1.000		●		
500	●			

5.2. Métodos

5.2.1. Sólidos Totales (ST): Orgánicos e Inorgánicos

Los sólidos totales (TAPPI 629 wd-80) se determinaron pesando alícuotas de las fracciones antes y después del secado en estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$.

El peso de los sólidos totales /100 ml de muestra expresado como porcentaje se calcula como:

$$\text{S.T.}(\%) = \frac{W_s}{W_l} \times 100 \quad [5.1]$$

W_s : peso fracción seca (después de estufa).

W_l : peso fracción líquida (antes de estufa).

Por lo tanto, los gramos de S.T. presentes en una muestra determinada se calculan como:

$$\text{S.T.}(\text{g}) = \frac{\text{S.T.}(\%)}{100} \times v \quad [5.2]$$

v : volumen de la muestra (ml).

5.2.2. Compuestos Orgánicos: Lignina - Hemicelulosas - Acido Acético

a) *Pesos Moleculares y Distribución de Pesos Moleculares*

En este trabajo se realizaron determinaciones de pesos moleculares y distribución de pesos moleculares de ligninas y hemicelulosas en algunas fracciones obtenidas por UF y en el licor original (L.O.). Todos los métodos analíticos están basados en técnicas de Cromatografía de Exclusión por Tamaño de Alta Performance (HPSEC) (ver Anexo A). Estas técnicas han demostrado ser rápidas y simples pues no requieren una preparación especial de las muestras.

Para las determinaciones mencionadas se utilizó Cromatografía de Filtración por Gel (GFC), la cual involucra la elución de un solvente acuoso. Las soluciones se filtraron y se pasaron a través de una columna “ultrahydrogel lineal” (WATERS).

Las condiciones cromatográficas fueron:

- Eluyente: 20% solución acuosa de metanol conteniendo 0,1 N NaNO₃ y 0,1 N glicina.
- Velocidad de Flujo: 0,5 ml/min.
- Detector: Índice de Refracción.
- Patrones: Polietilenglicol (PEG, Scientific Polymer Products, Inc.). Los pesos moleculares de los patrones fueron: 21.600, 11.900, 7.290, 3.070 y 960.

Luego, los pesos moleculares fueron determinados mediante ecuaciones de regresión elaboradas a partir de la calibración de los patrones del tipo y de los tiempos de retención obtenidos (ver Anexo A):

$$\text{Log}_{10}\text{PM} = b \pm a \times \text{tiempo retención} \quad [5.3]$$

b y a = constantes a determinar.

b) *Concentración de Hemicelulosas y de Ácido Acético*

Para determinar la concentración de hemicelulosas y de ácido acético las muestras se hidrolizaron con SO₄H₂ al 3% y 4 hs de reflujo, de acuerdo con el procedimiento para determinación de lignina Klason (TAPPI 222 om-88). Los carbohidratos de la madera se hidrolizan y solubilizan por medio del ácido sulfúrico. Las soluciones resultantes fueron filtradas y se pasaron a través de una columna Aminex-HPX87H (Bio-Rad) para determinación del contenido de azúcares (3) (ver

Anexo A). Los xilanos se consideraron como hemicelulosas hidrolizadas. Se estimó también la concentración de ácido acético.

Las condiciones cromatográficas fueron:

- Eluyente: SO_4H_2 (4 mM).
- Velocidad de Flujo: 0,6 ml/min.
- Detector: Índice de Refracción.
- Patrones: arabinosa, xilosa, manosa, glucosa y galactosa.

Las concentraciones fueron calculadas directamente con las curvas de calibración correspondientes y multiplicadas por el factor de 0,88 para convertir las xilosas a xilanos.

c) *Concentración de Lignina (Lignosulfonatos)*

La concentración de lignina (TAPPI UM 250-79) se midió con una modificación, determinando las absorbancias por espectroscopía UV a 274 nm. Se utilizó un espectrofotómetro UV/Visible Shimadzu de doble haz.

La concentración de lignina se calcula como:

$$\text{Lignina(g/l)} = \frac{A \times d}{c} \quad [5.4]$$

A: Absorbancia a 274 nm.

d: dilución de la muestra.

c: constante ley de Beer = 13 (274 nm) (45).

5.2.3. Compuestos Inorgánicos: Cenizas

Se llama cenizas al material remanente de una muestra después de su combustión a las temperaturas específicas calculado sobre base seca.

El contenido de cenizas en la muestra puede consistir en: (1) residuos varios que provienen de los productos químicos usados durante el proceso de fabricación, (2) material metálico de las cañerías y equipos, (3) material mineral presente en la pulpa con la cual se hace el papel y (4) materiales que se agregan para relleno, encapado, pigmentación, etc. La cantidad y composición de las cenizas es una función de la presencia o ausencia de cualquiera de estos materiales ó de otros solos ó combinados. Para este trabajo se determinó el contenido de cenizas en la muestra cuando la temperatura de combustión es de 900°C (TAPPI 413 om-93).

El porcentaje de cenizas presente en la muestra se calcula como:

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{Z \times 100}{M} \quad [5.5]$$

Z: peso de las cenizas (g).

M: peso de la muestra (g seco).

Se determinaron también los valores de conductividad de varias muestras con el fin de obtener una ecuación de regresión entre las dos propiedades (contenido de cenizas y conductividad).

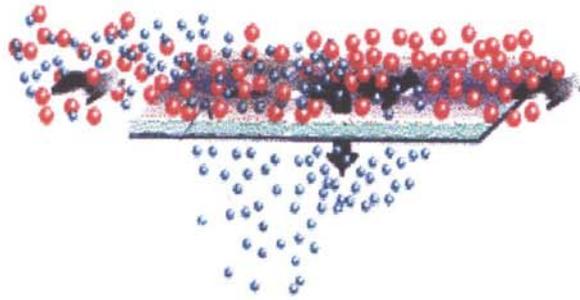
La siguiente es la ecuación de regresión obtenida:

$$\text{Cenizas (\%)} = - 0,123 + 0,958 * \text{Conductividad} \quad [5.6]$$

$$R^2 = 0,99$$

Como la medición de conductividad es un procedimiento fácil y rápido, el contenido de cenizas de cada una de las muestras se determinó utilizando esta ecuación,

CAPÍTULO 6



6. Ensayos Preliminares

6.1. Preparación del Licor de Alimentación

El licor que se utilizó para los ensayos fue el obtenido como punto central (170°C, 20min, NaSO₃: 8% y NaCO₃: 1,55%) de las cocciones que se realizaron en un trabajo anterior (46, ver 2.4).

El licor original (L.O., como se lo denominó), se acondicionó por evaporación en un evaporador rotatorio al vacío, con una temperatura (T) de 70°C para eliminar el tolueno y el cloroformo con el cual habían sido almacenados. Luego se determinó su contenido de S.T. = 9% (ver 5.2.1, ecuaciones 5.1 y 5.2).

6.2. Caracterización de las Membranas

Todos los ensayos se realizaron en la unidad tipo TCF10 de la marca AMICON, cuya descripción se presentó anteriormente (ver 5.1.1).

Las membranas seleccionadas fueron: YC05, YM2, YM3 y PM10 (ver 5.1.2), teniendo en cuenta el tipo y el tamaño de las partículas a separar. Antes de utilizarlas, y de acuerdo con las especificaciones del proveedor, fueron sumergidas en agua colocando la cara brillante hacia abajo. El agua debe cambiarse tres veces durante una hora. Después de utilizarlas se las guardó en la heladera, en una solución acuosa de etanol al 10%.

Antes de cada ensayo las membranas se caracterizaron midiendo su permeabilidad con agua pura.

Las condiciones de operación utilizadas fueron:

- Presión Relativa: 3,9 kg/cm².
- Velocidad de Flujo Transversal: punto medio.
- Temperatura: ambiente.

Y los valores obtenidos de las permeabilidades fueron:

- YC05: 0.033 ml/min cm² (valor en catálogo: 0,03-0,04).
- YM2: 0.032 ml/min cm² (valor en catálogo: 0,04-0,06).
- YM3: 0.066 ml/min cm² (valor en catálogo: 0,06-0,08).
- PM10: 0.680 ml/min cm² (valor en catálogo: 1,5-3,00).

Aunque la permeabilidad sigue la secuencia del “cut-off” de las membranas, los valores son en general más bajos que los que figuran en el catálogo. Se comprobó que el flujo aumentaba cuando aumentaba el tiempo de remojo de las mismas.

6.3. Determinación del Taponamiento (“fouling”)

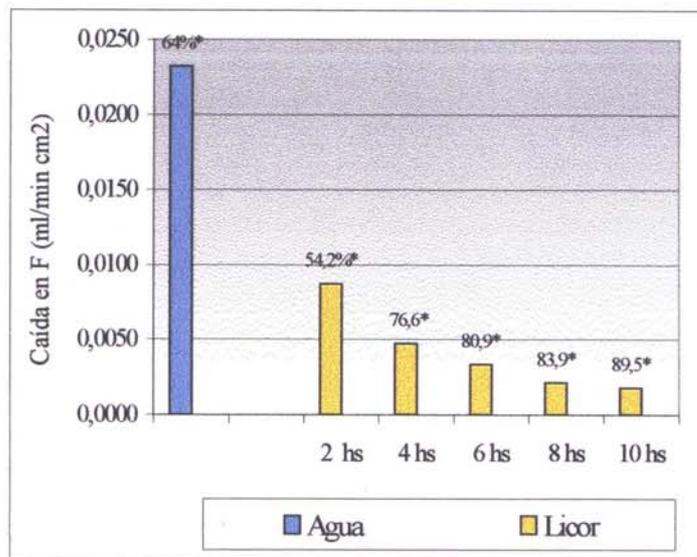
Para la determinación del “fouling” se realizó una separación durante 10 hs en reciclado total, es decir, volviendo el permeato a la alimentación. Como el sistema es discontinuo, se hacían paradas cada 2 hs.

Estos ensayos se realizaron con la membrana YM3, una concentración inicial del licor de alimentación del 3% y condiciones de operación iguales a las de la sección 6.2.

Los valores obtenidos para el flujo de agua antes y después de las 10 hs fueron: 0,064 y 0,041 ml/min cm² respectivamente. Por lo tanto y como se muestra en la figura 6.1 los resultados muestran una caída en el flujo de agua pura del 64%. Teniendo en cuenta que nuestros ensayos involucraban separaciones de no más de 3

hs, éste “fouling” no es muy significativo. Y ésto fue comprobado experimentalmente.

Además, se midieron también como se muestra en la misma figura, la caída en el flujo del permeato antes y después de cada parada y esto indicaría una polarización de la concentración.



*Porcentajes de Caída en el Flujo.

Figura 6.1: Caída en el Flujo de Agua y de Licor Residual con Respecto al Flujo Inicial de Agua.

6.4. Caída en el Flujo del Permeato.

En la figura 6.2 se representan las mediciones, cada 30 minutos, del flujo del permeato durante las separaciones del licor con las membranas mencionadas. Cada uno de estos ensayos fueron realizados con las membranas YM2, YM3 y PM10. Las condiciones de operación fueron las mismas de la sección 6.2 (21).

Las caídas en los flujos se producen no solo por el fenómeno de polarización de la concentración sin también porque en un sistema discontinuo la concentración

del retenido sobre la superficie de la membrana aumenta debido a que va disminuyendo la cantidad de solvente en el mismo (ver 3.2.12). Luego, el flujo transversal en el equipo utilizado minimiza la polarización de la concentración (ver 5.1.1).

