



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES
GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Fraccionamiento hidrotermal de zanahoria en planta piloto en ciclos y separación por membrana de ultrafiltración

Autor:

DÍAZ CESTEROS, SERGIO

Tutores:

García Serna, Juan

Ramos Andrés, Marta

Departamento de ingeniería
Química y Tecnológica del Medio
Ambiente

Valladolid, Septiembre de 2020.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



Universidad de Valladolid



RESUMEN

El proyecto consiste en la revalorización de zanahorias descartadas, reduciendo así el desperdicio y el impacto ambiental que genera su acumulación.

La pulpa es sometida a la extracción hidrotermal, obteniendo hemicelulosas y pectinas. Se realiza a escala piloto con 5 reactores en ciclos, operando a 140 °C y 180 °C. Se estudia la influencia de operar en ciclos, el tiempo y la temperatura de extracción. El rendimiento de extracción de arabinogalactanos fue 73.18 y 94.01 %, y para las pectinas 9.09 y 8.89 %, a las temperaturas de 140 °C y 180 °C, respectivamente.

La posterior ultrafiltración/diafiltración permite la concentración, separación y purificación del hidrolizado. Se emplearon tres membranas con corte molecular de 30, 10 y 1 kDa. Los productos se caracterizaron por su alto contenido en hemicelulosas y pectinas. Los retenidos en la membrana final de 30 kDa obtuvieron una pureza del 100%, mientras que los permeados fueron del 89.5 y 67.1 %.

Palabras clave: extracción, hemicelulosas, pectina, ultrafiltración, zanahoria.



ABSTRACT

This work focuses on the revaluation of discarded carrots, with the objective of reducing the waste and the environmental impact generated by its accumulation.

Hydrothermal extraction is applied to the carrot pulp to obtain hemicellulose and pectin. The process is carried out at pilot scale with five reactors in cycles, operating at temperatures of 140 and 180 °C. We study the influence of operating in cycles, of the time and of the extraction temperature. The performance of the extraction of arabinogalactans is found to be 73.18 and 94.01 %, while for pectins it is determined to be 9.09 and 8.89 %, at temperatures 140 and 180 °C, respectively.

The subsequent ultrafiltration/diafiltration allows the concentration, separation and purification of the hydrolyzed. For that, three molecular cutting membranes of 30, 10 and 1 kDa were used. Products were classified according to their high content in hemicellulose and pectin. The products retained by the final membrane of 30 kDa obtained a 100% purity, while the purity acquired by the permeates was 89.5 and 67.1%.

Key words: Carrot, extraction, hemicelluloses, pectin, ultrafiltration.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mi tutor Juan García y mi cotutora Marta Ramos por haberme dado la oportunidad de poder realizar este trabajo con ellos, así como el trato y la gran ayuda recibida por su parte en todo momento.

También a mis compañeros de laboratorio, Beatriz y Natasha, sin las cuales no habría sido posible la realización de este trabajo.



ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	13
1.1.	ZANAHORIA: PRODUCCIÓN Y CONSUMO	14
1.2.	COMPOSICION DE LA ZANAHORIA.....	17
1.2.1.	HEMICELULOSAS	17
1.2.2.	PECTINAS	23
1.2.3.	PIGMENTOS (CAROTENOIDES)	28
1.2.4.	CELULOSA	30
1.2.6.	COMPUESTOS DE DEGRADACIÓN	31
1.3.	PROCESO HIDROTERMAL: HIDRÓLISIS.....	32
1.4.	ULTRAFILTRACIÓN/DIAFILTRACIÓN (UF/DF)	34
2.	OBJETIVOS	39
3.	EXPERIMENTAL.....	41
3.1.	RESIDUOS O DESCARTES DE ZANAHORIAS.....	42
3.2.	PROCESO DE LICUADO.....	42
3.3.	ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA	42
3.4.	DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
3.5.	MEMBRANAS	47
3.6.	MÉTODOS DE ANÁLISIS	49
3.6.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	49
3.6.2.	DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR	50
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	52
4.2.	EXTRACCIÓN HIDROTERMAL	53
4.2.1.	EXTRACCIÓN DE HEMICELULOSAS, PECTINAS, AZÚCARES LIBRES Y SUBPRODUCTOS	53
4.2.2.	RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE AZÚCARES LIBRES, HEMICELULOSAS Y PECTINAS.....	58
4.2.3.	DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR A LA SALIDA DE LA PLANTA	60
4.2.4.	OPERACIÓN CON UN SOLO REACTOR	62
4.2.5.	OPERACIÓN CON TRES REACTORES EN SERIE (LLENOS PREVIAMENTE DE AGUA) 67	



