

Universidad de Burgos
Facultad de Ciencias
Grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos
Área de Ingeniería Química



**SEPARACIÓN MEDIANTE PERVAPORACIÓN DE COMPUESTOS DE
DEGRADACIÓN PRODUCIDOS EN LA HIDRÓLISIS MEDIANTE AGUA
SUBCRÍTICA DEL BAGAZO DE CERVEZA.**

TRABAJO FIN DE GRADO

Dirigido y tutorizado por:

M^a Teresa Sanz Diez y Sagrario Beltrán Calvo

Memoria presentada por:

Laura Serna Infante

Junio 2021



Universidad de Burgos
Facultad de Ciencias

**VISTO BUENO PARA PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA DEL
TRABAJO FIN DE GRADO**

**GRADO EN: Ciencia y Tecnología de los Alimentos
CURSO: 2020-2021**

Dña. María Teresa Sanz Diez y Dña. Sagrario Beltrán Calvo informan de que la alumna Dña. Laura Serna Infante, ha realizado el trabajo "Separación mediante pervaporación de compuestos de degradación producidos en la hidrólisis mediante agua subcrítica del bagazo de cerveza" bajo su tutela, y considera que la Memoria es adecuada para su presentación pública:

SI

NO *

(*) En caso negativo, indíquense los motivos:

OBSERVACIONES:

Burgos, a 27 de mayo de 2021

SANZ DIEZ Firmado digitalmente
por SANZ DIEZ
MARIA TERESA -
13151548X
Fecha: 2021.05.27
18:18:33 +0200'

Fdo.: María Teresa Sanz Diez

Firmado digitalmente por BELTRAN
CALVO SAGRARIO - 13080991V
Fecha: 2021.05.27 23:24:00 +02'00'

Fdo.: Sagrario Beltrán Calvo

ARCHIVO DE LAS MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE GRADO EN RIUBU

Dña. Laura Serna Infante y Dña. María Teresa Sanz Diez y Dña Sagrario Beltrán Calvo autora y tutoras del Trabajo Fin de Grado autorizan que esta memoria sea transferida al Repositorio Institucional de la Universidad de Burgos (RIUBU) en la siguiente modalidad:

Acceso restringido

Acceso abierto Acceso abierto con periodo de embargo

Burgos, a 27 de mayo de 2021

Fdo.: Laura Serna Infante

SANZ DIEZ
MARIA
TERESA -
13151548X

Firmado digitalmente por BELTRAN
CALVO SAGRARIO - 13080991V
Fecha: 2021.05.27 23:24:26 +02'00'

Fdo.: María Teresa Sanz Diez Sagrario Beltrán Calvo

Este trabajo ha sido desarrollado en el seno del Grupo de Investigación Biotecnología Industrial y Medioambiental, reconocido por la UBU (GIR-UBU BIOIND) y por la Junta de Castilla y León como Unidad de Investigación Consolidada UIC-128, en el marco de los siguientes proyectos de investigación:

- VALORIZACIÓN DE LA FRACCIÓN PROTEICA DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA DE CASTILLA Y LEÓN MEDIANTE TECNOLOGÍAS DE FLUIDOS PRESURIZADOS (PROVALOR), financiado por la Junta de Castilla y León y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (BU050P20).
- VALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS MARINOS MEDIANTE TECNOLOGÍAS DE FLUIDOS SUB- Y SUPERCRÍTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCMPUESTOS VALIOSOS, financiado por la Agencia Estatal de Investigación (PID2019-104950RB-I00 / AEI / 10.13039/501100011033).
- VALORIZACIÓN INTEGRAL DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA MEDIANTE TECNOLOGÍAS EMERGENTES (ALVALOR), financiado por la Junta de Castilla y León y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (BU301P18).

ÍNDICE

1. Introducción	2
2. Objectives.....	4
3. Parte experimental.....	5
3.1 Materia prima.....	5
3.2 Compuestos puros.....	5
3.3 Hidrólisis en agua subcrítica	6
3.4 Pervaporación	6
3.5 Técnicas analíticas	8
3.6 Análisis estadístico.....	9
4. Resultados.....	9
4.1 Caracterización del hidrolizado en agua subcrítica	9
4.2 Estudio de la eliminación de compuestos de degradación de azúcares mediante pervaporación. Mezclas sintéticas.	10
4.2.1 Pervaporación de agua.....	10
4.2.2. Pervaporación para mezclas sintéticas	12
4.3 Eliminación de furfural en los hidrolizados de bagazo de cerveza	17
4.4. Eliminación de otros compuestos de degradación en el bagazo de cerveza. ...	19
4.5. Composición del retenido del BSG	20
5. Conclusiones	22
6. Bibliografía.....	23

RESUMEN

En este trabajo se propone la valorización del bagazo de cerveza (BSG) generado tras el proceso de elaboración de la misma. El BSG se clasifica como biomasa lignocelulósica debido a su composición en celulosa, hemicelulosa y lignina. Para su valorización se propone el empleo de agua subcrítica. El agua subcrítica es capaz de hidrolizar la biomasa obteniendo por una parte productos de hidrólisis y por otra parte, productos de degradación resultantes de la degradación de los azúcares hidrolizados.

Entre los compuestos formados a partir de la degradación de azúcares, en este trabajo se encontraron importantes cantidades de furfural, 1.5 g/L, debido a la degradación de la xilosa, que está en el BSG en grandes cantidades. En este trabajo estudiamos la eliminación del mismo mediante procesos de pervaporación. Para ello utilizaremos dos membranas poliméricas diferentes: una membrana de polidimetil siloxano (PDMS) y otra membrana de polioctimetil siloxano (POMS). Este tipo de membranas se ven influenciadas por diferentes parámetros como la temperatura, la composición de la alimentación. Se realizaron estudios de mezclas sintéticas de agua con diferentes productos de degradación, para finalmente determinar la eliminación de furfural de los hidrolizados con agua subcrítica. La membrana POMS presentó una mayor eliminación de furfural, y condujo a la reducción de más del 90 % de furfural de los hidrolizados en tan sólo 155 min.

ABSTRACT

This study proposes the valorisation of the brewer spent grain (BSG) generated during the beer processing. The BSG is classified as lignocellulosic biomass due to its composition in cellulose, hemicellulose and lignin. For its valorisation, the use of subcritical water is proposed. subcritical water is able of hydrolyzing the biomass, obtaining on one hand hydolysis products and, on the other hand, degradation products resulting from the degradation of hydolyzed sugars.

Among the compounds formed from the degradation of sugars, in this study significant amounts of furfural were found (1.5 g/L), due to the degradation of xylose, which is found in the BSG in large quantities. In this work, the removal of furfural through pervaporation processes was studied. two different polymeric membranes were used: a polydimethyl siloxane (PDMS) membrane and another polyoctimethyl siloxane (POMS) membrane. This type of membranes are influenced by different parameters such as temperature or feed composition. First, pervaporation of different synthetic mixtures of water with different degradation products was carried out. Finally, the removal of furfural from the hydolysates obtained with subcritical water was carried out. The POMS membrane showed a greater removal of furfural, and led to a reduction of more than 90% of furfural form the hydrolsates in just 155 minutes.

1. Introducción

El bagazo de cerveza (BSG) es el subproducto más abundante de la industria cervecera y representa el 85% del total de los residuos generados (Paula et al., n.d., 2019) se genera en el proceso de elaboración de cerveza, después de la maceración y filtración del mosto, obteniendo 20 kg de este subproducto por cada 100 L de cerveza producida (Alonso-Riaño et al., 2021) (Mussatto et al., 2006)

La integración de subproductos generados en la industria alimentaria como materia prima en otro proceso industrial constituye uno de los principios fundamentales de la economía circular.

Este subproducto es un material lignocelulósico, los principales componentes son la fibra (proveniente de la hemicelulosa y celulosa), constituyendo la mitad de la composición en peso seco, seguido de proteína (varía entre un 10-30%) y de una pequeña cantidad de lípidos (alrededor del 5%). Además, contiene una fuente valiosa de compuestos fenólicos mayoritariamente están presentes los ácidos hidroxicinámicos, como el ácido ferúlico y el ácido p-cumárico que poseen efectos antioxidantes. (Alonso-Riaño et al., 2021) Debido a su composición química, el BSG se puede integrar dentro del concepto de biorrefinería para obtener finalmente diferentes compuestos de alto valor.

Para valorizar biomasa lignocelulósica en bibliografía se han propuesto diferentes técnicas. Entre ellas, este trabajo se ha centrado en el empleo de agua subcrítica. El agua subcrítica se considera agua en un intervalo de temperatura entre 100°C (punto de ebullición) y 374°C (temperatura crítica) y a una presión suficiente para que el agua se mantenga en estado líquido. En estas condiciones, los enlaces por puentes de hidrógeno, debido a la agitación térmica, se debilitan; disminuyendo la constante dieléctrica del fluido (*Figura 1*). El cambio de las propiedades del agua con la temperatura, la convierte en un disolvente con selectividad variable que permite el fraccionamiento de los compuestos de la biomasa. (Alonso-Riaño et al., 2021). Como se puede observar en la *Figura 1*, en condiciones subcríticas, la densidad y la constante dieléctrica del agua disminuye.