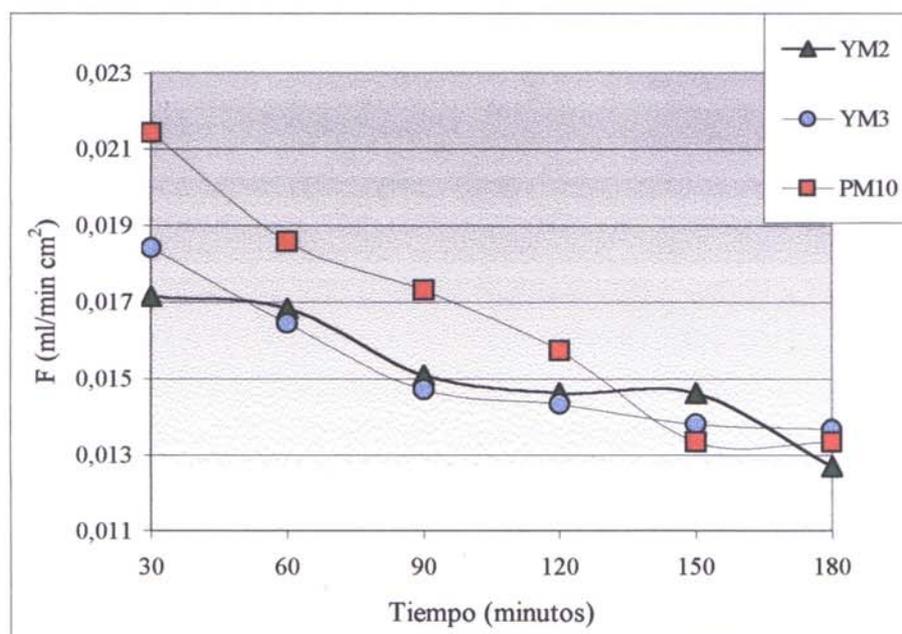


Figura 6.2. Flujos del Permeato para Distintas Membranas (promedios cada 30 min).

6.5. UF: Condiciones de Operación - Determinación de Compuestos y PM

Los ensayos preliminares se desarrollaron con las mismas condiciones de operación de la sección 6.2.

En el L.O. y en todos los permeatos (P) y retenidos (R) obtenidos por ultrafiltración se determinó el contenido de: S.T. (ver 5.2.1, ecuaciones 5.1 y 5.2), Lignosulfonatos (LS) (ver 5.2.2.c, ecuación 5.4), Hemicelulosas (HC) y Ácido Acético (A.A.) (ver 5.2.2.b, ecuaciones 6.3 y 6.3), Cenizas (ver 5.2.3, ecuaciones 5.5 y 5.6) y el Coeficiente de Rechazo (ver ecuación 3.5).

Para el cálculo específico de la concentración de hemicelulosas y ácido acético (*ensayos preliminares y definitivos*), las ecuaciones de regresión calculadas a partir de los patrones fueron las siguientes:

Hemicelulosas:

$$\text{HC (g/l)} = \text{área del pico} \times 0,0000077 + 0,0421 \quad [6.1]$$

$$\text{HC (g/l)} = \text{área del pico} \times 0,0000125 - 0,0051 \quad [6.2]$$

Ácido Acético:

$$\text{A.A. (g/l)} = \text{área pico} \times 0,0000198 + 0,0495 \quad [6.3]$$

$$\text{A.A. (g/l)} = \text{área pico} \times 0,0000252 + 0,0768 \quad [6.4]$$

Además, las fracciones mencionadas se analizaron por GPC para determinar la distribución de PM (ver 5.2.2.a). Las curvas de calibración correspondientes son las siguientes:

Detector IR:

$$\log \text{PM} = -0,3387 \times \text{área relativa} + 10,2093 \quad [6.5]$$

Detector UV:

$$\log \text{PM} = -0,4778 \times \text{área relativa} + 12,5344 \quad [6.6]$$

6.6. Separaciones por Ultrafiltración: Desarrollo

Los primeros ensayos se realizaron con una membrana YM2, probando dos concentraciones extremas del licor de alimentación: 1% y 7% de S.T. (datos obtenidos de la bibliografía). En la tabla 6.1 y en la figura 6.3 se presentan los resultados de todas las determinaciones y los porcentajes correspondientes a cada una de las fracciones respectivamente.

Los cromatogramas de las áreas relativas en función del tiempo y de los pesos moleculares con detector IR se pueden observar al final del capítulo, en las figuras 6.5 y 6.6 (ver ecuaciones 6.5 y 6.6).

Tabla 6.1: Concentración de L.S., HC, A. A. y Cenizas en P y R de una Separación con YM2 (reducción de volumen: 80%)

	S.T. (g/l)	LS (g/l)	HC (g/l)	A.A. (g/l)	Cenizas (g/l)
YM2R 1%	24,5	5,96	2,66	0,36	1,90
YM2P 1%	5	1,25	0,09	0,95	2,87
YM2R 7%	136	55	28,14	13,50	10,73
YM2P 7%	49	11,51	0,74	9,08	23,68

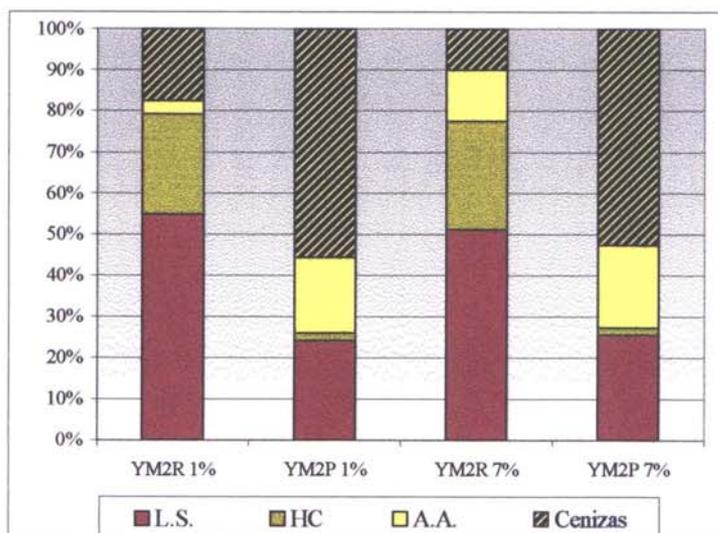


Figura 6.3: Porcentajes de L.S., HC, A.A. y Cenizas en R y P Separados por YM2.

Analizando los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que no hay diferencias significativas entre esas concentraciones extremas (tabla 6.1 y figura 6.3). Además, las distribuciones de pesos moleculares obtenidas para el permeato y el retenido para concentraciones del licor de alimentación del 1 y del 7% son casi las mismas. Los PM máximos obtenidos en el permeato de una separación con YM2 son de aproximadamente 5.000 (figuras 6.5 y 6.6).

Se decidió continuar los ensayos utilizando una concentración intermedia del 3%, similar a la que tiene el licor cuando sale del digestor.

Las separaciones se realizaron con membranas YM2, YM3 y PM10, un volumen de alimentación de 300 ml y una reducción de volumen del 65%. Para estudiar la evolución de la ultrafiltración, los permeatos fueron divididos en 6 fracciones (denominadas P1 a P6).

Los resultados de los análisis junto con los coeficientes de rechazo para cada membrana se muestran en la tabla 6.2 y en la figura 6.4.

Los cromatogramas correspondientes se presentan al final del capítulo, en las figuras 6.7 a 6.12.

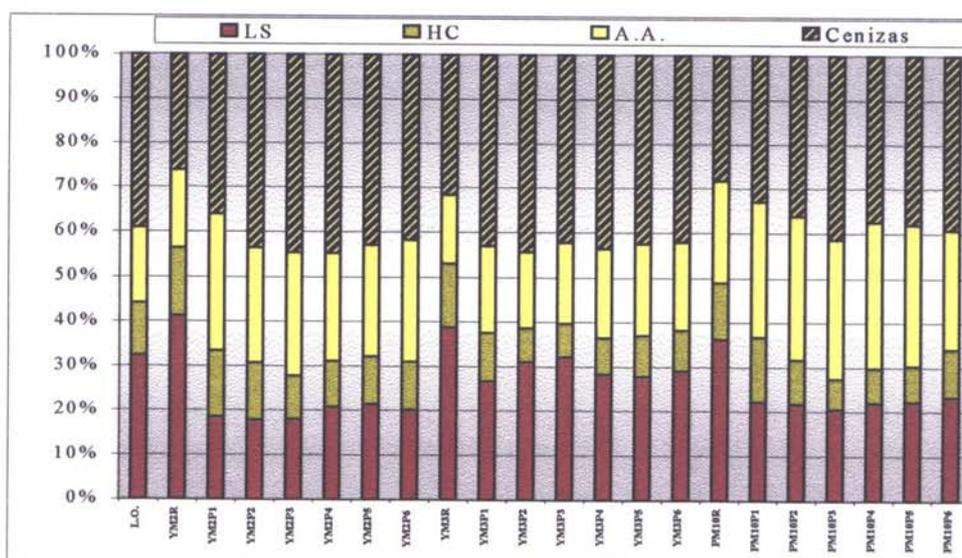


Figura 6.4: Ls, HC, A.A. y Cenizas en R y P, Separados por YM2, YM3 y PM10 (basados en los sólidos totales de cada fracción).

Tabla 6.2: S.T., LS, HC, A.A. y Cenizas Contenidos en el L.O., R y P.

		S.T. (g/l)	LS (gr/l)	HC (gr/l)	A.A. (gr/l)	Cen. (g/l)
L.O. (3%)		30	8,97	3,25	4,66	10,90
YM2	R	43,43	15,43	5,62	6,57	9,81
YM2	P1	14,00	2,86	2,29	4,71	5,57
YM2	P2	19,00	3,55	2,58	5,16	8,71
YM2	P3	17,49	3,44	1,88	5,31	8,54
YM2	P4	18,38	4,00	2,00	4,67	8,67
YM2	P5	17,94	3,87	1,94	4,52	7,74
YM2	P6	17,79	3,79	2,07	5,17	7,93
Rej. (%)			77	62	26	21
YM3	R	37,46	13,65	5,04	5,45	11,18
YM3	P1	22,00	5,27	2,12	3,88	8,47
YM3	P2	24,30	6,19	1,56	3,44	8,92
YM3	P3	24,00	6,50	1,51	3,70	8,56
YM3	P4	23,98	6,49	1,85	4,63	10,05
YM3	P5	23,97	6,50	2,22	4,81	10,04
YM3	P6	24,00	7,12	2,26	4,86	10,33
Rej. (%)			54	62	23	16
PM10	R	33,90	11,57	4,09	7,31	9,08
PM10	P1	15,50	3,41	2,27	4,73	5,12
PM10	P2	19,50	4,52	2,10	6,77	7,58
PM10	P3	19,80	4,33	1,47	6,67	8,82
PM10	P4	20,00	4,38	1,56	6,56	7,50
PM10	P5	20,00	4,67	1,67	6,67	8,00
PM10	P6	20,50	5,42	2,50	6,25	9,17
Rej. (%)			62	53	15	17

Rej.: coeficiente de rechazo.

Los rendimientos fueron calculados con los sólidos totales de cada fracción. En la tabla 6.3 se presentan los valores de las tres últimas separaciones (ver 3.2.14).

Tabla 6.3: Rendimientos de las Separaciones con YM2, YM3 y PM10.

	Alimentación	YM2 (R+P)	YM3 (R+P)	PM10 (R+P)
S.T. (g)	9	7,82	8,27	7,33
Rend. (%)		87	92	81

Como la membrana YM2 (abertura de poros: 2.000 Dalton) tiene los poros más pequeños que las otras membranas, retiene un porcentaje muy elevado de lignosulfonatos. Como consecuencia, tiene el mayor coeficiente de rechazo de los mismos (tabla 6.2 y figura 6.4).

Con la membrana YM3 (abertura de poros: 3.000 Dalton), se obtienen los mejores resultados para la separación de lignosulfonatos (que es nuestro objetivo), pues tiene una selectividad o capacidad para separarlos más elevada, comparando con las membranas YM2 y PM10 (tabla 6.2 y figura 6.4).