4.2.6.	OPERACIÓN CON TRES REACTORES: INFLUENCIA DEL LLENADO PREVIO CON AGUA.	70
4.3.	ULTRAFILTRACIÓN/DIAFILTRACIÓN (UF/DF)	76
4.3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS ALIMENTACIONES.....	76
4.3.2.	FACTOR DE CONCENTRACIÓN OBTENIDO EN LA UF/DF.....	78
4.3.3.	CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR EN LAS DIFERENTES MEMBRANAS.....	81
4.3.4.	PORCENTAJE DE RETENCIÓN (%) DE HEMICELULOSAS, PECTINAS, AZÚCARES Y SUBPRODUCTOS	94
4.3.5.	CARACTERIZACION DE ALIMENTACIONES Y PRODUCTOS OBTENIDOS	98
4.3.6.	PORCENTAJE DE CADA GRUPO MOLECULAR EN LAS ALIMENTACIONES Y LOS PRODUCTOS FINALES	102
4.3.7.	OPERACIÓN CON LA MEMBRANA, ENSUCIAMINETO.....	104
5.	CONCLUSIONES.....	111
6.	BIBLIOGRAFÍA	115

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Producción anual de zanahorias en España, año 2017.

Figura 2. Estructura química de las unidades estructurales de las hemicelulosas.

Figura 3. Aplicaciones principales de las hemicelulosas.

Figura 4. Estructura simplificada de las pectinas.

Figura 5. Principales aplicaciones de pectinas.

Figura 6. Reacción de hidrólisis de la sacarosa.

Figura 7. Productos de degradación resultantes de la hemicelulosa.

Figura 8. Esquema de filtración con membranas.

Figura 9. Tipos de filtración con membranas.

Figura 10. Proceso de filtración Bach clásico.

Figura 11. Planta de extracción hidrotermal.

Figura 12. Esquema planta extracción hidrotermal.

Figura 13. Secuencia de UF/DF con hidrolizado de 140 °C.

Figura 14. Secuencia de UF/DF con hidrolizado de 180 °C.

Figura 15. Productos extraídos a la salida del reactor en función del tiempo a 140 °C y 180 °C.

Figura 16. Evolución de la cantidad de extracción de los azúcares libres a 140 °C y 180 °C, en función del tiempo.

Figura 17 Subproductos extraídas a 140 °C en función del tiempo de operación.

Figura 18. Subproductos extraídos a 180 °C en función del tiempo de operación.

Figura 19. Rendimiento de extracción de hemicelulosas y pectinas a 140 °C y 180 °C, en función del tiempo.

Figura 20. Presencia de grupos moleculares a la salida del reactor en función del tiempo, 140 °C.

Figura 21. Presencia de grupos moleculares a la salida del reactor en función del tiempo, 180 °C.

Figura 22. Evolución temporal de la concentración en un reactor: a)140 °C b)180 °C.

Figura 23. Evolución temporal de la composición en un reactor: a)140 °C b)180 °C.

Figura 24. Concentración y composición según el número de reactores en funcionamiento a 140 °C.

Figura 25. Concentración y composición según el número de reactores en funcionamiento a 180 °C.

Figura 26. Extracción de compuestos en función del llenado previo de reactores a 140 °C: a) Reactores llenos previamente, b) Un reactor sin llenar previamente, c) Dos reactores sin llenar previamente.

Figura 27. Extracción de compuestos en función del llenado previo de reactores a 180 °C: a) Reactores llenos previamente, b) Un reactor sin llenar previamente, c) Dos reactores sin llenar previamente.

Figura 28. Curvas de distribución de la alimentación a 140 °C y 180 °C.

Figura 29. Factor de concentración para los productos resultantes de la UF/DF a 140 °C.

Figura 30. Factor de concentración para los productos resultantes de la UF/DF a 180 °C.

Figura 31. Curvas de distribución de peso molecular en la membrana de 10 kDa: a) 140 °C b) 180 °C.

Figura 32. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 10 kDa a 140 °C.

Figura 33. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 10 kDa a 180 °C.

Figura 34. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 10kDa: a) Temperatura: 140 °C; b) Temperatura: 180 °C.

Figura 35. Productos obtenidos con la UF/DF de 30 kDa a 140 °C y 180 °C.