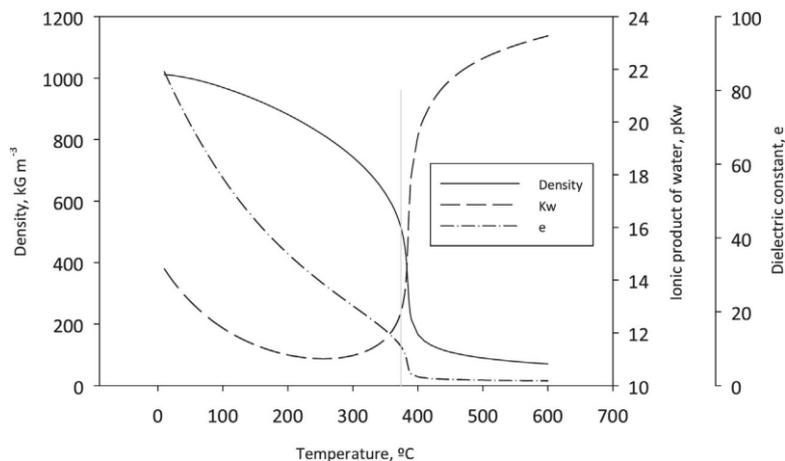


Figura 1 – Gráfica agua subcrítica (Cocero et al., 2018)

Debido al aumento del producto iónico del agua, el número de grupos hidronio e hidroxilo aumentan, lo cual conlleva una disminución del pH del medio y el agua adquiere capacidad para hidrolizar los diferentes componentes de la biomasa. Los diferentes productos que se obtienen en los hidrolizados en agua subcrítica se puede dividir en dos grupos: (1) productos de hidrólisis (mono y oligosacáridos, péptidos, aminoácidos libres y compuestos fenólicos) (2) productos de degradación de los productos de hidrólisis debido al efecto combinado de la temperatura y el tiempo. Como ejemplo, en la *Figura 2* se muestra un esquema de la degradación en agua presurizada de la xilosa donde se pueden formar productos de deshidratación como el furfural y productos de hidrólisis como diversos ácidos orgánicos.

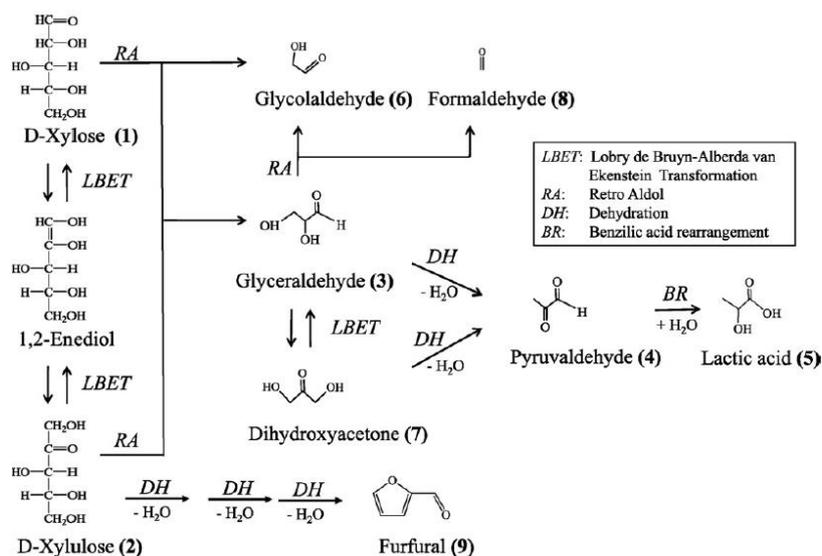


Figura 2 – Degradación de la xilosa (Aida et al., 2010)

En este trabajo se propone el empleo de procesos de membrana para la separación selectiva de este tipo de productos de degradación, centrándonos fundamentalmente en los productos de deshidratación de pentosas como el furfural (*Figura 2*). En concreto en este trabajo se ha estudiado los procesos de pervaporación.

La pervaporación es un proceso de separación de membranas que combina la permeación y la evaporación. La separación de los componentes de una mezcla, se basa en este caso en la interacción membrana-soluto, permitiendo la separación de líquidos no convencionales (Böddeker, 2018). Los componentes afines a la membrana se transportan mediante adsorción y difusión preferencial a través de la membrana. La pervaporación es la única operación de separación por membranas en la que los componentes que permean cambian de estado. Por lo tanto, el permeado se obtiene en fase de vapor por el otro lado de la membrana. (*Figura 3*). La separación de los componentes de una muestra líquida se produce dependiendo de la diferencia de solubilidad y difusión de éstos en una membrana no porosa. Es un método que no depende del equilibrio termodinámico, beneficiando así la separación de las muestras azeotrópicas, mezclas cuyos componentes tengan puntos de ebullición muy próximos, y la eliminación de sustancias presentes en bajas concentraciones.

La fuerza impulsora para el transporte de la muestra líquida a través de la membrana es el gradiente de potencial químico, este mismo se suele obtener por la aplicación de vacío en el lado del permeado o mediante una purga con un gas de arrastre. Este proceso es más eficiente energéticamente cuando hay una baja concentración del

componente preferentemente permeable en la alimentación debido a que el menor componente consume calor latente. (Terblanche, 2017). Por lo tanto, la pervaporación se plantea como una tecnología viable para la eliminación de algunos de los compuestos de degradación generados en los hidrolizado en agua subcrítica.

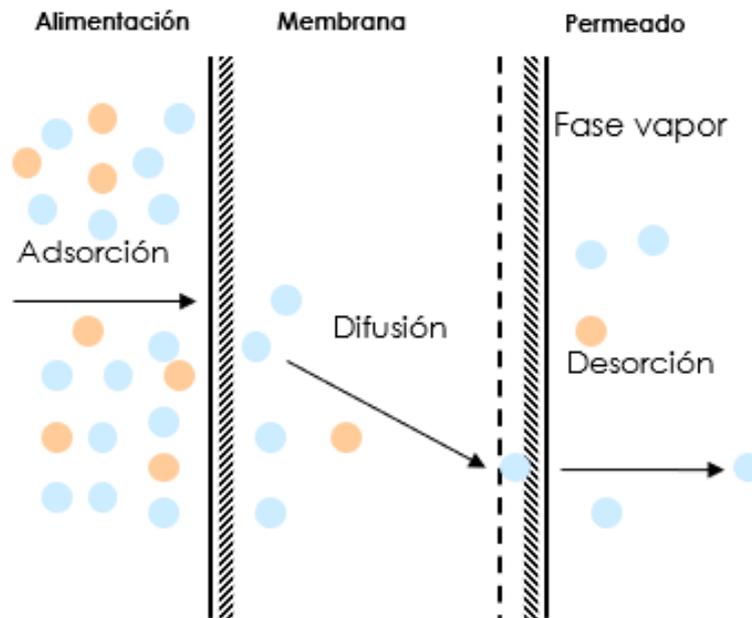


Figura 3 - Fundamentos pervaporación

2. Objectives

The main objective of this work is to analyse the subcritical water hydrolysis of the brewer spent grain and the subsequent separation of some of the degradation compounds generated during the subcritical water treatment by pervaporation processes. In order to achieve the main goal of this work, the following partial objectives are proposed:

- To hydrolyse the BSG by subcritical water treatment in a batch reactor and carried out a complete chemical analysis of its composition.
- To measure the selectivity of synthetic mixtures of some degradation compounds generated during subcritical water hydrolysis by pervaporation using two different membranes
- Pervaporation of the real subcritical water hydrolysates to analyse the removal of some of the degradation products previously determined in the hydrolysates.

3. Parte experimental

3.1 Materia prima

El bagazo de cerveza que se ha utilizado en este trabajo es un bagazo industrial generado en la empresa San Miguel de Burgos. Esta materia prima fue preacondicionada, lavándola con agua hasta pH neutro y secándola en un horno de convección de aire (45°C, 3h) hasta alcanzar un valor de humedad de 9% (w/w) para preservar la misma hasta su empleo.

En la *Tabla 1*. se recoge la composición detallada del bagazo de cerveza industrial (S.M.) empleado. El componente mayoritario del BSG es la hemicelulosa con más del 20% de xilosa, más del 10% en arabinosa y una pequeña cantidad de grupos acetato. De la composición química del bagazo de cerveza también se puede destacar el alto contenido en lignina, en torno a un 15% como corresponde a un material lignocelulósico, así como un contenido ligeramente superior de glucanos, siendo el glucano mayoritario la celulosa. También destaca el elevado contenido en proteínas y extractivos, siendo el contenido lipídico y de cenizas los macrocomponente minoritarios.

Tabla 1. Composición del BSG (*) Incluye las proteínas solubles en agua

Componente	Bagazo de cerveza San Miguel
Extractivos	14.51 ± 0.17
Agua	9.17 ± 0.08
Etanol	5.34 ± 0.09
Glucanos	15.46 ± 0.24
Almidón	4.11 ± 0.06
B-glucano	0.99 ± 0.01
Celulosa	10.36 ± 0.17
Hemicelulosa	35.98 ± 0.95
Xilano	21.12 ± 0.43
Arabinano	13.93 ± 0.48
Acetato	0.93 ± 0.04
Lignina	20.73 ± 0.33
Ácida insoluble	15.46 ± 0.14
Ácida soluble	5.27 ± 0.19
Cenizas	3.32 ± 0.06
Proteínas*	23.35 ± 0.67
Lípidos	6.2 ± 0.4

3.2 Compuestos puros

Los diferentes compuestos puros en los que observamos la selectividad que tienen en cada membrana fueron: ácido fórmico con una pureza al 98% obtenido de la casa comercial Fluka; furfural con una pureza mayor al 98% obtenido de la casa comercial TCI; ácido acético obtenido de la casa comercial VWR Chemicals al 99.8%, HMF obtenido de la casa comercial Biosynth carbosynth; ácido levulínico obtenido por la casa comercial Merck KGaA; y vainillina al 99% obtenido por la casa comercial Alfa Aesar.

3.3 Hidrólisis en agua subcrítica

Para la obtención del hidrolizado de BSG empleando agua subcrítica, se utilizó un reactor discontinuo a escala de laboratorio (*Figura 4*) con una capacidad de 500 mL y una carga del 5% (p/p) de biomasa a una temperatura de 170°C. La presión de trabajo fue de 50 bar, presión suficiente para mantener el agua en estado líquido en las condiciones de trabajo. Esta presión se consiguió presurizando el sistema empleando gas nitrógeno para evitar la oxidación de la muestra. El método de calefacción fue por conducción empleando una resistencia cerámica que rodeaba al reactor y que permitió alcanzar la temperatura en un tiempo en torno a los 15 min (*Figura 5*). Un sensor Pt100 conectado a un sistema PID permitió controlar y registrar las temperaturas dentro del extractor durante el periodo de trabajo. El tiempo de tratamiento fueron 60 minutos.