La “performance” de la membrana PM10 no fue tan buena como se esperaba. El contenido de lignosulfonatos en el retenido y el de hemicelulosas en el permeato son altos, lo que implica una selectividad muy pobre. Esto puede ser debido a que tienen una composición química diferente y un valor de “cut-off” muy alto (abertura de poros: 10.000 Dalton) (tabla 6.2 y figura 6.4).

En cuanto a los cromatogramas, se observa que todos presentan casi la misma forma. Las diferencias entre los compuestos retenidos por las membranas y aquellos que pasan a través de las mismas son notables por el nivel de los pesos moleculares.

En ellos también se observa que en la separación con YM3 hubo un aumento importante de la selectividad. En el permeato la cantidad de sustancias con PM altos es baja ya que los mismos han quedado en el retenido. Estos últimos, por otra parte, muestran una baja concentración de compuestos con PM de 1.000 (figuras 6.7 y 6.8).

En el permeato de las separaciones con PM10, hay una concentración importante de compuestos con pesos moleculares elevados y en el retenido, una gran cantidad de compuestos con pesos moleculares bajos. También los cromatogramas reflejan la baja selectividad de este tipo de membranas (figuras 6.9 y 6.10).

En los cromatogramas con detector UV se detectan principalmente los derivados de la lignina. Todos los permeatos tienen la misma forma y se nota claramente que en los retenidos se encuentran los lignosulfonatos con pesos moleculares más altos (figuras 6.11 y 6.12).

Si bien la separación no es muy eficiente, la conclusión es que de las tres membranas, la membrana YM3 es la más apropiada para enriquecer el retenido en lignosulfonatos en los licores residuales de un proceso NSSC.

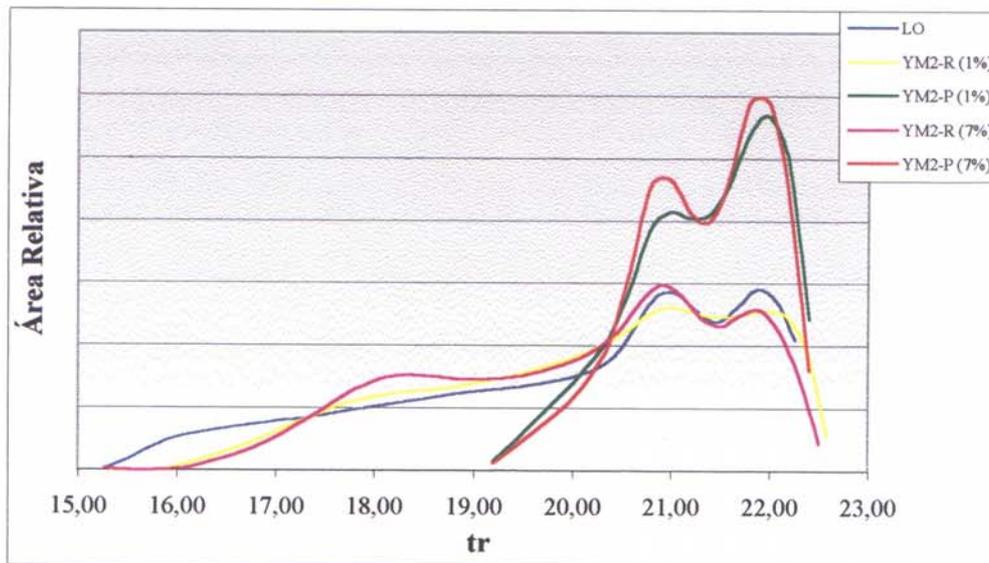


Figura 6.5: Tiempos de Retención (tr, minutos) de Compuestos Separados por Membrana YM2 y Detector IR.

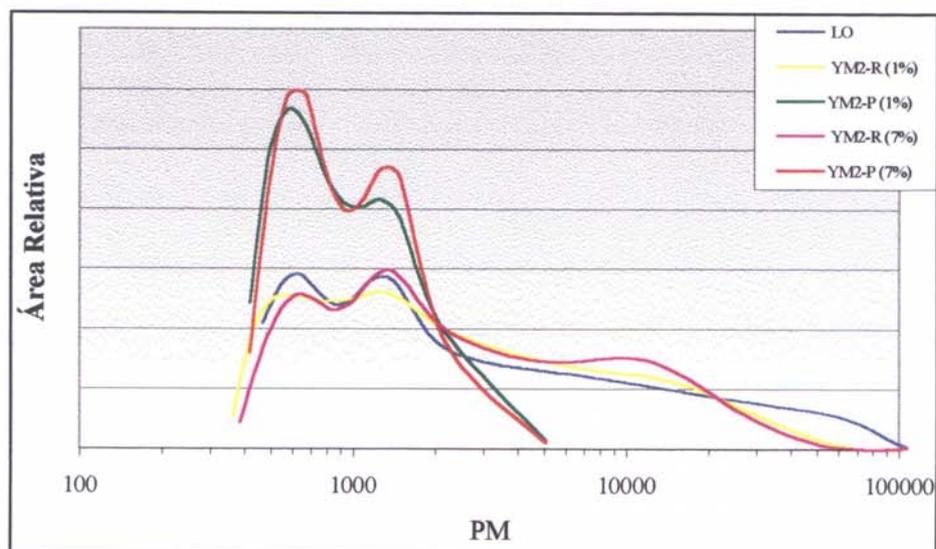


Figura 6.6: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM2 y Detector IR.

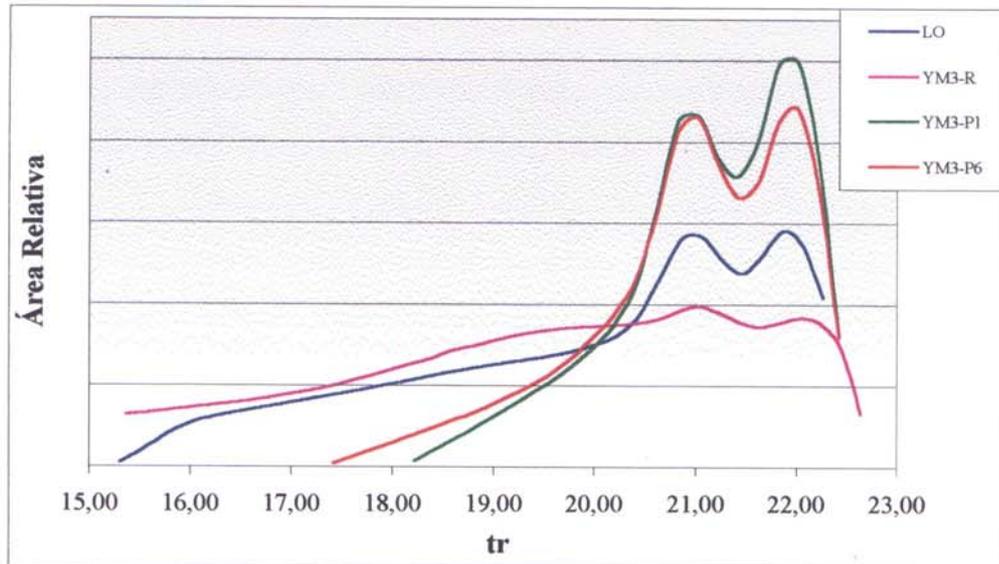


Figura 6.7: Tiempos de Retención (t_r , min) de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector IR.

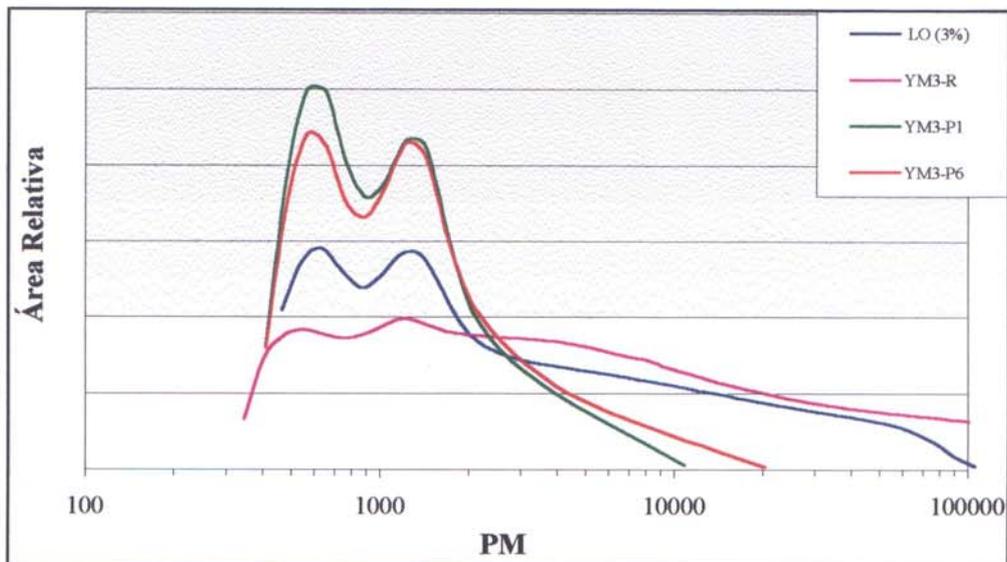


Figura 6.8: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector IR.

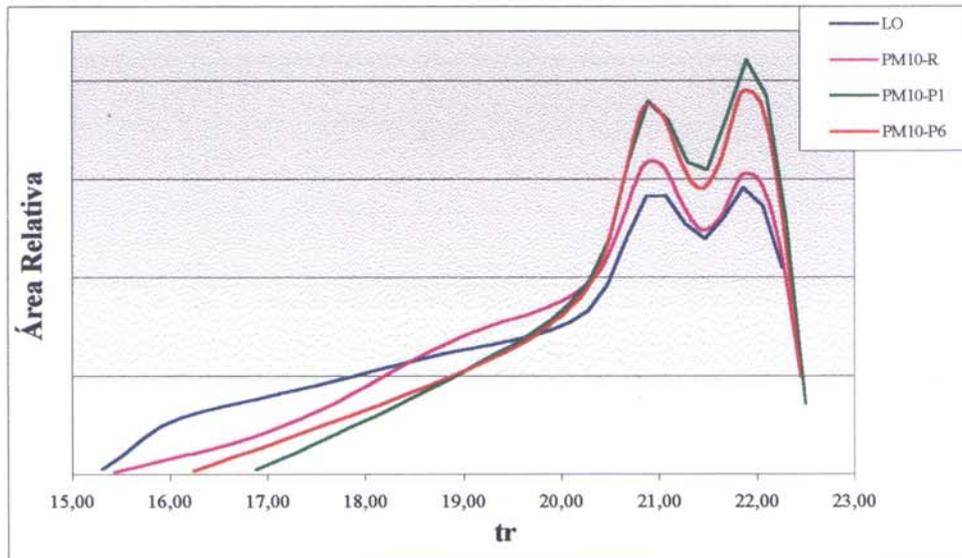


Figura 6.9: Tiempos de Retención (t_r , min) de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector IR.