Figura 36. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 10kDa a la temperatura de 140 °C.

Figura 37. Composición alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 30 kDa a 140 °C.

Figura 38. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la DF de 30 kDa a 180 °C.

Figura 39. Productos obtenidos con la UF/DF de 1 kDa. Figura 40. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 1 kDa a 180 °C.

Figura 41. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 1 kDa a la temperatura de 140 °C.

Figura 42. Esquema UF/DF 140 °C.

Figura 43. Esquema UF/DF 180 °C.

Figura 44. Composición de la alimentación y productos finales obtenidos en la UF/DF a 140 °C.

Figura 45 . Composición de la alimentación y productos finales obtenidos en la UF/DF a 180 °C.

Figura 46. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 10 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

Figura 47. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 30 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

Figura 48. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 10 kDa con el hidrolizado de 180 °C.

Figura 49. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 10 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

Figura 50. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 30 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

Figura 51. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 10 kDa con el hidrolizado de 180 °C.

Figura 52. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 30 kDa con el hidrolizado de 180 °C.



ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Caracterización química de la pulpa de las zanahorias descartadas.

Tabla 2. Caracterización alimentaciones a 140 °C y 180 °C.

Tabla 3. Porcentaje de retención para los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C.

Tabla 4. Porcentaje de retención para los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C.

Tabla 5. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C (1).

Tabla 6. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C (2).

Tabla 7. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C (1).

Tabla 8. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C (2).



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



Universidad de Valladolid



1. INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

1.1. ZANAHORIA: PRODUCCIÓN Y CONSUMO

En los últimos años, la preocupación por el desperdicio de alimentos ha ido cobrando más importancia. Un producto pasa a convertirse en un desperdicio o un descarte cuando se obtiene como producto final pero no es apto para su uso posterior, y tampoco se le realiza ningún proceso de reciclado o valorización.

A nivel mundial se estima que aproximadamente se pierden 1.3 millones de toneladas de alimentos. Esta cifra se traduce en que cerca de un tercio de los alimentos que se producen mundialmente no se consumen (Rajinipriya, Nagalakshmaiah, Robert, & Elkoun, 2018).

Las operaciones de tratamiento de materias primas es una de las principales acciones donde se generan. No obstante, la generación de estos residuos puede ser debido a multitud de causas, como derrames durante el proceso de producción agrícola, daños durante el procesamiento de las materias primas (lavado, clasificación, etc.), malas condiciones en el almacenamiento o transporte, e incluso daños producidos a nivel de supermercados, minoristas y hogares.

La preocupación por estos productos surge a la hora del estudio de las desventajas que supone la generación y desperdicio de ellos, debido a las grandes cantidades producidas. Como es de suponer, la consecuencia negativa más evidente a corto plazo es la pérdida económica que genera a las empresas por el desaprovechamiento de estos productos. Aunque el verdadero problema que surge a largo plazo, preocupando tanto a la población como a las empresas, es la acumulación de estas masivas cantidades de residuos en lugares como vertederos, o bien de manera inadecuada en terrenos agrícolas, generando en estos lugares terrenos contaminación que deriva en malos olores, concentraciones de insectos, consecuencia de los procesos de descomposición (Pérez & Vílchez, 2007).

Tanto fuentes animales como vegetales son las principales generadoras de los residuos alimentarios, aunque existe una gran variedad de fuentes que influirán en menor medida. Entre las principales fuentes de residuos alimentarios, los residuos vegetales tienen una carga más elevada en comparación con la carga de los residuos animales (Blázquez, n.d.).



Otro problema añadido a la eliminación de este residuo alimentario es el desaprovechamiento de posibles nutrientes y/o componentes valiosos que puede contener, perdiéndose su potencial para otras aplicaciones. Este punto ha sido uno de los factores determinantes a la hora de generar mayor interés por el aprovechamiento de estos residuos y la realización de este trabajo.

La mayoría de los residuos alimentarios que derivan de vegetales suelen englobarse bajo la denominación de biomasa lignocelulósica, recibiendo este nombre debido a su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina, así como proteínas, azúcares, y diversos nutrientes. Como consecuencia de esto, a mayores de la preocupación por el impacto ambiental de su desperdicio, resulta de gran interés el fraccionamiento de estos residuos para la revalorización de los componentes que lo constituyen (Jin, Yang, Poe, & Huang, 2018).