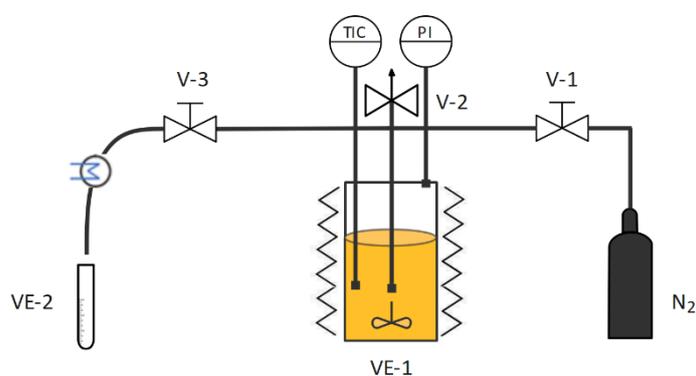


Figura 4 - Diagrama del reactor discontinuo a escala de laboratorio.

Siendo VE-1 el extractor; VE-2 recogida de muestras; v-1 la válvula de ventilación; V-2 la válvula de alivio de presión; V-3 la válvula de aguja

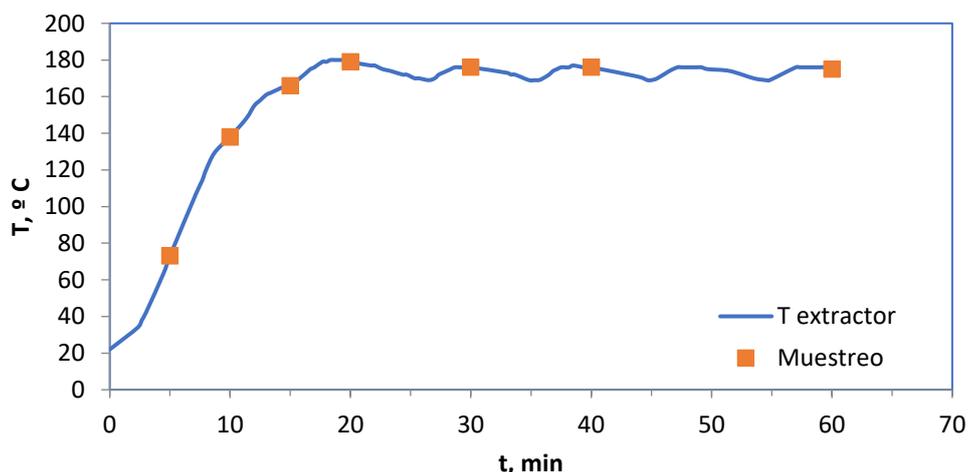


Figura 5 - Perfil de temperaturas en reactor discontinuo

3.4 Pervaporación

El equipo de pervaporación empleado en este trabajo se muestra en la *Figura 6*. La alimentación líquida (hidrolizado obtenido en agua subcrítica o mezclas sintéticas) se bombea a presión atmosférica a una velocidad de 70 kg·h⁻¹ a través del módulo de membrana. La corriente de retenido se recircula al tanque de alimentación. En el lado

del permeado de la membrana se hace vacío mediante una bomba de vacío (Edwards RV15), con ellos se consigue mantener una presión más baja que en el lado de la alimentación, consiguiendo así crear una diferencia de presión transmembranal que es la fuerza impulsora del proceso. La presión en el lado del permeado se mantuvo por debajo de 5 mbar (± 1 mbar) mediante un controlador de vacío (CVC-3000). En el lado del permeado se colocan dos trampas de vacío frías (con nitrógeno líquido) con el fin de que el permeado vaporizado se recondense en la misma y poder trabajar así en continuo.

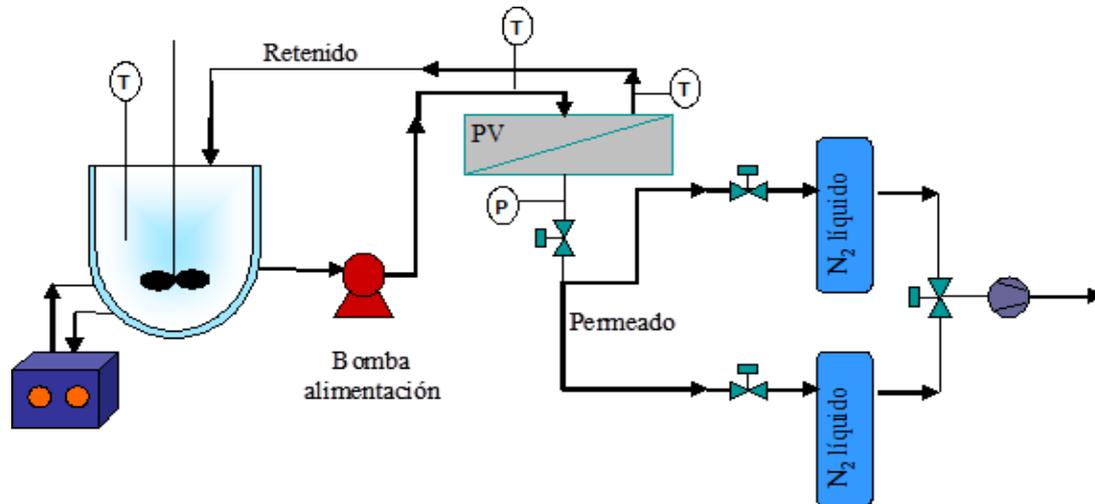


Figura 6 - Esquema del equipo de pervaporación

El módulo de pervaporación es un módulo de (Sulzer® Chemtech) para membranas planas como el que se representa en la *Figura 7*.

La celda tiene un diámetro de 15.24 cm, y el área efectiva de membrana en contacto con la mezcla alimentación es de 170 cm². La temperatura de la mezcla alimentación se mantiene constante a través de un termostato (± 1 K). La temperatura se tiene monitorizada y se registra a la entrada y a la salida del módulo de PV con una sonda de temperatura PT-100.

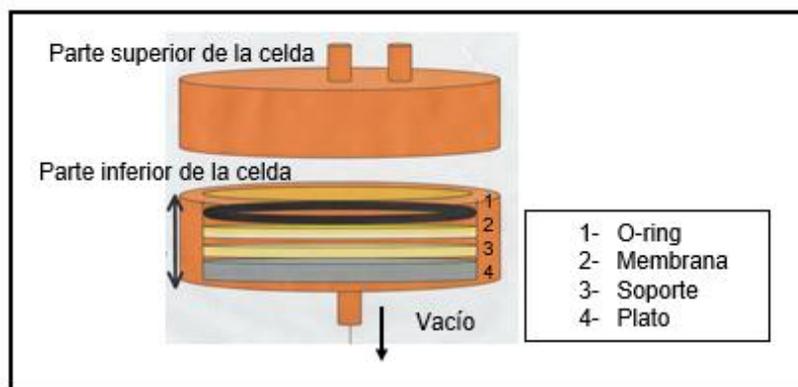


Figura 7. Esquema del módulo de pervaporación

En primer lugar se planteó el estudio de la separación de mezclas sintéticas de productos presentes en los hidrolizados de agua subcrítica a diferentes temperaturas empleando dos membranas no porosas organofílicas. La primera de ellas fue una membrana de polidimetilxilosano (PDMS), mientras que la segunda fue de polioctimetilxilosano (POMS).

Debido a las altas concentraciones de xilosa en el BSG se estudió la posibilidad de separación mediante pervaporación del furfural resultante de la deshidratación de la xilosa a altas temperaturas (ver *Figura 2*). También se ha estudiado la separación de otros compuestos de los hidrolizados como hidroximetilfurfural, y algunos ácidos orgánicos como el acético, fórmico y levulínico, así como de compuestos fenólicos, como la vainillina. La separación de mezclas sintéticas de estos compuestos se realizó a diferentes temperatura en el intervalo entre 30 y 68°C. En segundo lugar se estudió la eliminación de dichos compuestos de degradación a partir de hidrolizados reales de BSG obtenidos mediante agua subcrítica.

Las experiencias realizadas para cada una de las membranas fueron las siguientes:

- Determinación del flujo de permeado de agua en el intervalo de temperaturas entre 30-70°C
- Determinación del flujo de permeado y del factor de separación para diferente mezclas sintéticas en el intervalo de temperatura entre 30-70°C de los siguientes componentes:
 - Agua + furfural a dos niveles de concentración; 0.2 y 1.8 g/L.
 - Agua + ácido acético (1.14 g/L)
 - Agua + ácido fórmico (0.4 g/L)
 - Agua + HMF (0.2 g/L)
 - Agua + ácido levulínico (0.2 g/L)
 - Agua + vainillina (0.02 g/L)
- Eliminación de furfural en los hidrolizados de agua subcrítica a 58°C.

3.5 Técnicas analíticas

La identificación y cuantificación de polisacáridos y sus productos de degradación fueron realizados por HPLC empleando una columna Biorad Aminex-HPX-87 H (300x7,8 mm, Bio-Rad), y su correspondiente pre-columna con dos detectores: un detector de longitud de onda variable (VWD) y un detector de índice refractiva (RID). Se utiliza ácido sulfúrico a una concentración 0.005 M como fase móvil, con un caudal de 0.6 ml/min. La columna y los detectores se mantienen constantes a 40°C.

Las muestras que vamos a analizar se filtran previamente a través de un filtro con un tamaño de poro de 22 µm (Scharlab).

Los azúcares monoméricos y productos de degradación se cuantificaron directamente mediante inyección en HPLC. Para la cuantificación de oligómeros se llevó a cabo una hidrólisis ácida. Las muestras se hidrolizan con ácido sulfúrico una hora en autoclave. Posteriormente, las muestras se neutralizan con CaCO₃ hasta pH 5-6.