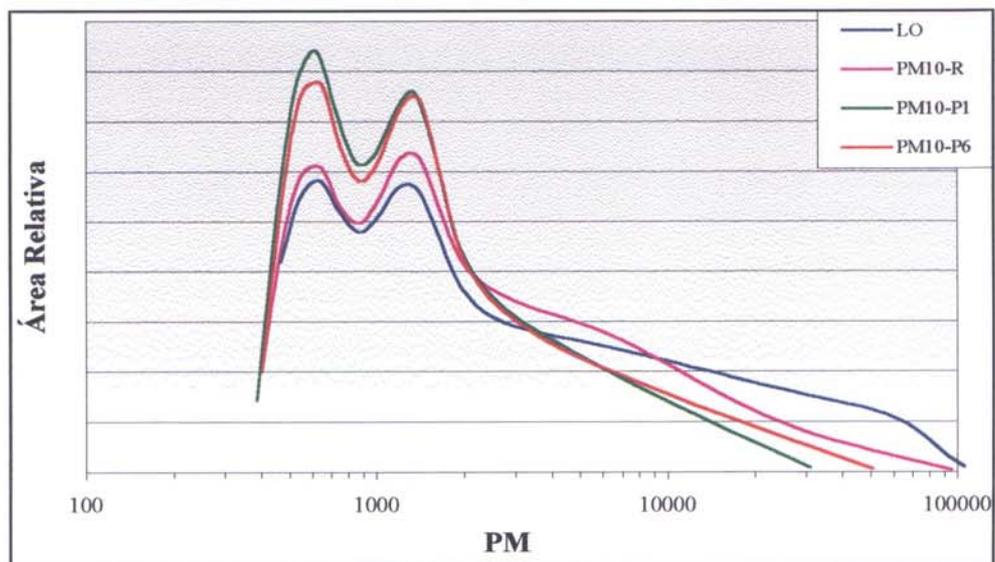


Figura 6.10: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector IR.

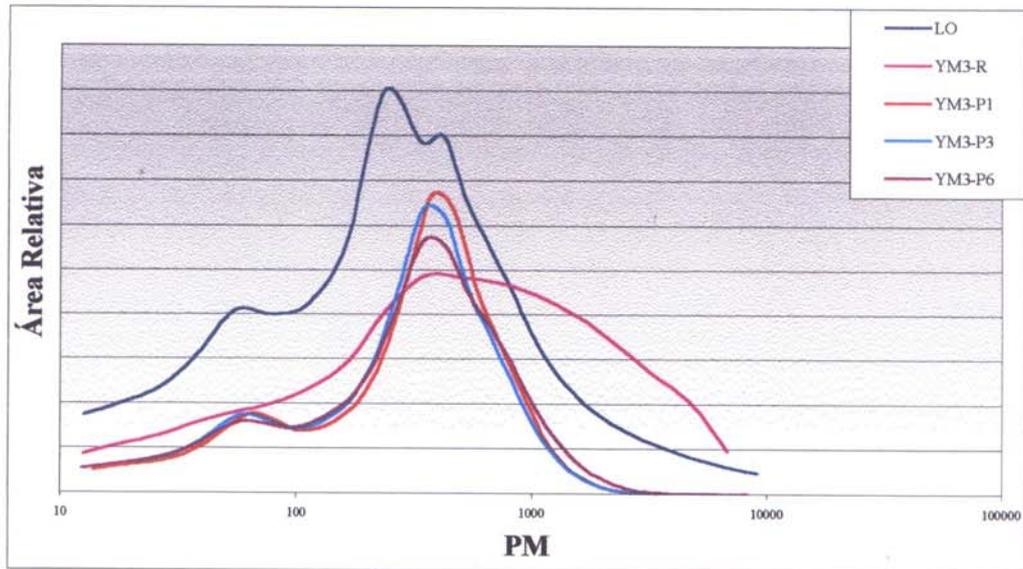


Figura 6.11: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana YM3 y Detector UV.

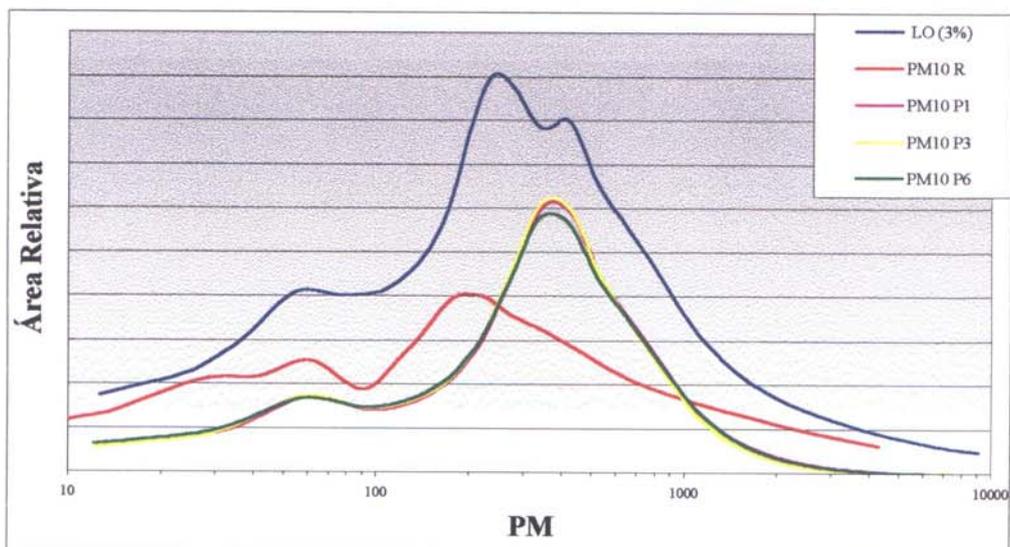
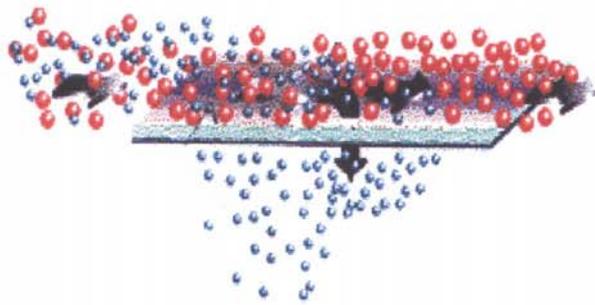


Figura 6.12: Pesos Moleculares de Compuestos Separados por Membrana PM10 y Detector UV.

CAPÍTULO 7



7. Ensayos Definitivos

7.1. Obtención de Subproductos

7.1.1. Separaciones por Dia-Ultrafiltración

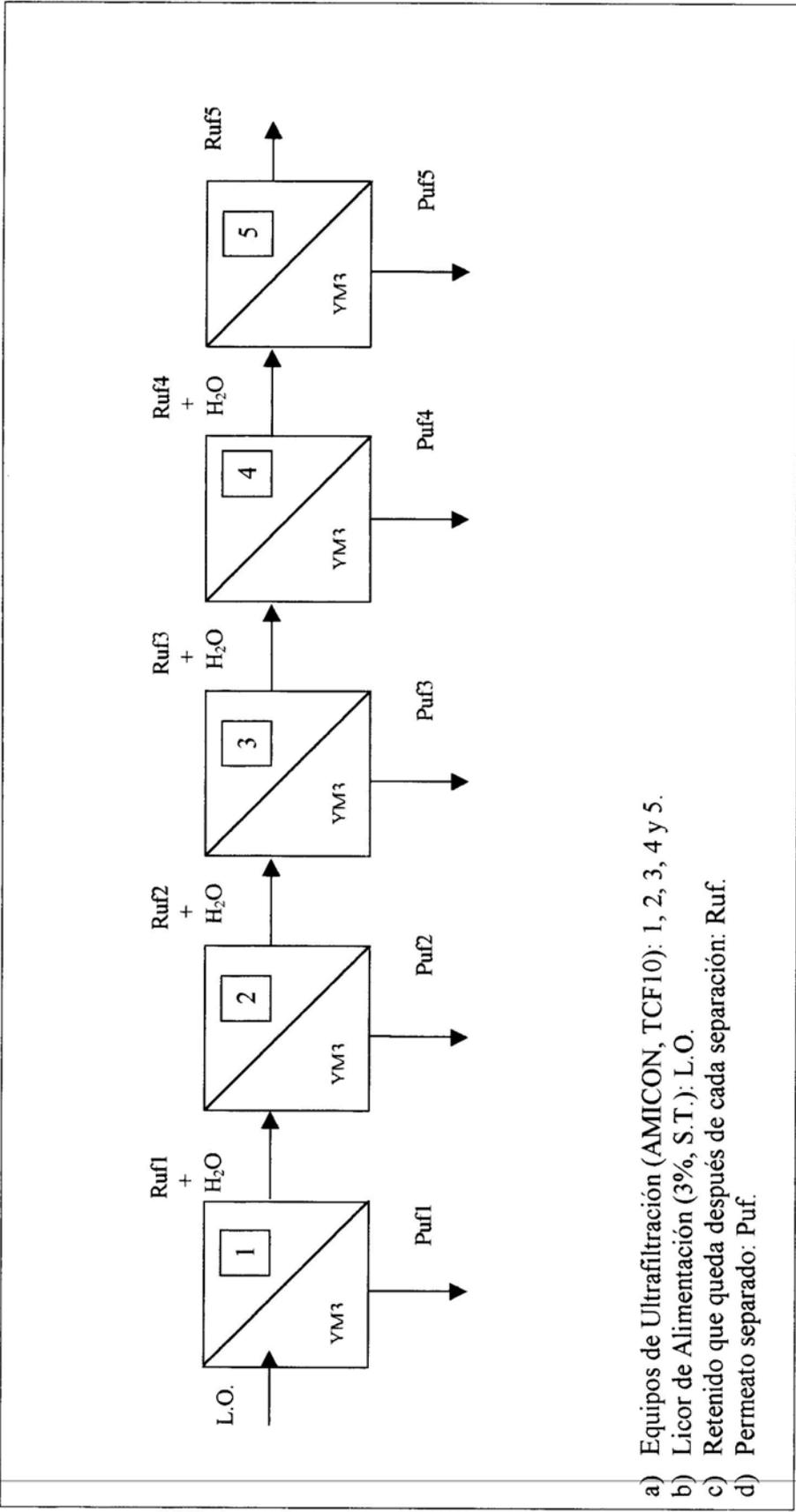
La dia-ultrafiltración consiste en una serie de etapas de ultrafiltración, en cada una de las cuales se separa el permeato y se rediluye el retenido.

El objetivo es aumentar la eficiencia de la separación y purificar las sustancias que quedan depositadas sobre la superficie de la membrana.

Como se muestra en la figura 7.1, se decidió ensayar un máximo de 5 separaciones, utilizando para ello una membrana YM3. Se establecieron: una concentración inicial del licor de alimentación del 3% (S.T.), un volumen de la alimentación de 300 ml, una reducción de volumen en cada etapa de 70%, y condiciones de operación iguales a las de la sección 6.2.

Se tomaron muestras de cada retenido (3 ml) para la realización de los análisis correspondientes, antes de su dilución con un volumen de agua igual al volumen del permeato separado.

En la tabla 7.1 se presentan los resultados de las determinaciones de S.T., LS, HC, A.A. y Cenizas realizadas al licor original y a todos los permeatos y retenidos del esquema propuesto (ver 5.1 y 5.2, ecuaciones 6.2 y 6.4), los que se muestran en primer término basados en la cantidad total de cada sustancia en el licor residual considerada como el 100%, y luego como porcentajes basados en los sólidos totales de cada fracción.



- a) Equipos de Ultrafiltración (AMICON, TCF10): 1, 2, 3, 4 y 5.
- b) Licor de Alimentación (3%, S.T.): L.O.
- c) Retenido que queda después de cada separación: Ruf.
- d) Permeato separado: Puf.

Figura 7.1: Esquema de Separación por Dia-Ultrafiltración

Tabla 7.1: Resultados Obtenidos por Aplicación del Esquema de Separación de la Figura 7.1.