Dentro de los residuos vegetales destacan los descartes de zanahoria (*Daucus carota*), también conocidos como *zanahoria de destrío*. Se trata de un vegetal de raíz conocido por su característico color naranja debido a la alta presencia de carotenoides, como el β -caroteno, precursor de la vitamina A.

La producción anual de zanahorias se sitúa en una cifra de 36 millones de toneladas al año con un área implantada de 1.2 millones de hectáreas (Dansa, Bougardt, & Nocera, 2017), liderando esta producción China y situándose Estados Unidos por debajo de esta. Dentro de esta producción, la Unión Europea se sitúa con una cantidad de 6.000.000 toneladas de zanahorias. De esta elevada cantidad, se considera a Francia como el principal país líder de producción, con una cantidad de 670.000 toneladas. A Francia la siguen Reino Unido, Italia y Países Bajos ("Zanahoria. Origen y producción," 2019).

A nivel nacional, en el año 2010, España cosechó una cantidad de 420.000 toneladas de zanahorias al año, de las cuales se estimó que alrededor de un 20% de esa cantidad se descartaron, no utilizándose para consumo humano. ("Combustible de zanahorias," 2013). A nivel autónomo, Castilla y León liderará en la producción de zanahorias, seguido por Andalucía y Castilla la Mancha.

En la figura 1 se muestra la distribución anual por comunidades autónomas en la producción de zanahorias. ("Volumen de zanahorias producidas en España en 2017, por comunidad autónoma (en miles de toneladas)," n.d.).

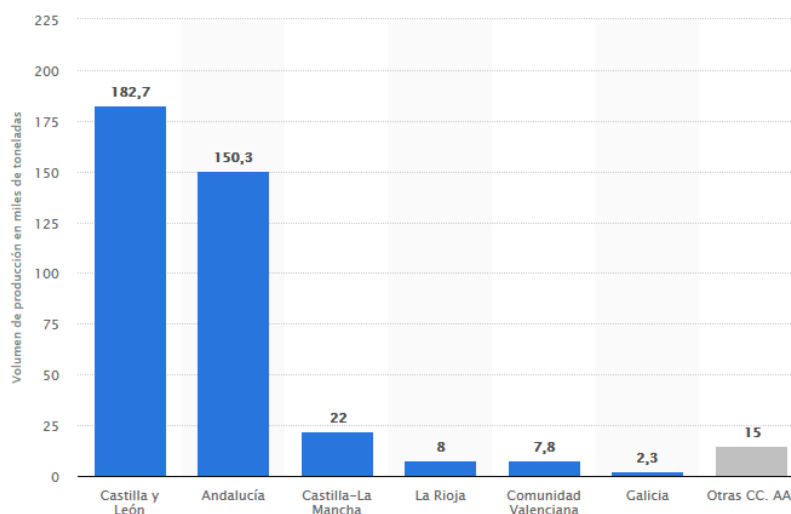


Figura 53. Producción anual de zanahorias en España, año 2017.

Las zanahorias cultivadas se convierten en descartes o desechos en el momento que no cumplen con los estándares de calidad, así como por no presentar el tamaño y forma que se impone en el mercado de consumo. Generalmente, estos desechos de zanahorias se aprovechan como alimento para el ganado. No obstante, debido a la alta cantidad de zanahorias descartadas, solo en torno a un 15-20% de estas zanahorias es consumidas por animales (Clementz et al., 2019).

Las zanahorias se caracterizan, en base seca, por ser una gran fuente de carbohidratos, llegando a tener hasta un 67.9 % en su composición, constituidos por los azúcares libres, que en el caso de la zanahoria predominarán la sacarosa, glucosa y fructosa. Además, su composición contiene grasas (0.7%), proteínas (6.4%), cenizas (6.1 %), carotenos (0.1 %), calcio (0.6%), fósforo (0.2%), hierro (<0.1%) y fibra (22.8%). En cuanto a la fibra perteneciente a la raíz, estará formada en su gran parte por celulosa (71.7 %), seguido de la lignina (15.2 %) y, finalmente, la hemicelulosa (13.0 %).

En la fabricación de zumos de zanahoria, la pulpa que se desecha tiene una composición que destaca por su contenido en proteínas (4-5 %), en azúcares (8-9%), en minerales (5-6%) y en fibra (37-48%), eliminado gran parte de su humedad, resultando muy interesante la posterior extracción y valorización de los componentes (Surbhi, Rc, Deepak, Hk, & Kk, 2018).