El principal problema de la hidrólisis ácida es que la descomposición de los azúcares monoméricos producidos durante la reacción tiene lugar simultáneamente con la hidrólisis de los polisacáridos (la xilosa y la arabinosa se descomponen en furfural, y la glucosa en hidroximetilfurfural (HMF)) (Masawi & Manyere, 2018)

Para tener en cuenta la degradación de los azúcares en el proceso de hidrólisis se llevó a cabo el mismo procedimiento con patrones de azúcar como glucosa, xilosa y arabinosa, los tres azúcares principales del BSG. El porcentaje de recuperación de cada patrón fue superior al 90 % y se recoge en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Factores de recuperación de azúcares en la hidrólisis ácida.

	Glucosa	Xilosa	Arabinosa
Factor de recuperación	0.97	0.92	0.96

3.6 Análisis estadístico

Los valores se expresaron como la media \pm la desviación estándar de al menos tres réplicas. La significancia de las diferencias se determinó en base a un análisis de varianza con el método Diferencia Mínima Significativa (LSD) de Fisher a un p-valor 0.05. Se utilizó el software Statgraphics X64.

4. Resultados

4.1 Caracterización del hidrolizado en agua subcrítica

La composición de los hidrolizados de agua subcrítica empleados en los estudios posteriores de separación por pervaporación se recogen en las *Tablas 3 y 4*. Como se puede observar en la *Tabla 3*, parte de los polisacáridos se han hidrolizado tanto a monómeros como a oligómeros. Sin embargo, como refleja en la *Tabla 4* parte de los azúcares obtenidos como producto de hidrólisis se han degradado a diferentes compuestos como furfural, ácido acético, ácido fórmico, HMF, ácido succínico o ácido láctico según las rutas de degradación de los azúcares monoméricos.

Tabla 3. Productos de hidrólisis en los hidrolizados de agua subcrítica

Glucosa, g/L		Xilosa, g/L		Arabinosa, g/L	
Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros
0.347 \pm 0.005	0.68 \pm 0.01	1.47 \pm 0.05	0.39 \pm 0.01	0.280 \pm 0.004	0.06 \pm 0.01

Tabla 4. Productos de degradación de los hidrolizados en agua subcrítica.

Compuestos de degradación	Concentración, g/L
Furfural	1.5 \pm 0.2
Ácido fórmico	0.39 \pm 0.09
Ácido acético	4.1 \pm 0.3
HMF	0.16 \pm 0.02
Ácido succínico	0.39 \pm 0.05
Ácido láctico	0.32 \pm 0.03
Ácido levulínico	0.043 \pm 0.001
Vainillina	0.018 \pm 0.001

La pervaporación es un proceso de separación mediante membranas en el que tiene lugar un cambio de estado de los componentes de la mezcla líquida a separar. Por ello, los componentes que pasarán a través de la membrana han de tener una cierta presión de vapor. En la *Figura 8* se representa la presión de vapor del furfural, ácido acético y ácido fórmico a 25°C. La presión de vapor para el resto de los componentes de los hidrolizados en agua subcrítica fue muy inferior a la encontrada para estos componentes, del orden de $10^{-2} - 10^{-7}$ mmHg por lo que no se espera su separación mediante pervaporación como se comprobará posteriormente. Se puede observar que la presión de vapor más baja corresponde al furfural, seguida del ácido acético y la más

alta corresponde al ácido fórmico. En la *Figura 8* también se ha representado el coeficiente de reparto octanol/agua, $\log K_{ow}$, que da una idea de la hidrofobicidad del compuesto y por la tanto la afinidad del compuesto hacia las membranas organofílicas.

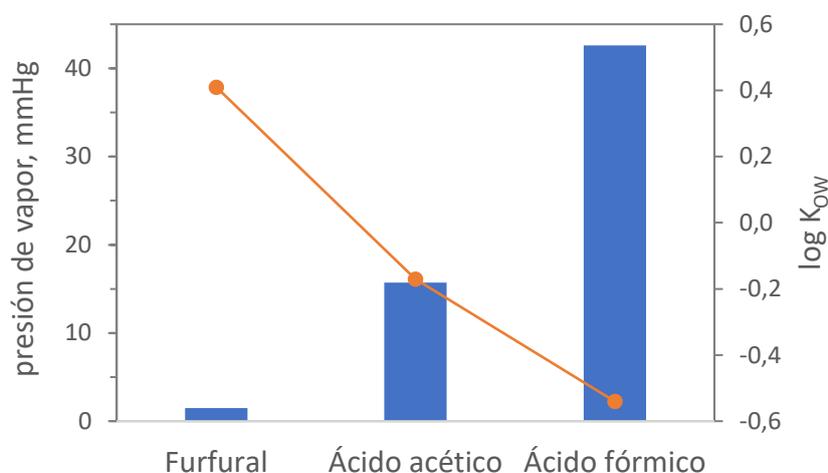


Figura 8. Presión de vapor (mmHg, ■) y log K_{ow} (●) para algunos de los componentes encontrados en los hidrolizados en agua subcrítica (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

4.2 Estudio de la eliminación de compuestos de degradación de azúcares mediante pervaporación. Mezclas sintéticas.

Para las diferentes mezclas propuestas en este trabajo (ver sección 2.4) el flujo total de permeado se determinó gravimétricamente a intervalos regulares de tiempo (15 minutos), a partir de diferencia de pesada de la trampa de vacío al inicio y al final del proceso de pervaporación. Se considerará como valor absoluto la media de tres replicas. A partir de este valor medio, calculamos el flujo total utilizando la siguiente ecuación [1]:

$$J = \frac{\text{masa de permeado}}{A \cdot t} \quad [1]$$

Siendo J el flujo total de permeado ($\text{g/m}^2\text{s}$); A, área de la membrana (m^2) y t, tiempo de recogida expresado en segundos.

4.2.1 Pervaporación de agua

En la *Figura 9* se representan dos gráficas expresando el flujo del agua, considerado como referencia, de diferentes maneras; (a) flujo del agua total ($\text{g/m}^2\text{s}$) (b) representación de Arrhenius para el flujo de agua.

Para la membrana PMDS los flujos de permeado fueron mayores que para la membrana POMS a todas las temperaturas estudiadas. Por ejemplo, a 57°C , el flujo de agua para la PMDS fue de $0.44 \pm 0.03 \text{ g/m}^2\text{s}$, mientras que para la POMS el flujo fue de $0.16 \pm 0.01 \text{ g/m}^2\text{s}$, lo cual supone un flujo un 63% inferior.

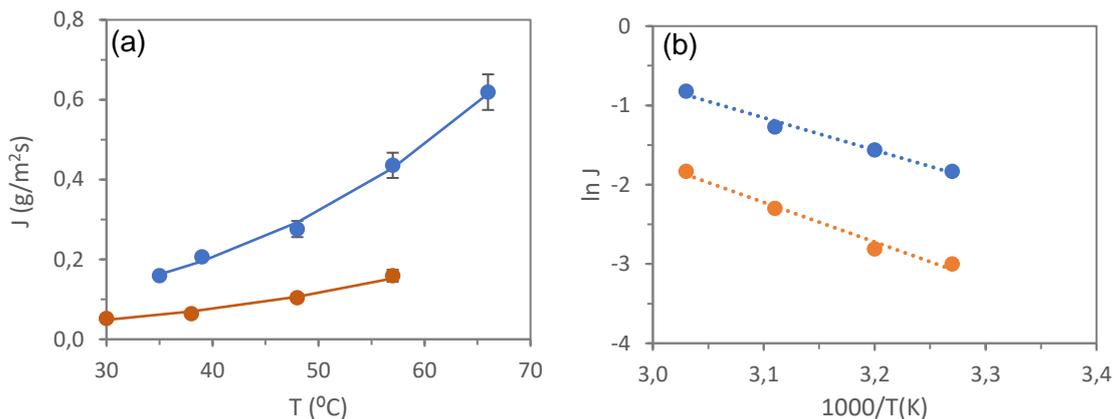


Figura 9. (a) Flujo de agua en función de la temperatura (b) Representación de Arrhenius para el flujo de agua. Membrana PDMS (●) y POMS (●)

Se ha encontrado que la variación del flujo con la temperatura sigue una dependencia tipo Arrhenius:

$$J = J_o \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad [2]$$

Donde J es el flujo de permeado, g/m²s, E_p es la energía de permeación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta en K y J_o el factor preexponencial. Para encontrar los parámetros de la ecuación de Arrhenius se ha linealizado la ecuación anterior tomando logaritmos:

$$\ln J = \ln J_o - \frac{E_p}{RT} \quad [3]$$

La energía de permeación nos indica la dependencia con la temperatura. En la *Tabla 5* se recogen los valores de la energía de permeación y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius para el agua. A pesar de que los flujos fueron mayores para la membrana PDMS, la dependencia con la temperatura fue similar para ambas membranas como se puede observar en sus respectivas energía de permeación, 37 ± 2 y 35 ± 11 , para la membrana PDMS y POMS, respectivamente.

Tabla 5. Valores de energía de permeación y J_o de los compuestos puros para ambas membranas.