	% basado en el contenido de sustancias en el licor original				% basado en los sólidos totales de la fracción			
	LS (%)	HC (%)	A. A.(%)	Cen. (%)	LS (%)	HC (%)	A. A. (%)	Cen.(%)
Alimen.	100	100	100	100	36.5	11.5	16.4	35.6
Puf 1	36.0	34.4	55.6	61.8	29.1	8.9	18.9	43.1
Puf 2	24.6	20.4	31.8	36.7	32.3	8.6	17.5	41.6
Puf 3	8.0	5.6	9.5	1.5	53.0	11.9	26.4	8.7
Puf 4	2.7	0.8	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Puf 5	1.1	0.3	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Ruf 5	27.6	38.4	3.1	0	67.0	29.8	3.2	0

Después de dos etapas de separación por ultrafiltración, en el permeato se obtuvo un 61% de los lignosulfonatos presentes en el licor de alimentación. Sin embargo, un 28% de ellos aún permanecía en el retenido al final de las 5 etapas. En cuanto a las hemicelulosas, un porcentaje significativo de las mismas pasó al permeato. Considerando toda la operación representada en la figura 7.1, las relaciones iniciales y finales de LS/HC fueron de 3,2 y 2,2 respectivamente.

Como ya se mencionó, en un trabajo anterior se analizó la distribución de pesos moleculares de los licores que son nuestra materia prima (Ver 2.4). Los lignosulfonatos presentaban dos picos con PM de 1000 (44%) y de 235 (39%). Las hemicelulosas también tenían dos picos con PM de 17.000 (65%) y de 1.000 (30%)(ver 2.4). Aún cuando los pesos moleculares de las HC son 10 veces más elevados que aquellos de los LS, los resultados de estas ultrafiltraciones muestran que los porcentajes de las sustancias rechazadas por la membrana coinciden con el contenido de ambos compuestos de pesos moleculares elevados en el licor original.

Otros autores ya evaluaron el efecto de la deformación de las macromoléculas lineales inducidas por el flujo del solvente a través de la membrana como consecuencia de la presión que se aplica al sistema (21). Además, la ultrafiltración involucra el radio hidrodinámico de las partículas. Todo esto explicaría el bajo

coeficiente de rechazo obtenido para las hemicelulosas (moléculas lineales más flexibles) y el elevado rechazo de los lignosulfonatos, que son moléculas tridimensionales.

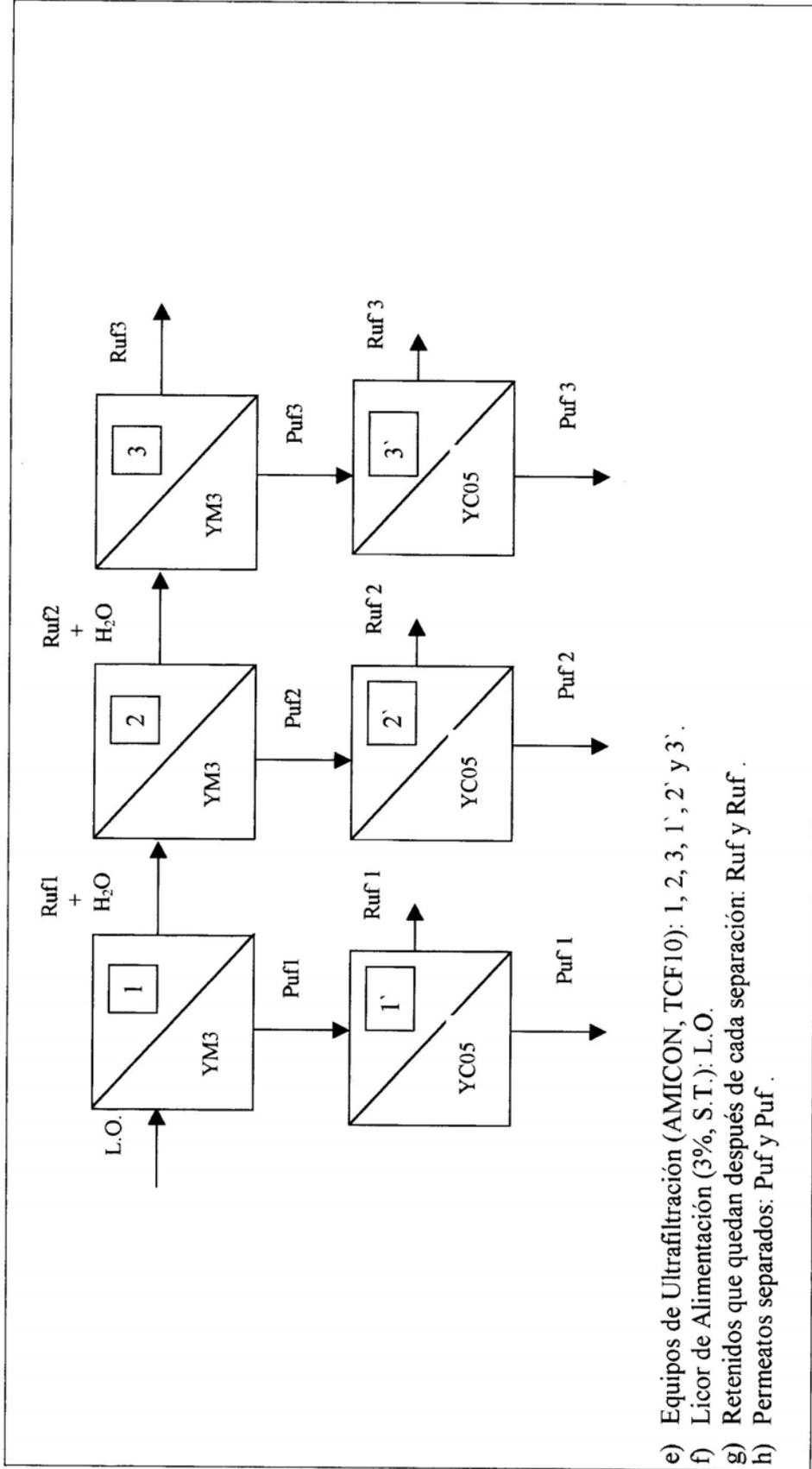
Para conseguir una separación aceptable, sería suficiente utilizar dos etapas en las cuales el contenido de ácido acético y de cenizas, por ejemplo, representan el 87% y el 98% respectivamente del total presente en la alimentación (tabla 7.1).

7.1.2. Separaciones por Dia-Ultrafiltración: Membranas YM3 – YC05

Aunque una tercer etapa en el esquema presentado en la sección anterior implica una separación poco significativa, los tres primeros permeatos se pasaron a través de una membrana YC05 (AMICON, 500 Dalton), como se muestra en el esquema de la figura 7.2. Para esta segunda separación se trabajó con un volumen inicial de 100 ml, una reducción de volumen del 60% y condiciones de operación iguales a las de la sección 6.2. Se realizaron los análisis de S.T., LS y Cenizas presentes en R y en P (ver 5.1 y 5.2). Los resultados se muestran en la tabla 7.2. También se calcularon los coeficientes de rechazo de LS y Cenizas.

Tabla 7.2: Resultados de las Separaciones Combinando las Membranas YM3 y YC05: Porcentajes de S.T., LS y Cenizas Basados en el Contenido de esas Sustancias en la Alimentación (Permeato YM3).

	S.T (%)	LS (%)	Rej. LS (%)	Cen. (%)	Rej. Cen. (%)
YC05R'1	1,33	68,4	85	72,7	66
YC05P'1	0,36	31,5		27,3	
YC05R'2	1,16	>95	>95	97,4	94
YC05P'2	0,10	n.d.		2,6	
YC05R'3	0,28	>95	>95	>99	>99
YC05P'3	0,03	n.d.		n.d.	



- e) Equipos de Ultrafiltración (AMICON, TCF10): 1, 2, 3, 1', 2' y 3'.
- f) Licor de Alimentación (3%, S.T.): L.O.
- g) Retenidos que quedan después de cada separación: Ruf y Ruf'.
- h) Permeatos separados: Puf y Puf'.

Figura 7.2: Esquema de Separación por Dia-ultrafiltración Combinando Membranas YM3 y YC05.

Los resultados muestran que casi todos los compuestos inorgánicos se eliminan en la primera separación con la membrana YC05. Las cenizas rechazadas son probablemente parte del acetato de sodio y del lignosulfonatos de sodio de bajo peso molecular (tabla 7.2).

Así, este esquema que involucra la combinación de dos membranas (YM3 y YC05), aplicando una dia-ultrafiltración con dos etapas como mínimo, se puede utilizar para separar los licores residuales de un proceso NSSC en tres fracciones: un retenido (Ruf2) que contiene los LS y las HC con pesos moleculares elevados, otro retenido (Ruf1) que contiene los LS y las HC con pesos moleculares bajos y acetato de sodio y un permeato (Puf1) enriquecido en sustancias inorgánicas.

Existen varias opciones de utilización de estas sustancias. Los retenidos mencionados se pueden utilizar en una operación de “cross recovery” con licores de un proceso Kraft puesto que tienen una relación sólidos inorgánicos a orgánicos baja. Por otra parte, se está investigando la posibilidad de copolimerizar la fracción de pesos moleculares altos, con el objetivo de obtener hemicelulosas y copolímeros para utilizarlos como aditivos y floculantes respectivamente. En cuanto a la fracción de pesos moleculares bajos, las hemicelulosas se podrían utilizar, por ejemplo, para la fabricación de xilitol.

7.1.3. Separación de LS y HC Purificados

Como se muestra en la figura 7.3 y para corroborar los resultados obtenidos en la sección anterior, se han realizado separaciones aplicando dia-ultrafiltración a lignosulfonatos y hemicelulosas purificados en un trabajo anterior. Hay que aclarar que se consideró que no era necesario pasar las HC por la membrana YC05.

Las separaciones se realizaron con una reducción de volumen del 70% y condiciones de operación iguales a las de la sección 6.2.

Los resultados de las determinaciones efectuadas en la alimentación, permeatos y retenidos se presentan en las tablas 7.3, 7.4 y 7.5. Los LS se analizaron como en las secciones anteriores. Como las hemicelulosas conformaban el 100% de los sólidos presentes en la alimentación, se las determinó como sólidos totales.

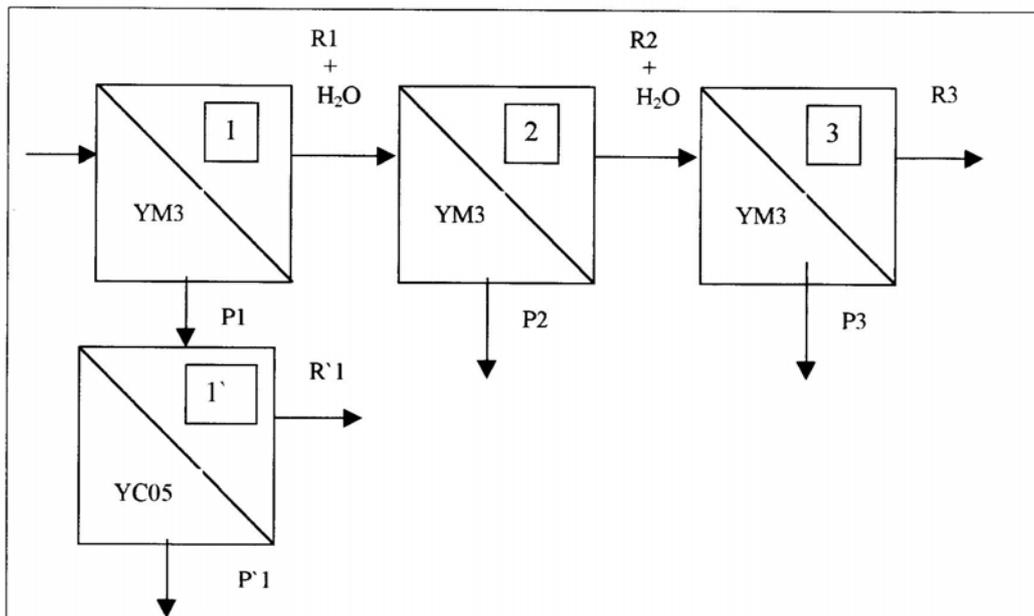


Figura 7.3: Esquema de Separación de LS y HC Purificados por Dia-Ultrafiltración Combinando Membranas YM3 y YC05.