Con el estudio de la caracterización de la pulpa, la valorización de los descartes de zanahoria se vuelve de gran interés, no sólo por la gran cantidad de zanahorias que se descartan sino especialmente por la composición que presentan, permitiendo la extracción de componentes como pueden ser hemicelulosas y pectinas contenidas en la zanahoria.

1.2. COMPOSICION DE LA ZANAHORIA

1.2.1. HEMICELULOSAS

Las hemicelulosas son un grupo de polisacáridos complejos que se pueden encontrar en las zanahorias. En la biomasa lignocelulósica en general suelen tener pesos moleculares relativamente bajos y se componen por cadenas ramificadas de azúcares. Estas cadenas presentan una gran variedad que incluye pentosas (generalmente D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-galactosa, D-glucosa y D-manosa), así como ácidos urónicos (ácido glucurónico y ácido galacturónico) y desoxihexosas (ramnosa y fucosa) unidas mediante enlaces β (1-4) (Houben, Jolie, Fraeye, Loey, & Hendrickx, 2011). Se caracterizan por su carácter amorfo debido a la naturaleza ramificada. Las hemicelulosas suelen localizarse formando parte de paredes de vegetales, consiguiendo así la unión entre la celulosa y la lignina, constituyendo entre un 15-35 % de la biomasa lignocelulósica total. Las hemicelulosas se diferencian de la celulosa debido a que tiene una mayor velocidad de hidrólisis cuando se somete a un medio ácido, así como por su mayor solubilidad en álcali. Tienen un grado de polimerización alrededor de 200-300, mientras que las celulosas se eleva hasta 10000 (Rodríguez, 2014).

Debido a la gran variedad que pueden llegar a presentar estos compuestos, son diversas las clasificaciones de estos que se pueden realizar. Atendiendo al monómero mayoritario en la estructura destacan:

Xilanos (X): Se denomina así a la estructura formada por una cadena lineal de residuos de xilosa, β -(1-4)-xilopiranososa, con diversas ramificaciones. Se trata de unos de los polisacáridos más abundantes, situándose en segundo lugar después de la celulosa (Leslie & Bribiesca, 2013). Suelen ser los compuestos mayoritarios en las maderas, así como en la paja o en plantas herbáceas, encontrándose una cantidad de xilosa de hasta un 30%.



Glucomananos (GM) y galactoglucomananos (GGM): ubicados generalmente en la pared secundaria de gimnospermas como abetos o pinos, son conocidos por una estructura lineal tanto de β - glucosa como de β -manosa, unidas mediante un enlace β -(1-4) y generalmente con proporciones iguales de ambos componentes.

En ocasiones estas hemicelulosas contienen a mayores uniones con moléculas de D-Galactosa mediante enlaces α -(1-6), recibiendo entonces el nombre de galactoglucomananos, encontrándose como componente mayoritario en maderas blandas (Lara-Núñez & Díaz-Pontones, 2011).

Arabinogalactano (AG): Se incluyen aquellos polisacáridos formados por un esqueleto de D-galactopiranososa al que se unen cadenas laterales compuestas de arabinosa y/o galactosa, siendo característico su alto contenido en ciertos alimentos, como la zanahoria.

Arabinoxilano (AX) y Glucuronoarabinoxilano (GAX): Bajo el nombre de Arabinoxilano se agruparán aquellos compuestos formados por un esqueleto de xilano al que se unen residuos de α - arabinosa, ya sea sustituido una o dos veces en la segunda y tercera posición de la xilosa. Otra manera en que se puede encontrar al arabinoxilano es con uniones a cadenas laterales de ácido glucurónico, enlazado en el segundo o tercer oxígeno, recibiendo el nombre de glucuronoaranoxyilano (Stoklosa, Latona, Bonnaillie, & Yadav, 2019).

Xiloglucanos: Se engloban aquellos polisacáridos ramificados donde el esqueleto está constituido por D-glucosa y cuyas ramificaciones podrán ser α -D-xilosa o el disacárido β -D-galactosa (1->2)- α -D-xilosa. Generalmente se encuentra en las paredes celulares primarias con función estructural, o bien en las semillas de plantas superiores con función de almacenamiento (Arruda et al., 2015).

En la figura 2 se muestra las posibles unidades estructurales de la hemicelulosa.