COMPUESTOS	MEMBRANA PDMS		MEMBRANA POMS	
	E_p (KJ/mol)	J_o	E_p (KJ/mol)	J_o
Agua	37 ± 2	$3.5 \cdot 10^5$	35 ± 11	$5.7 \cdot 10^4$
Furfural 0.2g/L	38 ± 2	$5.2 \cdot 10^5$	39 ± 11	$2.3 \cdot 10^5$
Furfural 1.8 g/L	33 ± 10	$1.4 \cdot 10^5$	38 ± 15	$2.1 \cdot 10^5$
Ácido acético	41 ± 12	$1.7 \cdot 10^6$	41 ± 6	$6.1 \cdot 10^5$
Ácido fórmico	37 ± 8	$3.3 \cdot 10^5$	42 ± 4	$7.0 \cdot 10^5$

4.2.2. Pervaporación para mezclas sintéticas

Tras estudiar el flujo de agua para las dos membranas se llevó a cabo el estudio de pervaporación para diferentes mezclas binarias sintéticas:

- (1) Agua + furfural (0.2 g/L y 1.8 g/L)
- (2) Agua + ácido acético (1.14 g/L)
- (3) Agua + ácido fórmico (0.4 g/L)

Como se ha indicado en la sección de la descripción de la parte experimental, también se realizaron estudios para otros compuestos puros como el ácido levulínico, el hidroximetilfurfural (HMF) y la vainillina, observando que no permeaban con ninguna de las dos membranas estudiadas. Como se ha indicado anteriormente, estos compuestos presentan presiones de vapor muy bajas, por lo que no permean de forma preferente. En bibliografía si se han encontrado estudios de recuperación de vainillina mediante pervaporación (Brazinha et al., 2011). Si bien, la concentración de partida inicial en este estudio era muy superior a la considerada en el presente trabajo, unos 5 g/L. Además, la vainillina se recuperaba como un sólido puro y la recuperación del mismo en las diferentes partes del circuito una vez atravesaba la membrana era clave en esta recuperación. En las concentraciones empleadas en este trabajo no se observó vainillina en el lado del permeado tras terminar la operación, tras pasar etanol para disolver las posibles partículas sólidas de vainillina en el lado del permeado. La no permeación de HMF y ácido levulínico también ha sido descrita en bibliografía (Jaramillo-Pineda et al., 2012).

En la *Figura 10* se muestra el flujo total de permeado para las diferentes mezclas binarias en las dos membranas estudiadas. Al igual que los flujos encontrados para el agua pura, la membrana PDMS produce un flujo mayor a la membrana POMS en todos los compuestos estudiados.

Como se puede observar en la *Figura 10(a)* el flujo total de permeado no se vio modificado con respecto al flujo determinado para el agua para las distintas mezclas binarias estudiadas con membrana PDMS, a excepción de la mezcla más concentrada de furfural, 1.8 g/L para la cual el flujo de permeado aumentó respecto al agua pura. Por ejemplo, a 57-58°C, el flujo de permeado aumento un 47% para la mezcla binaria de concentración 1.8 g/L de furfural, comparado con el flujo del agua. Para la membrana POMS los flujos totales de todas las muestras sintéticas citadas anteriormente se consideran homogéneos, como se representa en la *Figura 10(b)*.

Para las diferentes temperaturas estudiadas, el flujo total de permeado para las mezclas binarias también sigue una dependencia tipo Arrhenius (Eq 2) con la temperatura. Los datos de las energías de permeación para las diferentes mezclas binarias se recogen en la *Tabla 5*. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes (energía de permeación) ni en la ordenada en el origen de la ecuación (la linealizada) entre las distintas mezclas estudiadas y el agua a valores iguales o superiores al 90% de confianza. Únicamente se encontraron diferencias para la muestra con 1.8 g/L de furfural para la membrana PDMS.

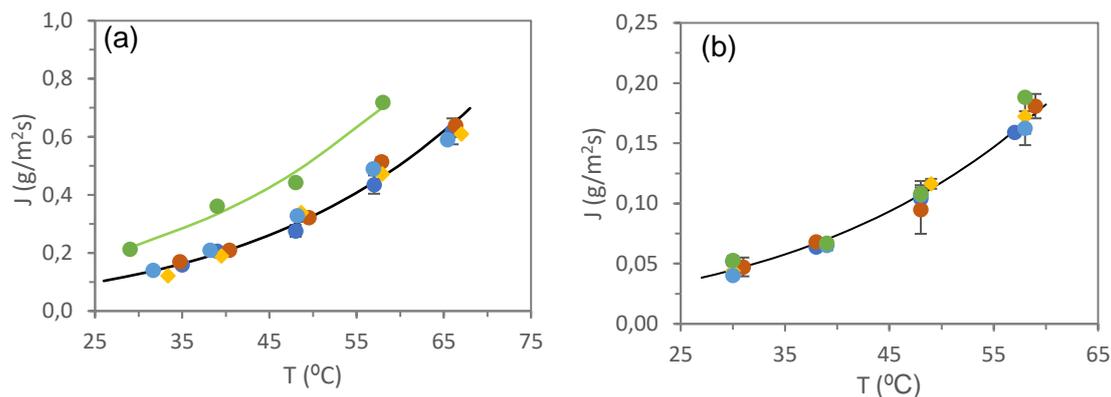


Figura 10. Variación del flujo con la temperatura en ambas membranas: (a) PDMS (b) POMS de todas las mezclas binarias: (●) Agua (●) furfural 0.2 g/L (●) furfural 1.8 g/L (●) ácido fórmico (◆) ácido acético

Para las diferentes mezclas sintéticas estudiadas se determinó el factor de enriquecimiento (β); se define como la relación de las concentraciones del permeado y la alimentación para un componente dado:

$$\beta = \frac{\text{concentración permeado}}{\text{concentración alimentación}} \quad [4]$$

La influencia de la temperatura en la separación de compuestos puros fue investigado al aumentar la temperatura de la alimentación desde 30 a 70°C para la membrana PDMS y desde 30 a 60°C para la membrana POMS, como se representa en la *Figura 11*.

Respecto a los diferentes compuestos puros estudiados, los valores de enriquecimiento más significativos son los del furfural. Para los dos niveles de concentración estudiados en el furfural, 0.2 y 1.8 g/L, para la membrana PDMS los factores de enriquecimiento alcanzaron valores en torno a 10, para los dos niveles de concentración e independientemente de la temperatura de trabajo. Para la membrana POMS, aunque los flujos totales fueron más bajos, los factores de enriquecimiento son superiores a los determinados para la membrana PDMS con valores superiores a 15 y 30 para concentraciones de 0.2 y 1.8 g/L, respectivamente. Además para esta membrana se observó que el factor de enriquecimiento aumentaba con la temperatura

Por otra parte, los compuestos como el ácido acético y el ácido fórmico permean, pero en unas cantidades menos significativas, sin superar un factor de enriquecimiento de 1 en ambas membranas, lo cual indica que no son separados de forma selectiva de la alimentación y se concentran en cierto grado en la alimentación. Al igual que la tendencia observada para el furfural, en las muestras obtenidas con la membrana PDMS no se aprecian diferencias significativas en el factor de enriquecimiento con la temperatura, mientras que las obtenidas por POMS se pueden apreciar valores diferentes estadísticamente significativos al 95 % de confianza, tanto para el ácido acético como para el ácido fórmico.

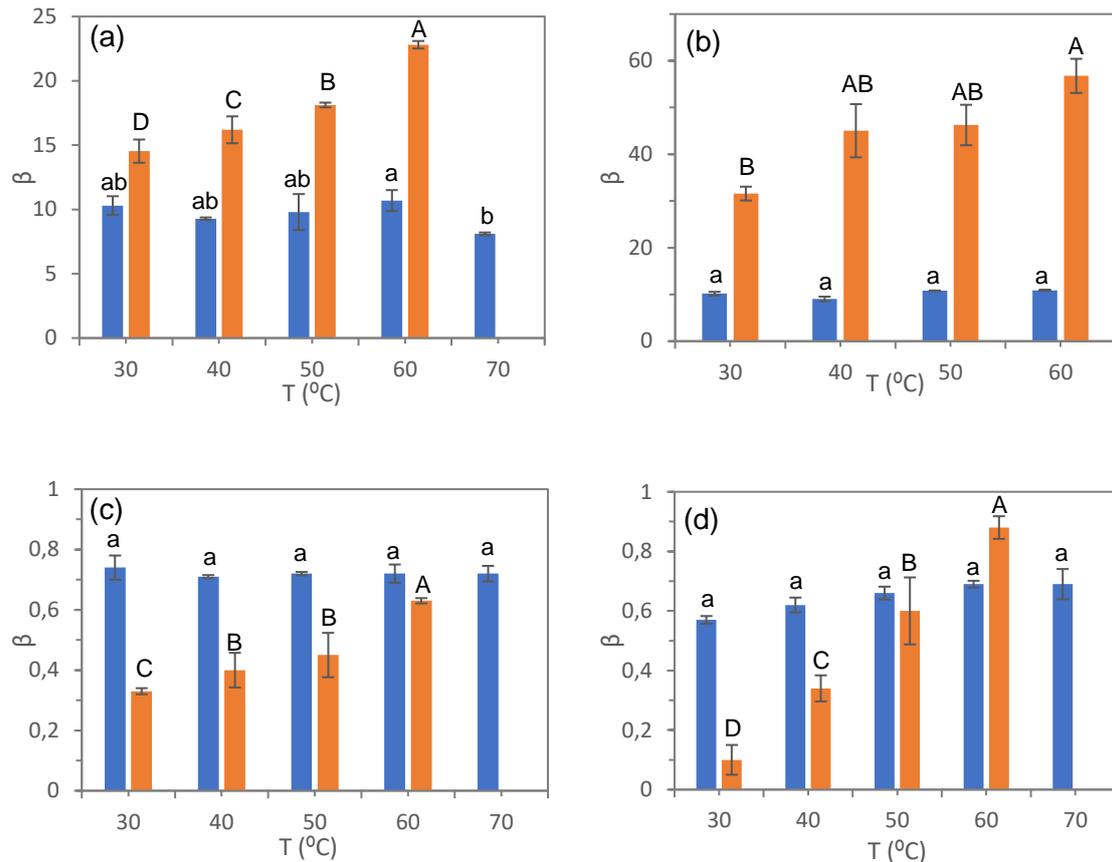


Figura 11. Variación del enriquecimiento con la temperatura para las diferentes membranas. (●) PDMS (●) POMS: (a) furfural 0.2 g/L (b) furfural 1.8 g/L (c) ácido fórmico (d) ácido acético. Letras diferentes en cada uno de los compuestos y para cada una de las membranas estudiadas indican diferencias estadísticamente significativas según el test de LSD.