Tabla 7.3: Resultados de las separaciones de LS Purificados por Dia-Ultrafiltración y Membrana YM3.

	Vol (ml)	LS (g)	LS (g/l)	Rejection LS (%)
Alimentación	150	1,30	8,64	
R1	41	0,70	17,23	
P1	110	0,60	5,46	68,31
R2	40	0,45	11,47	
P2	111	0,24	2,22	80,69
R3	40	0,36	9,00	
P3	106	0,10	0,91	89,87

Tabla 7.4: Resultados de las Separaciones de LS Purificados por Dia-Ultrafiltración y Membrana YC05.

	Vol. (ml)	LS (g)	LS (g/l)	Rejection LS (%)
Alimentación	90	0,49	5,46	
R`1	42	0,43	10,31	
P`1	48	0,02	0,48	94,64

Tabla 7.5: Resultados de las Separaciones de HC Purificadas por Dia-Ultrafiltración y Membrana YM3.

	Vol. (ml)	S.T. (%)	S.T. (g)	S.T. (g/l)	Rejection ST (%)
Alimentación	100	0,37	0,37	3,70	
R1	19	1,42	0,27	14,23	
P1	81	0,12	0,10	1,23	91,36
R2	25	0,97	0,24	9,74	
P2	75	0,04	0,03	0,36	96,30
R3	23	1,00	0,23	10,05	
P3	77	0,02	0,01	0,16	98,41

Como el rechazo de lignosulfonatos es alto a partir de la segunda etapa, esto implicaría que la capacidad de separación de una membrana YM3 tiene un límite. Sin embargo, el 65% de los LS presentes en la alimentación se extraen en el permeato de las dos primeras etapas quedando en el retenido de la tercer etapa solamente un 7% (con respecto a los sólidos presentes en la alimentación).

La membrana YC05 tiene un rechazo alto de LS y solamente pasan al permeato un 5% del total que ingresa con la alimentación.

Al ultrafiltrar hemicelulosas purificadas con una membrana YM3, aunque el rechazo de las mismas es elevado, pasan al permeato el 40% de las mismas en las tres etapas (tablas 7.3, 7.4 y 7.5).

7.2. Tratamiento de Efluentes

7.2.1. Análisis de DBO y DQO

Haciendo referencia al esquema de la figura 7.2, se hicieron análisis de DBO y DQO según métodos estandarizados al L.O. y a dos permeatos (47). Los resultados se muestran en la tabla 7.6.

Tabla 7.6: DBO, DQO y sólidos solubles del L.O. y Permeatos Seleccionados.

	DBO mg/l	DQO mg/l	Sólidos Solubles (%)
L.O. (del digestor)	12470	59410	9.0
L.O. (aliment. sist. de UF)	4156	19803	3.0
YM3P1	4090	13570	1.8
<i>YM3 (reducción de la etapa)</i>	<i>2 %</i>	<i>31 %</i>	<i>40 %</i>
YC05P'1	1230	5590	0.69
<i>YC05 (reducción de la etapa)</i>	<i>70 %</i>	<i>59 %</i>	<i>61 %</i>
<i>Reducción Total (YM3 + YC05)</i>	<i>70 %</i>	<i>72 %</i>	<i>77 %</i>

Si comparamos los valores de la DBO y la DQO, los resultados muestran un alto contenido de sustancias no-biodegradables en los licores residuales de un proceso NSSC. Estos materiales se pueden eliminar solamente se aplica una separación en dos etapas que involucre las membranas YM3 y YC05. Nuestro sistema de ultrafiltración extrajo el 70% de la DBO, 72% de la DQO y 77% de los sólidos solubles (tabla 7.6).

7.2.2. Unidad de Referencia de un Proceso NSSC

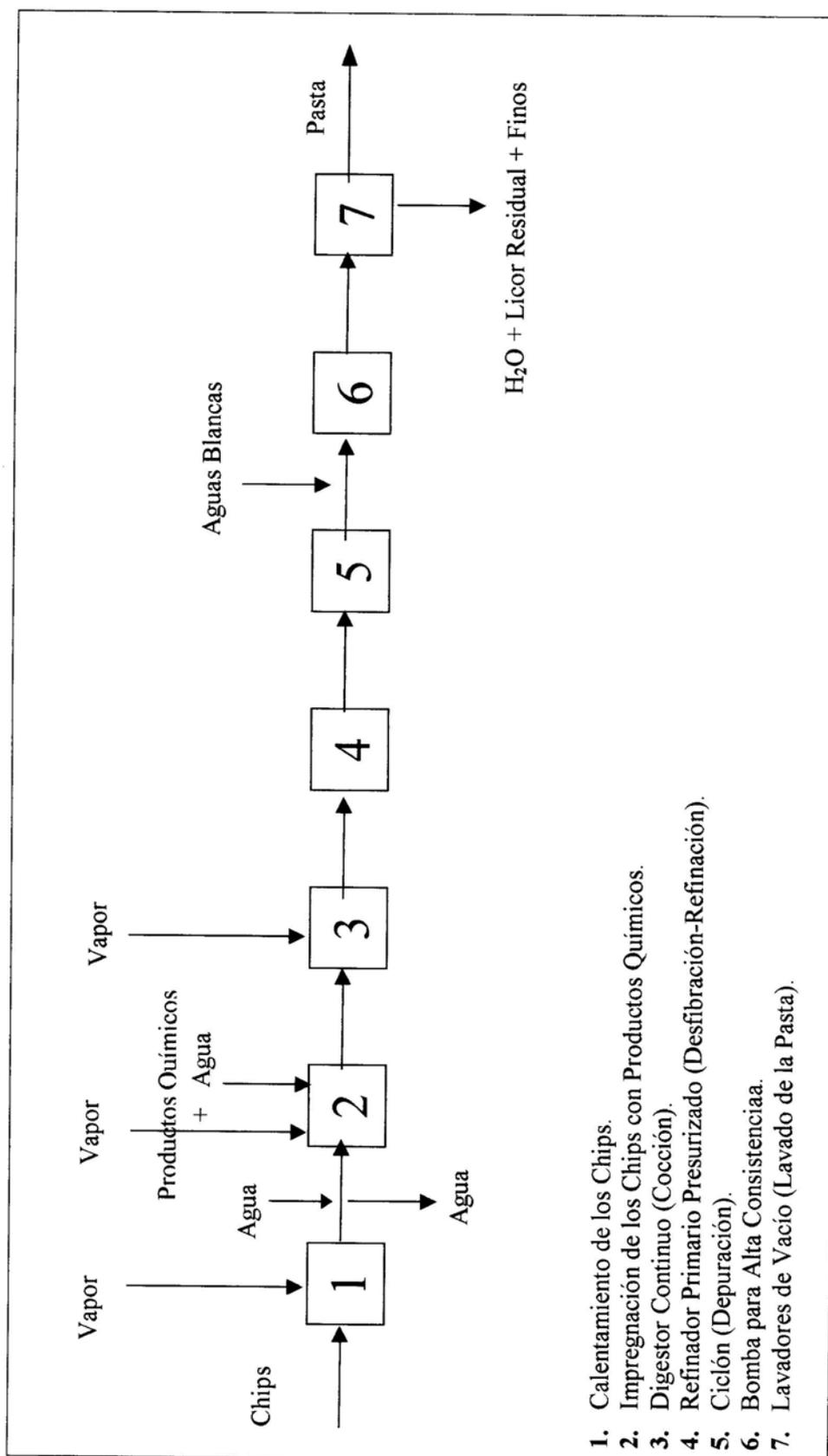
Además de utilizar la ultrafiltración para la obtención de subproductos con aplicaciones industriales, otro de los objetivos del presente trabajo era utilizarla como reemplazo de un tratamiento secundario de efluentes convencional.

En la figura 7.4, al final del capítulo, se muestra un esquema de la fábrica de pulpa moldeada situada en Cipolletti, provincia de Río Negro, Argentina.

La misma tiene una capacidad de 20.000 ton/año para la fabricación de pasta blanqueada para cartulina y de pastas crudas para la fabricación de papel onda a partir de madera de álamo. Utilizan la tecnología de la empresa Sunds Defibrator de Suecia.

Al final del presente capítulo, en la figura 7.5 se muestra otro esquema de la misma fábrica pero con la propuesta del sistema de ultrafiltración compuesto por dos unidades, la primera equipada con una membrana YM3 y la segunda, con una membrana YC05. El mismo estaría ubicado después de una prensa a tornillo, donde la pasta se separa del licor negro.

Los comentarios encontrados en la bibliografía destacan que los sistemas de UF son una solución de bajo costo para el tratamiento de efluentes en comparación con otros procesos como el tratamiento químico o la evaporación. A pesar de que la ultrafiltración tiene un costo de capital inicial elevado, los costos operativos son mucho más bajos. Estos últimos involucran fundamentalmente al reemplazo de membranas y el consumo de energía (ver 1.2.1).



1. Calentamiento de los Chips.
2. Impregnación de los Chips con Productos Químicos.
3. Digestor Continuo (Cocción).
4. Refinador Primario Presurizado (Desfibración-Refinación).
5. Ciclón (Depuración).
6. Bomba para Alta Consistencia.
7. Lavadores de Vacío (Lavado de la Pasta).

Figura 7.4: Esquema de la Fábrica de Pulpa Moldeada de Cipolletti (NSSC).