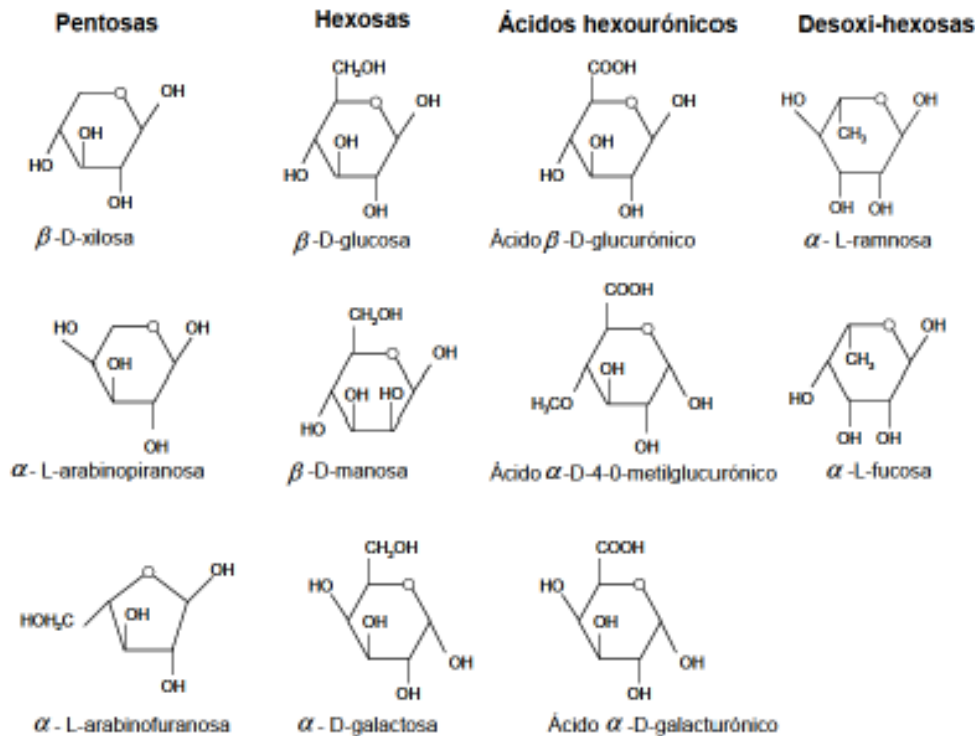


Figura 54. Estructura química de las unidades estructurales de las hemicelulosas.

ARABINO GALACTANOS (AG)

El interés por esta hemicelulosa surge como consecuencia de ser la que está presente en la zanahoria. No obstante, también es característica en la composición de distintos vegetales como son el rábano y el maíz, entre otros.

Atendiendo a la estructura de los AG, se pueden clasificar en dos tipos principales:

AG de tipo I: Suelen estar asociados a las pectinas que forman parte tanto de cítricos como de manzanas, entre otros. Su estructura consiste en un esqueleto lineal formado por la sucesiva repetición de unidades de D-galactopiranososa permaneciendo unidas mediante enlaces β -(1-4), y donde la tercera posición se encontrará sustituida por pequeñas ramificaciones de α -L-Arabinofuranosa, mediante enlaces (1-5). Estas unidades de α -L-Arabinofuranosa suelen constituir en torno al 20-40% de los monosacáridos que conforman el AG.



AG de tipo II: al igual que el AG de tipo I, su estructura está formada por una cadena principal donde predomina la repetición de unidades de D-galactopiranosas. La principal diferencia entre los dos tipos de AG se encuentra en los enlaces, ya que para este caso su unión se realiza mediante enlaces β -(1-3), y el sexto carbono de su estructura se encuentra sustituido por cadenas laterales de monosacáridos y oligosacáridos, formados estos principalmente por unidades de arabinosa y galactosa.

Este tipo de AG suele ser más conocido con el nombre de arabino-3,6 galactano (Rivas Siota, 2014).

Generalmente, la forma más común en que se encuentran los arabinogalactanos es adheridos a proteínas, pasando a denominarse entonces arabinogalactano-proteínas (AGP). Las proteínas que son más comunes de encontrar son serina, treonina, alanina, etc. Las proteínas representan en la molécula un contenido que oscila entre el 2 y el 10% en peso, de modo que el alto contenido restante en polisacáridos hace que se suelen describir como proteoglicanos (Immerzeel, 2005). Las proteínas de arabinogalactano (AGP) se encuentran en paredes celulares, membranas plasmáticas y en la matriz extracelular, formando parte de funciones como proliferación celular, embriogénesis somática y muerte celular (Nicholas, Pérez-almeida, & Carpita, 2006).