Por lo tanto, podemos concluir que mediante el método de pervaporación conseguimos separar gran cantidad de furfural, pero existe diferencia entre ambas membranas. El enriquecimiento de la membrana PDMS es constante a todas las temperaturas, en torno a un factor de 10, mientras que el enriquecimiento con la membrana POMS es mayor en general, pero además, se ve influido por la temperatura, aumentando según la temperatura incrementa.

El flujo individual de los compuestos puros se ha representado en la *Figura 11*. Los flujos parciales se han calculado teniendo en cuenta el flujo total de permeado y la composición de dicho componente en el permeado:

$$J_i = J_{total} C_{i,permeado} \quad [5]$$

Los flujos parciales de los distintos componentes se han representado en la *Figura 12* y se observa que sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura (*Figura 10*). En el caso del furfural 1.8 g/L se observan flujos individuales más cercanos para ambas membranas. Por ejemplo, para una temperatura de 60°C el flujo de PDMS es de $1.8 \cdot 10^{-2}$ y el flujo de POMS es de $1.28 \cdot 10^{-2}$ g/m²s siendo un 18.5% inferior, siguiendo esta relación para el resto de temperaturas estudiadas. En cambio, para el resto de compuestos puros y para el furfural a menor concentración (0.2g/L) se observaron

mayores diferencias de flujos entre ambas membranas, sobre todo a temperaturas más altas, por ejemplo, los flujos individuales del ácido acético a 60°C son de 0.6 y 0.15 g/m²s para la membrana PDMS y POMS respectivamente, lo que supone un flujo 75% mayor para la membrana PDMS.

En las muestras con diferentes concentraciones de furfural también se aprecian diferencias, a una concentración mayor los flujos individuales aumentan de manera más exponencial según aumenta la temperatura, mientras que a menos concentración el aumento del flujo con la temperatura es menor, sobre todo para la membrana POMS.

Los flujos de las muestras sintéticas tanto de ácido acético como de ácido fórmico muestran un gran incremento según aumenta la temperatura, observando una gran diferencia entre ambas membranas a las temperaturas más altas. El flujo de ácido fórmico a 30°C se diferencia en 0.02 g/m²s entre ambas membranas mientras que a la temperatura más alta recogida por ambas membranas (60°C), la diferencia es de 0.05 g/m²s. El flujo del ácido acético a temperaturas más bajas la diferencia es de 0.1 g/m²s, pero a altas temperaturas la diferencia es mucho mayor, 0.45 g/m²s; el flujo en la membrana PDMS a la temperatura de 50°C crece de manera brusca incrementando un 59% respecto a la temperatura anterior.

El aumento del flujo con la temperatura es debido a dos factores. Por una parte, un aumento de la temperatura, conlleva un aumento de la difusividad de los componentes a través de la membrana debido a una mayor movilidad de las cadenas de polímero de la membrana y por lo tanto un aumento del flujo de permeado. Por otra parte, un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la fuerza impulsora del proceso siendo esta la diferencia de presiones parciales de un compuesto dado a ambos lados de la membrana:

$$J_i = P_i(x_i\gamma_i p_i^s - y_i p_p) \quad [6]$$

donde P_i es el coeficiente de permeabilidad del componente i , donde x_i es la fracción molar del componente i en la alimentación, γ_i el coeficiente de actividad y p_i^s la presión de vapor a la temperatura de la alimentación, $y_{i,p}$ la fracción molar del componente i en el lado del permeado y p_p la presión del permeado. Un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la fuerza impulsora del proceso al aumentar la presión de vapor del componente. En bibliografía (Martínez et al., 2011) se recoge que para compuestos poco volátiles, como los estudiados en este trabajo, el aumento en la fuerza impulsora contribuye más al aumento del flujo de permeado que el aumento en la difusividad debido a un aumento de la temperatura.

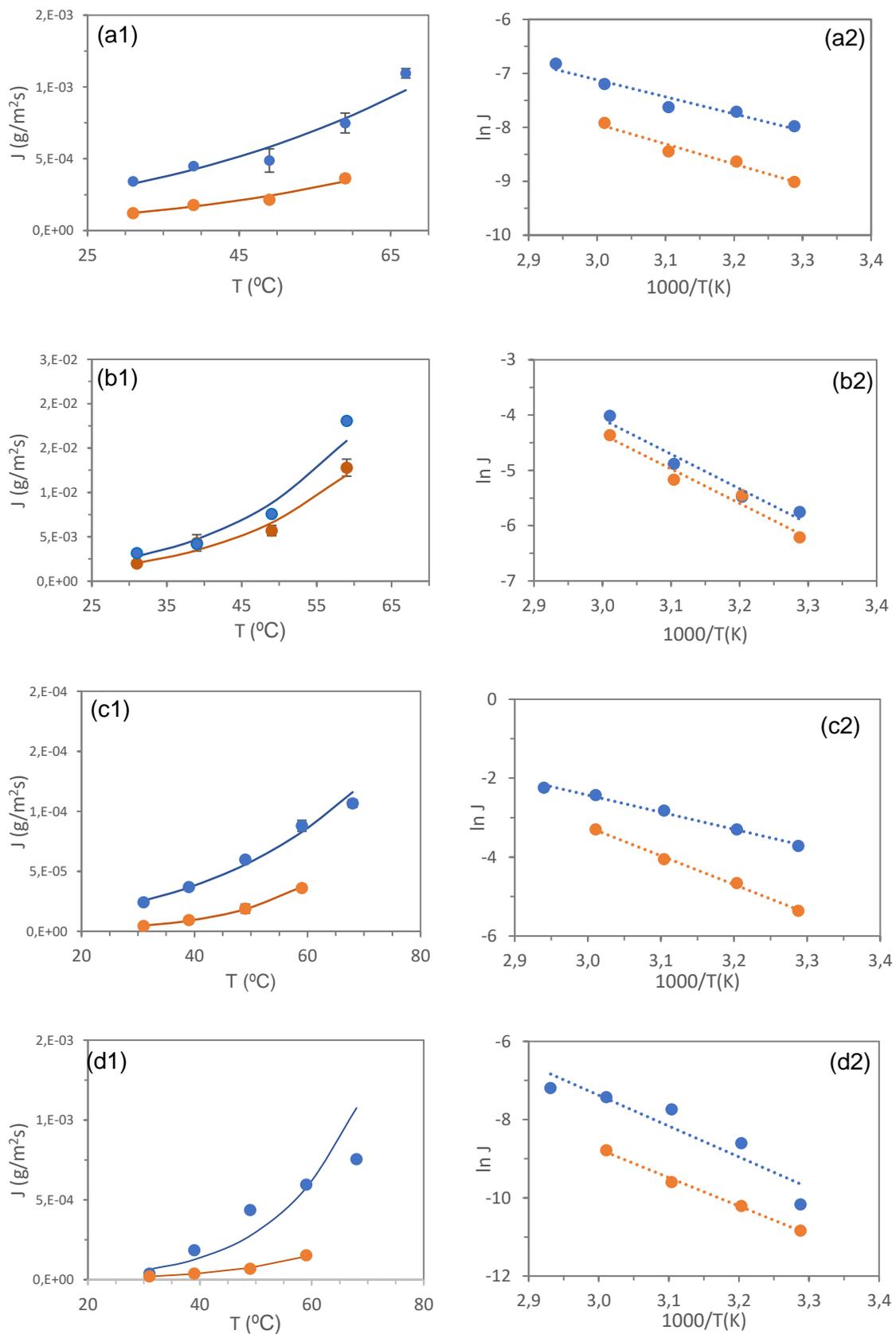


Figura 12. (1) Variación del flujo con la temperatura tras la permeación (2) Representación Arrhenius para el flujo de los compuestos puros: (a) furfural 0.2 g/L (b) furfural 1.8 g/L (c) ácido fórmico (d) ácido acético (●) PDMS (●) POMS

La energía de permeación de los flujos individuales de los compuestos puros se refleja en la *Tabla 6*. Este parámetro refleja la sensibilidad de los compuestos a la temperatura. Comparando dicha tabla con la *Tabla 5* que representa la energía de permeación de los flujos totales podemos observar que el flujo de los compuestos individuales estudiados presenta una mayor sensibilidad con la temperatura para ambas membranas, a excepción del furfural a una concentración 0.2 g/L, ya que la energía de permeación de dicho compuesto es menor para los flujos individuales que para el flujo total.

La dependencia de temperatura entre ambas membranas destaca sobre todo el ácido fórmico, ya que para la membrana PDMS no se aprecia esa dependencia pero en cambio, para la membrana POMS se detecta una dependencia de un 32.26% superior entre el flujo total y el flujo individual.

Tabla 6. Valores de energía de permeación y J_o de los flujos individuales de los compuestos puros.

COMPUESTOS	MEMBRANA PDMS		MEMBRANA POMS	
	E_p (KJ/mol)	J_o	E_p (KJ/mol)	J_o
Furfural 0.2g/L	26 ± 4	10.5	31 ± 4	24.1
Furfural 1.8 g/L	52 ± 8	$2.5 \cdot 10^6$	52 ± 7	$1.7 \cdot 10^6$
Ácido acético	66 ± 15	$1.2 \cdot 10^7$	60 ± 3	$4.6 \cdot 10^5$
Ácido fórmico	35 ± 2	29.4	62 ± 2	$1.9 \cdot 10^5$

4.3 Eliminación de furfural en los hidrolizados de bagazo de cerveza

Una vez comprobada la capacidad de las dos membranas estudiadas para la eliminación del furfural. Se ha llevado a cabo la separación del mismo en el hidrolizado obtenido en agua subcrítica. Para ello, el hidrolizado caracterizado en la sección 4.1 se sometió a separación mediante pervaporación a la temperatura de 57°C empleando un tanque de 0.5 L de capacidad.

El flujo total de permeado del hidrolizado de se describe en la *Figura 13* junto con el perfil de la temperatura a lo largo del proceso.