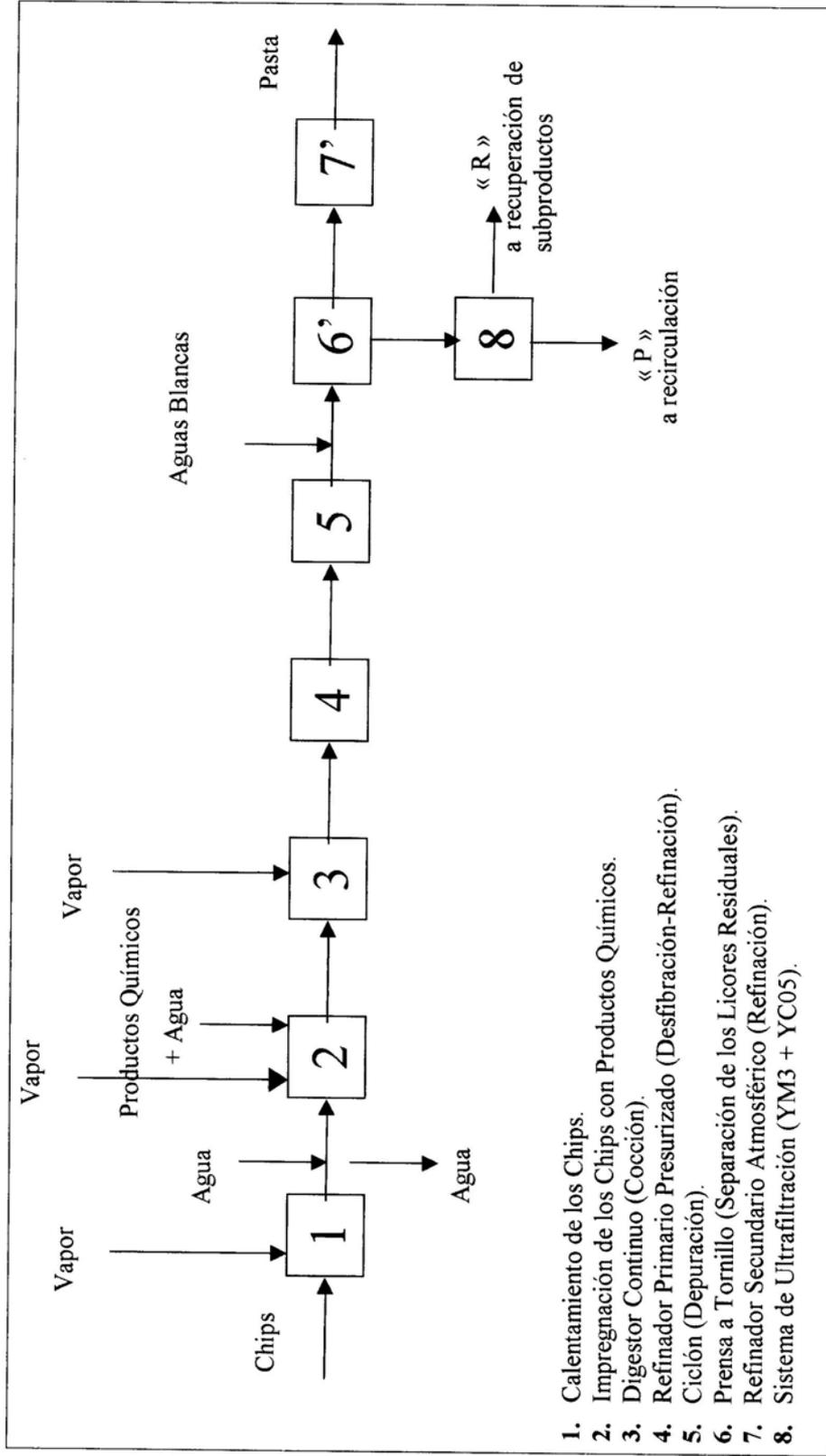
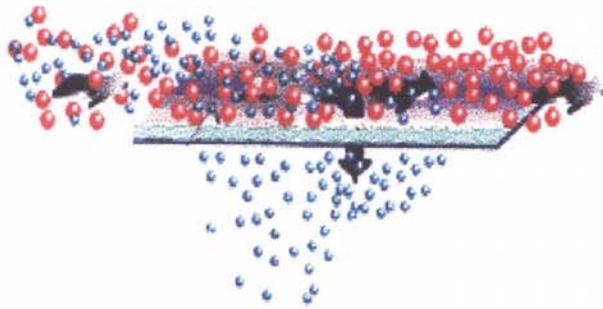
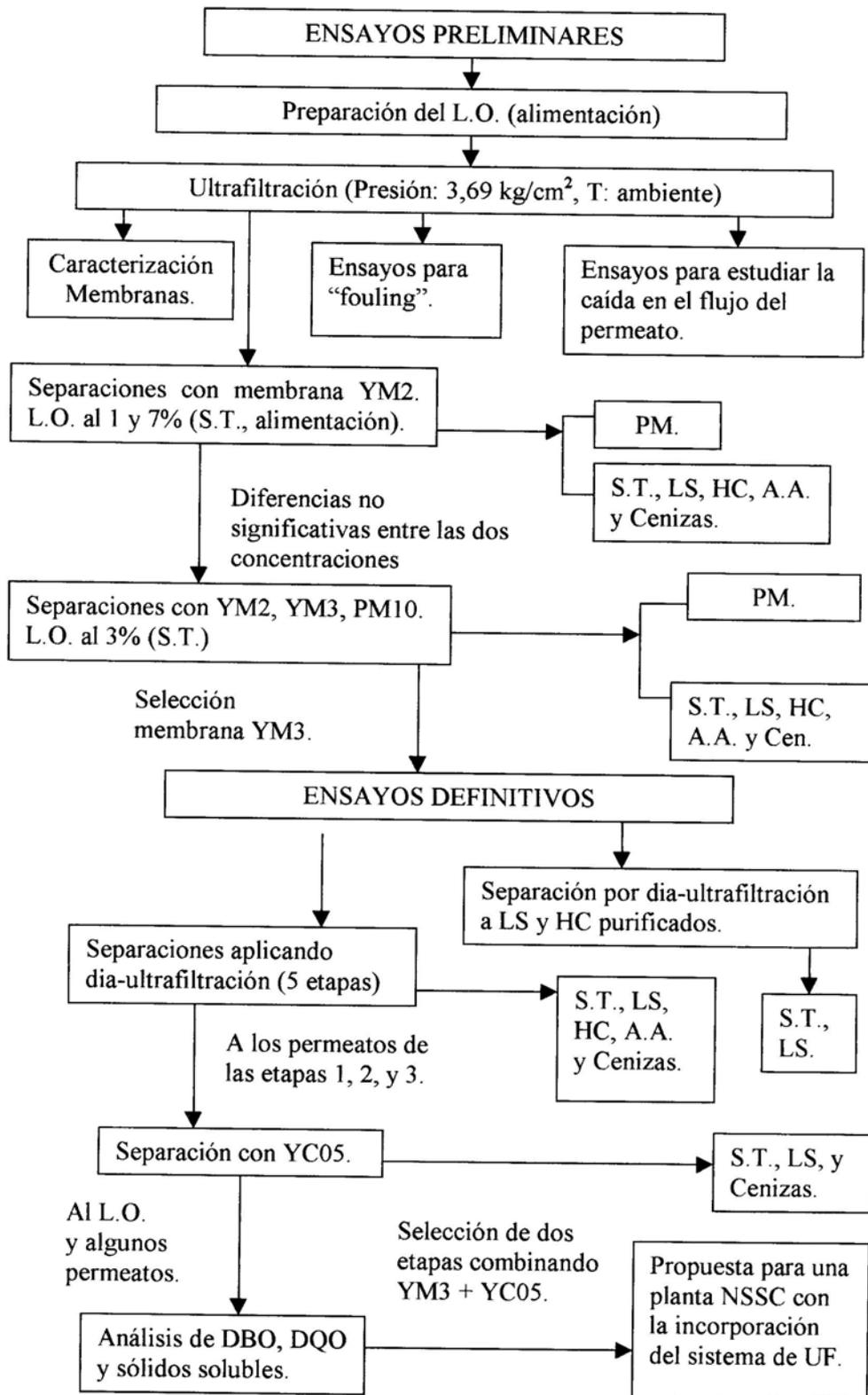


Figura 7.5: Esquema de la Fábrica de Pulpa Moldeada de Cippolletti (NSSC) con el Sistema de UF.

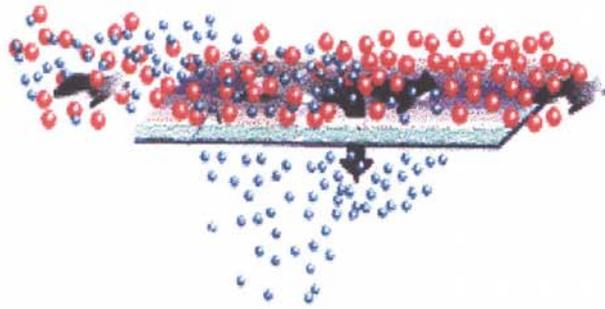
CAPÍTULO 8



8. Resumen Esquemático del Trabajo de Investigación



CAPÍTULO 9



9. Conclusiones

- No hay diferencias significativas en una separación de licores residuales al 1% y al 7% (S.T.).
- El flujo del permeato disminuye en función del tiempo y esto indica la presencia de una polarización de la concentración, aunque poco significativa.
- Las disminuciones en el flujo del permeato son similares para todas las membranas.
- En nuestro sistema el efecto del “fouling” de las membranas es mínimo.
- El coeficiente de rechazo de lignosulfonatos es más alto para la membrana YM2 que para las YM3 ó PM10.
- Membrana YM3:
 - ✓ Da los mejores resultados para la separación de LS.
 - ✓ Tiene la selectividad más alta.
- Membrana PM10:
 - ✓ Tiene baja selectividad.
 - ✓ Hay cantidades importantes de sustancias con PM altos en el permeato y sustancias con PM bajos en el retenido.
- Después de dos etapas de separación por dia-ultrafiltración, los resultados no mejoran sustancialmente por el agregado de otras etapas.
- Después de dos etapas:
 - ✓ El retenido tiene los LS y HC de mayor peso molecular.
 - ✓ Los dos permeatos contienen aproximadamente el 87% de A.A. y el 98% de cenizas.

- La separación del licor residual que combina YM3 con YC05 produce tres fracciones:
 - ✓ 1º) R conteniendo HC y LS con pesos moleculares elevados.
 - ✓ 2º) R conteniendo LS y HC con pesos moleculares bajos y acetato de sodio.
 - ✓ 3º) P enriquecido en sustancias inorgánicas.
- Un esquema aceptable de un sistema de UF involucra:
 - ✓ Una primera etapa con una membrana YM3.
 - ✓ Una segunda etapa con una membrana YC05.
- Con dicho sistema pueden extraerse:
 - ✓ 70% de la DBO.
 - ✓ 72% de la DQO.

 - ✓ 77% de los sólidos solubles.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lage, L.; Santa Ana, G.; Nobrega, R.; "Aplicación de procesos con membranas a la industria de la pulpa y el papel.", Opapel, marzo: 25-29, (1996).
 2. Webb, L.; "Legislative pressure means more changes in the pipeline", PPI (2): 31-39, (1994).
 3. Area, M.C. ; Felissia, F.E.; Vénica A.; Valade J.L.; "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. I: Identification and Quantification of Organic Components", aceptado para su publicación en Cellulose Chemistry and Technology, (1998).
 4. Collins, J.; Boggs, L.; Webb, A.; Wiley, A.; "Spent Sulfite Liquor Reducing Sugar Purification by Ultrafiltration with Dynamic Membranes", Tappi 56 (6): 121-124 (1973).
 5. Chimienti, E.; Venica, A.; Varela, A.; "Recuperación de Lignosulfonatos por Ultrafiltración", ATIPCA vol. 22 (2): 55-57 (1983).
 6. KOCH; "Koch Membrane Systems", Catálogo, Canadá, (1995).
 7. Springer, A.M.; "Industrial environmental control: Pulp and Paper Industry", Tappi Press, Segunda edición, Atlanta USA, (1993).
 8. Smook, G.A.; Manual para técnicos de Pulpa y Papel. Tappi Press, Atlanta USA,(1990).
 9. Worster, H.E.; "Semicemical Pulping for Corrugating Grades" Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sulfite Science and Technology, Tappi Press, Tercera Edición (1985).
 10. Lapointe, R.E.; "Précis de Chimie de la Cellulose", Cegep de Trois Rivières: 77-100, Canadá, (1989).
 11. Sjöström, E.; "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Laboratory of Wood Forest Products -University of Helsinki, Finlandia, (1993).
-

12. Fengel, D.; Wegenever, G.; "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", p132-181, p542-555, Nueva York, (1984).
13. Lewin, M; Golstein, I.S.; "Wood Structure and Composition", Universidad de Carolina del Norte, USA, (1995).
14. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. II. Spent Liquors", Tappi Pulping Conference: 683-690, Montreal, Octubre, (1998).
15. FAO; "Capacités de la pâte et du papier, Enquête: 1995 - 2000", Roma, (1996).
16. Area, M.C., Felissia, F.E., Venica, A., Valade, J.L., "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process. II: Lignosulfonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distributions", aceptado para su publicación en in Cellulose Chemistry and Technology, (1998).
17. AMICON; "CATALOG: Membrane Filtration and Chromatography", Estados Unidos, N° 388, (1995).
18. Shucosky, A.C.; "Filtrative enhancements due to graded microporous membrane por structure", TAPPI JOURNAL, vol. 79 (11): 203-206, (1996).
19. Ramamurthy, P.; Poole, R.; Dorica, J.D.; "Fouling of Ultrafiltration Membranes during Treatment of CTMP Screw Press Filtrates", Pulp and Paper Science, vol.21 (2): 50-54, (1995).
20. Kovasin, K.; Oy, R.; "Determination of Lignosulfonate Rejection from Test Results in the Ultrafiltration of Spent Liquor", svensk papperstidning (6): R44-R47, (1984).
21. Li, J.; Ohagan, T.; MacLeod, J.M.; "Using Ultrafiltration to Analyze the Molecular Weight Distribution of Kraft Lignin at pH13", CTAPI, 7th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc., Vol. 2: 837-847, Beijing, Mayo 25-28, (1993).
22. Kovasin, K.K.; Hill, C.G.; "A Method for Correlating Permeate Flux in the Ultrafiltration of Macrosolutes", JPPS, Vol. 12 (4): J119-J125, (1986).