La unión de estas moléculas a la membrana se da lugar gracias al enlace por parte del glicosifosfatidilinositol a la superficie exterior de la membrana. Generalmente estas partículas suelen tener un tamaño molecular que puede variar desde los 60 hasta los 300 kDa (Houben et al., 2011).

- ***Aplicaciones de las hemicelulosas***

Las hemicelulosas pueden tener diversas aplicaciones en el ámbito industrial, dando lugar a productos de alto valor añadido. Una de sus aplicaciones es la de polímero biodegradable, con importantes usos en el sector del envasado de alimentos. Para esta aplicación, las hemicelulosas suelen ser sometidas a ciertas modificaciones físico/químicas, o a una combinación con otros polímeros, consiguiendo así la mejora de las propiedades que presentan inicialmente.

Asimismo, también suelen aplicarse como agentes modificadores de la viscosidad, aglutinantes de tabletas o incluso como aditivo para aumentar la resistencia en húmedo a la hora de fabricar el papel. La fabricación de hidrogeles y termoplásticos será otra de las aplicaciones que se puede obtener con la utilización de ellas.

Las hemicelulosas obtenidas se caracterizan por presentar un peso molecular relativamente bajo, sus aplicaciones se enfocan en el ámbito farmacéutico, destacando su uso como protector de úlceras, antitusivo e inmunoestimulante (Peng, Peng, Xu, & Sun, 2012). También las hemicelulosas de bajo peso molecular son bastante utilizadas en el ámbito de los cosméticos.

Como aplicaciones potenciales, son múltiples los estudios enfocados en su utilización para la obtención de combustibles, biomateriales y químicos (Rajinipriya et al., 2018).

La Figura 3 muestra las distintas aplicaciones potenciales, donde destaca la relación inversa entre producción y valor.

	VOLUMEN	VALOR
MEDICAMENTO	↓	↑
MICRO/MACROPARTÍCULAS		
COBERTURA DE COMPRIMIDOS FARMACOLÓGICOS		
FILM DE EMBALAJE		
ADITIVO DE PAPEL		

Figura 55. Aplicaciones principales de las hemicelulosas.

- **Métodos de obtención de hemicelulosas**

Existen diversos métodos a la hora de extraer o solubilizar las hemicelulosas que forman parte de la biomasa. Los métodos de extracción más usados son:

- ✓ **Tratamientos con agua:** en estos tratamientos podemos distinguir, a su vez, dos métodos diferentes de extraer hemicelulosas:
 - **Autohidrólisis:** Su fundamento se basa en el uso de agua a alta temperatura (150-230 °C). Al atravesar la materia prima, el agua consigue despolimerizar selectivamente las hemicelulosas gracias a la acción de los iones hidronio presentes. Dependiendo de las condiciones que se empleen en la extracción se obtendrán distintos productos atendiendo a su peso molecular (Gallina, Alfageme, Biasi, & García-serna, 2018).



- *Explosión de vapor:* En este caso, la materia prima introducida es sometida a un proceso de inyección de vapor en estado saturado durante períodos cortos de tiempo, seguido de una despresurización que modifica las características estructurales. Este proceso se fundamenta en el efecto autohidrolítico generado por la inyección de vapor, seguido de una desorganización mecánica de las fibras que componen el sustrato provocada por la descompresión brusca a la que es sometido (Negro, Martínez, Mañero, Sáez, & Martín, 1990).

- ✓ *Tratamientos con ácidos:* al igual que en la autohidrólisis, los iones hidronio se encargan de romper los enlaces que unen a los polisacáridos. Estos iones, a diferencia del proceso anterior, se consiguen mediante la presencia de ácidos. Industrialmente los ácidos que se suelen emplear son el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. No obstante, este proceso con respecto a la autohidrólisis, presenta las desventajas del uso de productos peligrosos y de la necesidad de recuperarlos una vez empleados para que el proceso resulte viable económicamente y no haya tóxicos en el extracto (Domínguez, 2003).

- ✓ *Tratamientos alcalinos:* Se emplea generalmente para la separación de distintas hemicelulosas, generalmente con un mayor peso molecular, ya que se evita en la medida de lo posible la ruptura de dichas hemicelulosas. Su fundamento se basa la utilización de disoluciones acuosas que pueden ser hidróxido de sodio, potasio, litio, etc.