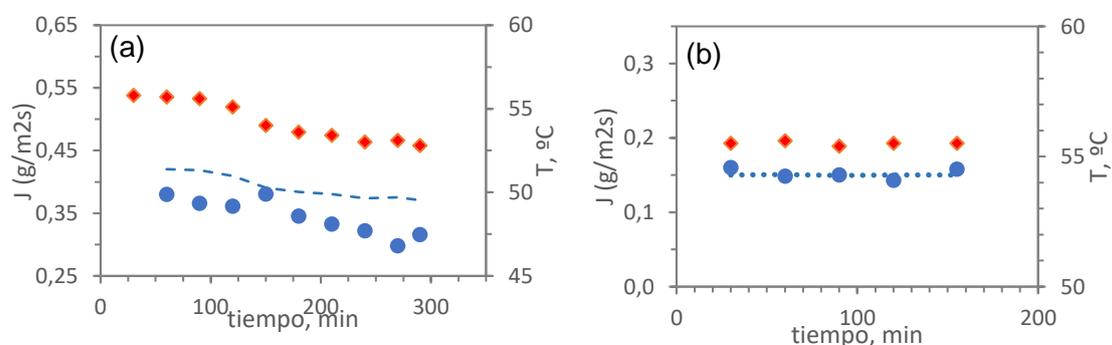


Figura 13. Variación del flujo total respecto al tiempo y la temperatura. (a) PDMS (b) POMS. (♦) Temp vs tiempo, min. (●) Flujo BSG vs tiempo, min. (--) Flujo teórica de agua en las condiciones de pervaporación.

La temperatura a lo largo de la experiencia fue más constante en la membrana POMS, mientras que utilizando la membrana PDMS disminuyó ligeramente a lo largo del tiempo, debido a un peor control de la misma en el tanque de alimentación, si bien el valor inicial fue de 55.8°C y el final de 52.8°C, lo cual supuso un descenso de la temperatura de 3°C en los 300 min que duró el proceso. El descenso de temperatura en el tanque pudo ser debido a que el volumen de permeado es mayor en la membrana PDMS que en la POMS y el volumen de la alimentación disminuye considerablemente a lo largo de la experiencia dificultando el mantenimiento de la temperatura en el tanque ya que la cantidad de alimentación recirculada es mayor en las conducciones, donde el control de la temperatura es peor, frente al volumen del tanque. Este descenso de la temperatura fue acompañado de un ligero descenso en el flujo acorde con el efecto de la temperatura en el flujo de permeado. En la *Figura 13*, se ha representado también el flujo teórico de permeado de agua que correspondería en las condiciones de trabajo de pervaporación del hidrolizado de BSG. De esta forma, se puede observar que en la membrana PDMS se produce un mayor ensuciamiento, ya que el flujo de permeado del hidrolizado de BSG es ligeramente inferior al teórico que correspondería al agua pura a las distintas temperaturas registradas a lo largo del proceso, si bien el ensuciamiento se produce al inicio del proceso y no aumentó a lo largo del mismo con una disminución del flujo media en torno al 12%. Por otra parte, en la membrana POMS no se observó un ensuciamiento apreciable a lo largo del proceso de eliminación de furfural mediante pervaporación.

Comparando los flujo de permeado del hidrolizado de BSG para las dos membranas, al igual que ocurría con las mezclas sintéticas explicadas anteriormente el flujo total obtenido con la membrana PDMS es mayor que con la membrana POMS. Por ejemplo, se obtuvieron flujo de 0.38 y 0.16 g/m²s para la membrana PDMS y POMS, respectivamente a los 30 minutos de experiencia.

El furfural es un producto de degradación derivado de la xilosa, que existe en grandes cantidades en el bagazo de cerveza, por ello en este estudio nos centramos en su eliminación a partir del proceso de pervaporación. En la *Figura 14* se describe el comportamiento de este compuesto tanto en el permeado como en la alimentación y en la eliminación final.

En la *Figura 14* se observa el descenso de la concentración de furfural en la alimentación debido a la eliminación de este compuesto mediante pervaporación. La concentración en el permeado (*Figura 14b*) es en todo momento superior utilizando la membrana POMS, debido a los mayores factores de enriquecimiento de este compuesto empleando esta membrana. Además, se puede observar como la concentración de furfural en el permeado disminuye según avanza el tiempo de permeación, debido a la disminución de la concentración en la alimentación que se ha descrito en la *Figura 14a* que conlleva una disminución en el factor de enriquecimiento al disminuir la concentración de furfural en la alimentación según se ha observado en mezclas sintéticas agua + furfural (ver *Figura 11a* y *11b*). En la membrana POMS al ser la concentración de permeado mayor, la alimentación también disminuye considerablemente consiguiendo una reducción de un 53.84% superior en la mitad del tiempo experimental que la membrana PDMS.

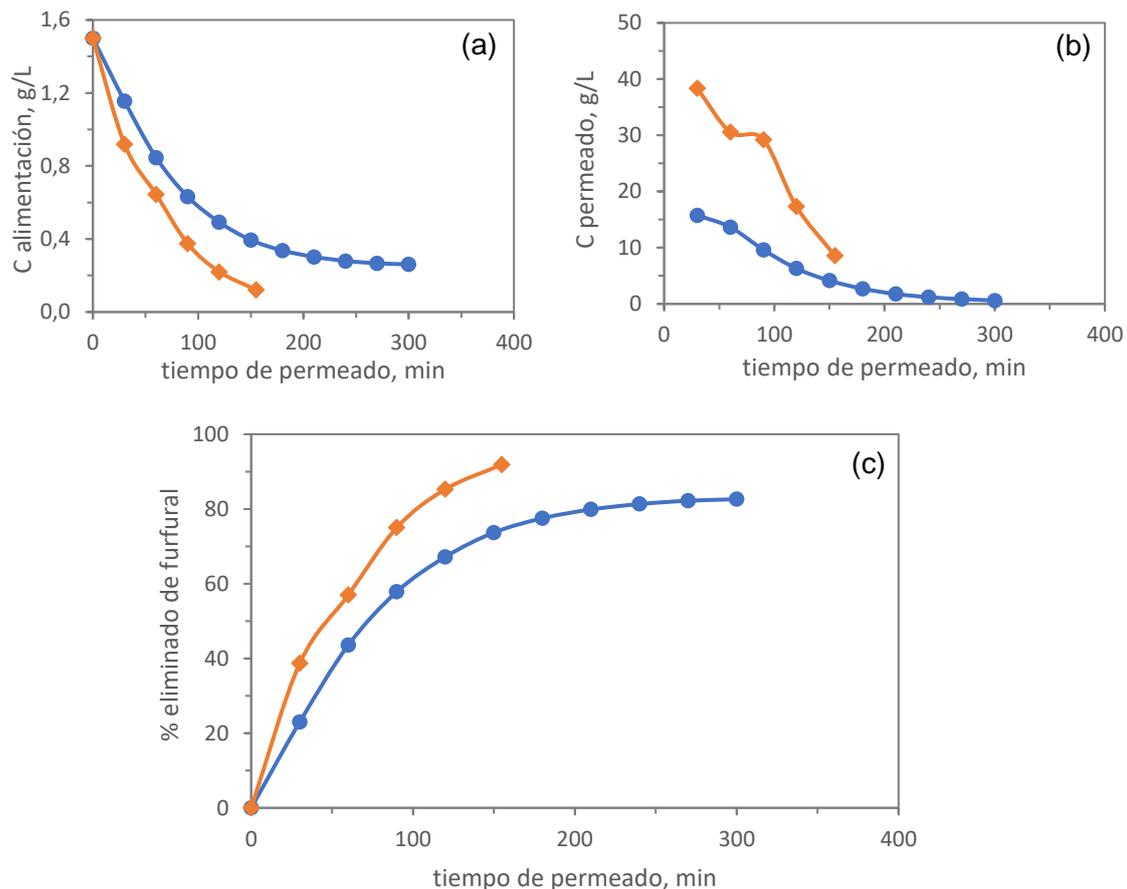


Figura 14. (a) Variación de la concentración de la alimentación respecto al tiempo (b) Variación de la concentración del permeado respecto al tiempo (c) % de eliminación de furfural durante el tiempo de pervaporación. Para las dos membranas. (●) PDMS (◆) POMS

El porcentaje de eliminación del furfural se ha representado en la *Figura 14c*, Para un mismo tiempo de operación, 150 minutos de experiencia, el porcentaje eliminado es 91 y 73.7%, para la membrana POMS y PDMS respectivamente. La membrana POMS tiene un factor de enriquecimiento muy superior a la membrana PDMS como hemos visto en la *Figura 11*, por ello el tiempo de pervaporación necesario para eliminar este compuesto es inferior para dicha membrana. La membrana PDMS requiere de un tiempo de permeación muy superior, consiguiendo la eliminación del 82% del furfural inicial en el BSG.

4.4. Eliminación de otros compuestos de degradación en el bagazo de cerveza.

Existen otros compuestos de degradación como el ácido acético y el ácido fórmico que permean, aunque de forma no selectiva, en ambas membranas. Sin embargo, según se ha observado en las mezclas sintéticas formadas por agua y cada una de estos componentes, los factores de enriquecimiento son inferiores a la unidad y esta técnica no es efectiva para eliminar estos compuestos.

La *Figura 15* representa la composición de la alimentación en el reactor a lo largo del tiempo. Debido a los factores de enriquecimiento inferiores a la unidad, la concentración tanto de ácido acético como de ácido fórmico aumenta ligeramente. Esto es debido a que el volumen del tanque de la alimentación es cada vez menor y la cantidad de ácido que recogemos en el permeado es muy pequeña, siendo $2.7 \cdot 10^{-3}$ y $9.0 \cdot 10^{-3}$ g de ácido acético y $3.8 \cdot 10^{-4}$ y $7.8 \cdot 10^{-4}$ g de ácido fórmico para las membranas POMS y PDMS

respectivamente, lo cual conlleva un efecto de concentración de estos dos componentes en el lado del retenido.