23. Michaels, A.S.; "Chemical Engineering Progress", vol.64 (12): 31, (1968).

24. Goldsmith, R.L.; "Industrial Engineering Chemical Fundamentals", vol.10: 113, (1971).
25. Blatt, W.F.; Dravid A.; Michaels, A.S.; Nelson, L.; "Membrane Science and Technology", J.E. Flinn Edition, Plenum Press, New York, (1970).
26. Kozinski, A.; Lightfoot E.; "Transport Phenomena", AIChE Journal, vol.18 (5): 1030, (1972).
27. Shen, J.S.; Probstein, R.F.; "Industrial Engineering Chemical Fundamentals", vol.16 (4): 459, (1977).
28. Probstein, R.F.; Shen, J.S.; Leung, W.F.; "Desalination", vol.24 (1), (1978).
29. Trettin, D.R.; Doshi, M.R.; "Chemical Engineering Communications", vol.4: 507, (1980).
30. Kovasin, K.; Norden, H.; "Determination of lignosulfonates rejection from test results in the ultrafiltration of spent sulphite liquor", Svensk Papperstidn., vol.86 (6):R44-R47, (1984).
31. Bungay, P.M.; Brenner, H.; "The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube", Int. J. Multiph, vol. 1: 25-26, (1973).
32. Anderson, J.L.; Quinn, J.A.; "Restricted transport in small pores", Biophys. J., vol. 14: 130-150, (1974).
33. Boggs, L.; "Isolation of Reducing Sugars from Spent Sulfite Liquor", Tappi 56 (9): 127-129 (1973).
34. Bansal, I.K.; Wiley, A.J.; "Membrane Processes for Fractionation and Concentration of Spent Sulfite Liquors", vol. 58 (1): 125-129, (1975).
35. Luque, S.; Alvarez, J.R.; Rodríguez, M.; Coca, J.; "Kraft Black Liquor Fractionation by Ultrafiltration", TAPPI proceedings, Pulping Conference:507-511, (1994)
36. Bar Sinai, Y.L.; Wayman, M.; "Separations of Sugars and Lignin in Spent Sulfite Liquor by Hydrolisis and Ultrafiltration", vol. 59 (3): 112-114, (1976).

37. Gaddis, J.L.; Fong, D.S.; Ching-Hua, T.; "New ultrafiltration membrane system for spent sulfite liquor recovery", *Tappi Journal*, (9): 121-124, (1991).
38. De, S., Bhattacharya, K.; "Recovery of Water and Inorganic Chemicals from Black Liquor Using Membrane Separation Processes", *Tappi Journal* 79 (1): 103-111, (1996).
39. Dufresne, R.; Lavallée C.; Lebur, R.; Lo, N.; "Étude Comparative de L'Opération D'Un Système de Boues Activées Conventionnel Pour Le Traitement Des Effluents Papetiers", 82° Encuentro Anual, Sección Técnica CPPA: B1-B7(Canadá), (1-2 febrero,1996).
40. Ristolainen, M.; Alén, R.; Knuutinen, J.; "Characterization of TCF Effluents from Kraft Pulp Bleaching. I. Fractionation of Hardwood Lignin-Derived Material by GPC and UF", *Holzforschung* vol. 50 (1): 91-96 (1996).
41. Pinho, M.; Geraldés, V.; Rosa, M.; Afonso, M.; Figueira, H.; Taborda, F.; Almeida, G.; Gabho, R.; Creusen, R.; Hanemaaijer, J.; Gaeta, S.; Amblard, P.; Gavach, C.; Guizard C.; "Water Recovery from Bleached Pulp Effluents", *TAPPI JOURNAL* vol. 79 (12): 117-124, (1996).
42. Pinho, M.; Rosa, M.; Taborda, F.; Minhalma, M.; "Integration of Flotation/Ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent", presentado en 34° Annual Congress of Celulose and Paper, ABTCP, Tappi Pulping Conference (USA),(15-29 octubre, 1998).
43. Svärd, S:H.; Jour, P.; Bryant, P.; Basta, J.; "Increasing the Biotreatability of ECF Bleaching Effluents by Ultrafiltration and Partial Closure of Alkaline Filtrates", presentado en 34° Annual Congress of Celulose and Paper, ABTCP, Tappi Pulping Conference (USA), (15-29 octubre, 1998).
44. Shucosky, A; "Filtrative enhancements due to graded microporous membrane pore structure", *TAPPI JOURNAL* 79 (11):203-206 (1996).
45. Willis, J.M.; Commodar, F.; Goring, D.A.; "The Spectrophotometric Determination of Carbohydrate in Leaches from Ultra High Yield Sulphite Pulp", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 11 (3): J63-J67, (1985).

46. Area M.C., Felissia, F.E., Venica A., Valade J.L. "NSSC Process Optimization. I. Pulps Quality", Tappi Pulping Conference: 671-681, Montreal, Octubre, (1998).
47. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, New York, (1989).
-

Anexo A

A.1. Propiedades de los Polímeros

Los polímeros son compuestos de pesos moleculares elevados, constituidos por unidades repetitivas denominadas monómeros que están unidos entre sí por enlaces covalentes.

Las propiedades de los polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) se estudian generalmente en solución, utilizando solventes específicos y se caracterizan mediante los pesos moleculares promedio, las polidispersidades y las conformaciones moleculares.

Mientras que utilizando algunos métodos experimentales puede calcularse un promedio de los pesos moleculares, con otros métodos se obtiene el promedio de la distribución de pesos moleculares. Para un sistema polidisperso cualquiera, estos valores promedio difieren uno del otro dependiendo de la técnica utilizado para su determinación (1).

Un primer método consiste en el cálculo de los pesos moleculares (PM_n) y la distribución de pesos moleculares (DPM_n), promedios numéricos, para lo cual se considera que cada molécula contribuye igualmente al promedio:

$$\overline{PM}_n = \frac{\sum N_i \times PM_i}{\sum N_i} \quad A-1$$

$$\overline{DPM}_n = \frac{\sum N_i \times DPM_i}{\sum N_i} \quad A-2$$

Σ = sumatoria (de $i = 1$ a ∞).

N_i = número de moléculas.

PM_i = peso molecular.

DPM_i = distribución de pesos moleculares.

Los métodos que permiten obtener estos valores están relacionados con las propiedades coligativas de las soluciones. Uno de esos métodos es la osmometría en fase vapor que mide de manera indirecta las presiones de vapor de las soluciones de los polímeros. Pero este método está limitado a los polímeros de bajo peso molecular (mil gramos por mol o menos) y tiene el inconveniente de que no es muy representativo del comportamiento de las mezclas.

Hay un segundo tipo de cálculos basados en los promedios en peso y para este caso es importante determinar el peso en vez del número de cada molécula. Para ello se calculan los pesos moleculares (PM_w) y la distribución de pesos moleculares (PM_w) promedio.

$$W_i = N_i \times PM_i$$

$$\overline{PM_w} = \frac{\sum W_i \times PM_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \times PM_i^2}{\sum N_i \times PM_i} \quad A-3$$

$$\overline{DPM_w} = \frac{\sum N_i \times DPM_i^2}{\sum N_i \times DPM_i} \quad A-4$$

W_i = peso

El peso molecular promedio se determina por análisis de dispersión de luz y está limitado a pesos moleculares relativamente elevados (más de mil gramos por mol).

Se denomina polidispersidad a la relación PM_w / PM_n , y es una medida de la dispersión de los pesos moleculares. Como el peso molecular promedio es siempre más elevado que el peso molecular promedio numérico, la relación mencionada es

mayor que 1. La excepción son los sistemas monodispersos, cuando todos los polímeros tienen exactamente el mismo peso molecular (2).

A.2. Cromatografía Líquida - Determinación de PM y DPM

La cromatografía líquida es una técnica de análisis que consiste en la separación de los compuestos que se encuentran en una mezcla líquida. Se utiliza para separar, identificar y cuantificar compuestos en diferentes tipos de productos.

La muestra se introduce al sistema por medio de un inyector, desde donde el solvente la transporta hacia la columna.

El mecanismo mediante el cual se separa un compuesto de otro involucra la interacción selectiva entre las moléculas del soluto (muestra) y dos fases, una estacionaria y una móvil. La fase estacionaria es la columna, que consta de un cilindro rígido dentro del cual se encuentra el material de empaque formado por pequeñas partículas. La fase móvil o solvente fluye continuamente llevando la muestra inyectada a través de la columna y el o los detectores, logrando la separación de los componentes en distintas zonas, llamadas bandas cromatográficas.

El trazado del registrador cuando se tiene la elución de una sola banda se conoce como pico. Se denomina cromatograma al conjunto de los picos obtenidos durante una corrida.

Los picos se identifican por el tiempo de retención que es el tiempo que tarda una banda en eluir de la columna, desde el momento de la inyección. La bomba del equipo succiona el solvente que proviene del reservorio llevándolo a través del sistema a flujo constante. Cuando la muestra se inyecta, es forzada a través de la columna y se separa en bandas, las cuales salen de la misma hacia los detectores desde donde la señal será enviada hacia el registrador.

Como los compuestos tienen grupos funcionales diferentes, cada grupo tendrá una afinidad distinta por cada una de las fases y por lo tanto sus velocidades de migración serán también diferentes. Así, cuando se desarrolla una separación cromatográfica, el componente que tiene mayor afinidad por la columna, será aquel que eluya último.

La Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPSEC) y un sistema de Cromatografía de Columna Abierta funcionan con los mismos principios básicos, pero se diferencian porque en la primera las separaciones son más rápidas y reproducibles.

Dependiendo del tipo de columna que se utilice, distinguimos tres tipos de cromatografía:

- Cromatografía de Permeación por Geles (GPC-GFC): filtración de los compuestos de acuerdo con sus pesos moleculares.
- Fase Normal: denominada así puesto que el empaque que tienen (sílica gel) fue el primero en utilizarse para cromatografía.
- Fase Reversa: denominada así porque el tipo de fase móvil y muestra que se utiliza con este empaque es totalmente inverso a un sistema de fase normal.

La diferencia que existe entre GPC y GFC (cromatografía de filtración por geles) es que la fase móvil en la primera es un solvente orgánico y en la segunda agua. Ambas técnicas consisten en la separación de moléculas en solución y su identificación por medio de detectores como Índice de Refracción, Ultravioleta, etc.

La separación se basa en el tamaño efectivo de las moléculas en solución, eluyendo las moléculas mayores al principio y las más pequeñas al final. Si las moléculas a separar son muy grandes, no se detendrán en los poros del empaque sino que serán arrastradas por el solvente a través del volumen intersticial para salir de la columna en primer lugar. Se dice que estas moléculas son excluidas de la columna, o que se encuentran en el límite de exclusión de la misma. Las moléculas intermedias difundirán a través de algunos poros y luego de esto eluirán de la columna. Las moléculas más pequeñas difundirán a través de todos los poros y tendrán un tiempo de retención mayor.

Si se quieren calcular los pesos moleculares promedio de un cromatograma en GPC, hay que calcular las áreas debajo de los picos, dividiéndolos en intervalos a partir de la línea de base y midiendo la altura de cada intervalo (3).

BIBLIOGRAFÍA ANEXO

1. Sjöström, E.; "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", Laboratory of Wood Forest Products -University of Helsinki, Finlandia, (1993).
 2. Biermann, C.J.; "Essentials of Pulping and Papermaking", Academic Press, USA, (1993).
-
3. AMICON, "Membrane Filtration-Chromatography Catalog", USA, (1995).