Los componentes estudiados se concentran menos utilizando la membrana POMS debido a que el tiempo de pervaporación y el permeado recogido son menores. Aun así, en esta membrana el ácido fórmico se concentra de 0.32 a 0.34 g/L, y el ácido acético de 4.36 a 4.55 g/L, siendo un 5.88% y 4.17% superior respectivamente. Utilizando la membrana PDMS dichos componentes se concentran más, el ácido fórmico de 0.46 a 0.57 g/L y el ácido acético de 4.61 a 5.76 g/L, aumentando la concentración un 19.3% y 19.9% respectivamente.

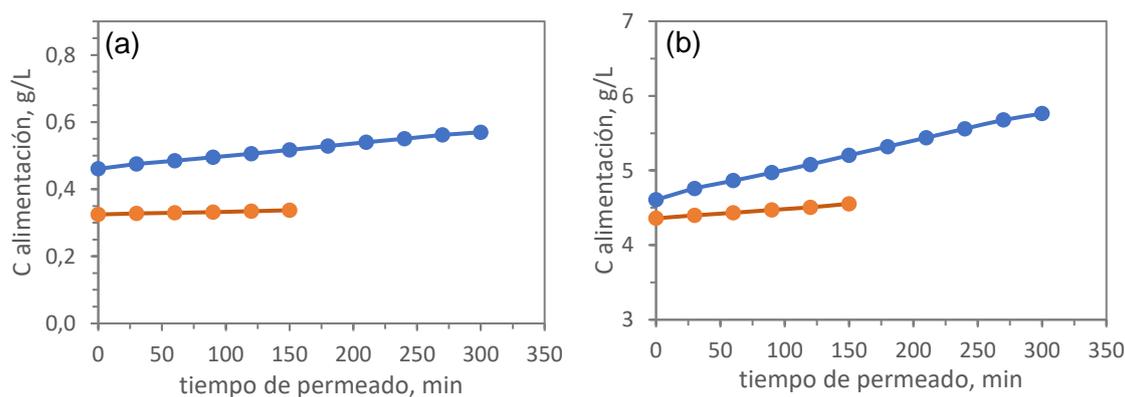


Figura 15. Variación de la concentración en la alimentación a lo largo del tiempo de permeado de los compuestos de degradación: (a) ácido fórmico (b) ácido acético (●) PDMS (●) POMS

4.5. Composición del retenido del BSG

Tras la finalización del proceso de pervaporación se llevó a cabo un análisis detallado de la composición del retenido. La composición del retenido del BSG varía según la membrana que hemos utilizado en el estudio debido a las variantes citadas anteriormente, como el tiempo de permeado, flujo de permeado recogido o la selectividad de la membrana hacia los diferentes componentes del hidrolizado.

Las *Tablas 7a* y *7b* recogen la concentración de los productos de hidrólisis en agua subcrítica del BSG. Para todos los azúcares se observa en ambas membranas una concentración en el retenido superior a la inicial en los hidrolizados debido a la eliminación de agua junto con el furfural y el efecto de concentración que ello conlleva, siendo este efecto mayor en la membrana PDMS que en la membrana POMS debido a los mayores flujos de permeado.

Las *Tablas 7a* y *7b* también muestran el valor de los azúcares obtenidos, tanto en forma monomérica como oligomérica, mediante un balance de materia y la desviación encontrada entre el valor experimental y el obtenido mediante balance de material:

$$C_{R,i} = \frac{V_F C_{F,i} - V_P C_{P,i}}{V_F} \quad [7]$$

Donde V_F , V_R y V_P son los volúmenes de alimentación retenido y permeado, y $C_{F,i}$, $C_{R,i}$ y $C_{P,i}$ la concentración en la alimentación, retenido y permeado del componente i , respectivamente. Para el caso de los azúcares la concentración en el permeado es cero.

Las *Tablas 7a y 7b* también recogen la desviación observada entre el valor experimental y el determinado mediante la ecuación 7:

$$Desv = \frac{abs(C_{R,i-BM} - C_{R,i-exp})}{C_{R,i-BM}} \cdot 100 \quad [8]$$

Errores en los balances de materia en torno al 10-15% se consideran aceptables, si bien para la membrana PDMS son ligeramente superiores, para la membrana POMS los errores fueron inferiores al 10%.

Tabla 7a. Productos de hidrólisis en el retenido obtenido en el hidrolizado de BSG con la membrana PDMS

	Glucosa, g/L		Xilosa, g/L		Arabinosa, g/L	
	Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros
Exp	0.44 ± 0.02	1.19 ± 0.03	1.68	0.55	0.33	0.10
BM	0.57	1.52	2.16	0.68	0.42	0.12
Desv	23 %	22 %	22 %	19%	21%	17%

BM. Balance de materia (concentración teórica)

Tabla 7b. Productos de hidrólisis en el retenido obtenido en el hidrolizado de BSG con la membrana POMS

	Glucosa, g/L		Xilosa, g/L		Arabinosa, g/L	
	Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros	Monómeros	Oligómeros
Exp	0.36	0.83	1.50	0.16	0.30	0.05
BM	0.38	0.87	1.58	0.16	0.32	0.05
Desv	5.3 %	4.6 %	5.1 %	0 %	6.3 %	0 %

BM. Balance de materia (concentración teórica)

La *Tabla 8* muestra la concentración de los productos de degradación de los azúcares en el retenido para las dos membranas. Al igual que para los azúcares, a excepción del furfural los productos no permean y se concentran respecto a la composición del BSG inicial (*Tablas 3 y 4*) aunque las concentraciones son mayores en el retenido de la membrana PDMS debido a que el tiempo de pervaporación y los flujos son mayores y el volumen de la alimentación es menor, al igual que se ha descrito para los azúcares.

Tabla .8 Productos de degradación en el retenido de los hidrolizados de agua subcrítica.

Compuestos de degradación	Concentración, g/L (PDMS)	Concentración, g/L (POMS)
Furfural	0.360	0.350
Ácido fórmico	0.55	0.41
Ácido acético	5.52	4.67
HMF	0.19	0.15
Ácido succínico	0.57	0.45
Ácido láctico	0.55	0.31
Ácido levulínico	-	0.443
Vainillina	0.0078	0.0088

5. Conclusiones

La eliminación de compuestos de degradación existentes en el bagazo de cerveza se ve influenciado por la afinidad de estos frente a las membranas utilizadas en el estudio. Ambas membranas (PDMS y POMS) son hidrofóbicas y separan componentes orgánicos de las soluciones acuosas. El rendimiento de estas membranas se ve afectado por ciertos factores estudiados en este trabajo, como la temperatura, la concentración y la composición de la alimentación.

De todos los compuestos puros que hemos estudiado, existen algunos que no permean en ninguna de las membranas debido a las bajas presiones de vapor que presentan, finalmente los compuestos que hemos podido tener en cuenta han sido el ácido fórmico, el ácido acético y el furfural a dos concentraciones diferentes. Nos hemos centrado en este último compuesto, observando el comportamiento por parte de ambas membranas. El flujo varía en ambas membranas con la temperatura, aumentando cuando incrementa esta variante, según aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de los componentes en la mezcla de la alimentación, lo que facilita la difusión de estos componentes a través de la membrana, así mismo también aumenta la fuerza impulsora del proceso.

A partir de las energías de permeación se ha demostrado que ambas membranas tienen una gran dependencia con la temperatura, aunque se comporten de diferente manera, con la membrana PDMS se obtienen flujos mayores, pero eliminando menor cantidad de furfural, mientras que con la membrana POMS los flujos son menores, pero en cambio, se elimina gran cantidad de furfural siendo el tiempo de permeado menor obteniendo los mismos resultados.

La pervaporación ha permitido la eliminación selectiva de furfural de los hidrolizados obtenidos en agua subcrítica, con una eliminación en torno al 90 %. Esto permite la eliminación de furfural de los hidrolizados para que sean considerados como posible fuente de azúcares reductores, pero también permite la obtención de una corriente concentrada de furfural y su valorización teniendo en cuenta sus diferentes usos.

6. Bibliografía

- Aida, T. M., Shiraishi, N., Kubo, M., Watanabe, M., & Smith Jr., R. L. (2010). Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.013>
- Alonso-Riaño, P., Sanz, M. T., Benito-Román, O., Beltrán, S., & Trigueros, E. (2021). Subcritical water as hydrolytic medium to recover and fractionate the protein fraction and phenolic compounds from craft brewer's spent grain. *Food Chemistry*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129264>
- Böddeker, K. W. (2018). Liquid Separations with Membranes An Introduction to Barrier Interference. In *Liquid Separations with Membranes An Introduction to Barrier Interference* (2nd ed. 20). Springer International Publishing.
- Brazinha, C., Barbosa, D. S., & Crespo, J. G. (2011). Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step. *Green Chemistry*, 13(8), 2197–2203. <https://doi.org/10.1039/c1gc15308k>
- Cocero, M. J., Cabeza, Á., Abad, N., Adamovic, T., Vaquerizo, L., Martínez, C. M., & Pazo-Cepeda, M. V. (2018). Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 133, 550–565. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>
- Jaramillo-Pineda, O. J., Gómez-García, M., & Fontalvo, J. (2012). Removal of ethanolic fermentation inhibitors using polydimethylsiloxane (PDMS) membranes by pervaporation. *Revista Ión*, 25, 51–59.
- Martínez, R., Sanz, M. T., & Beltrán, S. (2011). Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solutions. *Journal of Food Engineering*, 105(1), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.009>
- Masawi, D., & Manyere, S. (2018, April 23). *Production of Xylose from Brewers Spent Grain by Dilute Hydrochloric Acid Hydrolysis*. <https://doi.org/10.4108/eai.20-6-2017.2270207>
- Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>
- Paula, B., Santos, ;, Victoria, M., & Noemí, Z. (n.d.). *EXTRACCION DE ACIDO FERULICO A PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA CERVECERA: BAGAZO DE CERVEZA*.
- PubChem. (n.d.). Retrieved May 25, 2021, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Terblanche, H. A. (2017). *Fractionation of an acidic hydrolysate from steam-treated wood using pervaporation*. North-West University (South Africa) , Potchefstroom Campus. <https://repository.nwu.ac.za/handle/10394/25885>