- ✓ *Tratamientos con hemicelulasas:* Este método de extracción está basado en la utilización de enzimas denominadas hemicelulasas. Las distintas enzimas hemicelulosas se agrupan de acuerdo al sustrato concreto con el que interaccionan, y las fuentes de obtención son diversas como hongos o bacterias (Rivas Siota, 2014).



1.2.2. PECTINAS

Las pectinas se suelen encontrar distribuidas tanto en las paredes celulares primarias como en las zonas intermedias de las laminillas de plantas superiores, formando parte de las paredes celulares de frutas y verduras. El químico francés Henri Braconnot fue el primero en aislar la pectina, entre el año 1824-1825 (Carrazzoni, 1958).

Las pectinas se conocen por su capacidad para solubilizarse en agua cuando se eleva la temperatura, desprendiéndose de las paredes celulares. Desde el momento que se solubiliza la pectina, las moléculas que la constituyen no se podrán volver a unir y obtener la configuración de partida, ya que se repelen entre ellas.

Normalmente, las pectinas que se encuentran en las paredes celulares no se encuentran de forma individual, sino que están unidas a otros polisacáridos que forman la pared, como pueden ser tanto la celulosa como la hemicelulosa (Dranca & Oroian, 2018). A raíz de esto, cuando se habla del término de pectina, no solo se hace referencia a un solo compuesto, sino que puede incluir todos aquellos polisacáridos formados por un esqueleto común compuesto por residuos de ácido galacturónico, al que se le pueden unir distintos elementos como arabinosa, galactosa o ramnosa. (Carrazzoni, 1958).

Como consecuencia, bajo el nombre de pectina tendremos al menos ocho tipos diferentes de polisacáridos, donde se clasificará como principales: homogalacturano, el ramnogalacturano tipo I y el ramnogalacturano tipo II y el xilogalacturano. Estas agrupaciones se muestran en la Fig. 4, regiones a), b), c) y d), respectivamente.

El xilogalacturano no presenta tanta importancia dentro de la pectinas, siendo el resto los que representan los tres dominios principales (Pasandide, Khodaiyan, Mousavi, & Hosseini, 2017).

Comúnmente, las zonas compuestas por homogalacturanos reciben el nombre de regiones lisas, "*smooth regions*", mientras que las zonas donde predominan las ramificaciones contienen azúcares neutros (Ramnogalacturano I y Ramnogalacturano II), y se conocen bajo el nombre de regiones peludas, "*hairy regions*" (Ferreira Lazarte, 2015).

Homogalacturano (HG)

Este tipo de pectina posee una estructura conformada por residuos de ácido D-galacturónico (GU) unidos por enlaces α (1-4). Esta estructura se caracteriza por contener en la sexta posición del ácido galacturónico grupos carboxilos que, o bien pueden estar metil-esterificados (metoxilación), o bien pueden permanecer libres.

La metoxilación es una propiedad importante en el homogalacturano, ya que dependiendo de su grado de metoxilación, las pectinas tienen diferentes funciones. Este factor está directamente relacionado con la aparición de uniones con moléculas de calcio. La concentración de un gran número de residuos de ácido galacturónico no metoxilado favorece la formación de enlaces entre el calcio y las cadenas de homogalacturano que se encuentren en las proximidades. Una región de la molécula de homogalacturano es sensible al enlace de calcio cuando se tienen mínimo diez moléculas de ácido galacturónico sin esterificar (Dranca & Oroian, 2018).

Ramnogalacturonano I (Rg-I)

Pectina formada por la unión de ácido galacturónico con residuos de L-ramnosa alternándose los enlaces α (1-2) y α (1-4). Su estructura tiene la forma $[(1-2)\text{-}\alpha\text{-L-ramnosa-(1-4)-}\alpha\text{-D-ácido galacturónico}]_n$, donde n puede llegar a tener valores superiores de 100. En otras ocasiones, se puede encontrar enlazado a cadenas laterales que contienen galactosa y arabinosa (Lasheras, 2004).

Ramnogalacturonano II (Rg-II)

Se trata de la pectina más pequeña de las comentadas, pero a su vez con una estructura muy compleja. En su estructura predominan el ácido galacturónico, L-ramnosa, arabinosa y galactano. También es muy común que contengan, en menores proporciones, cantidades de azúcares que no son muy comunes como apiosa.

Las cadenas laterales contienen un alto número de residuos distintos unidos con diversos enlaces. Aun así, el Rg-II puede formar dímeros con dos enlaces éster.

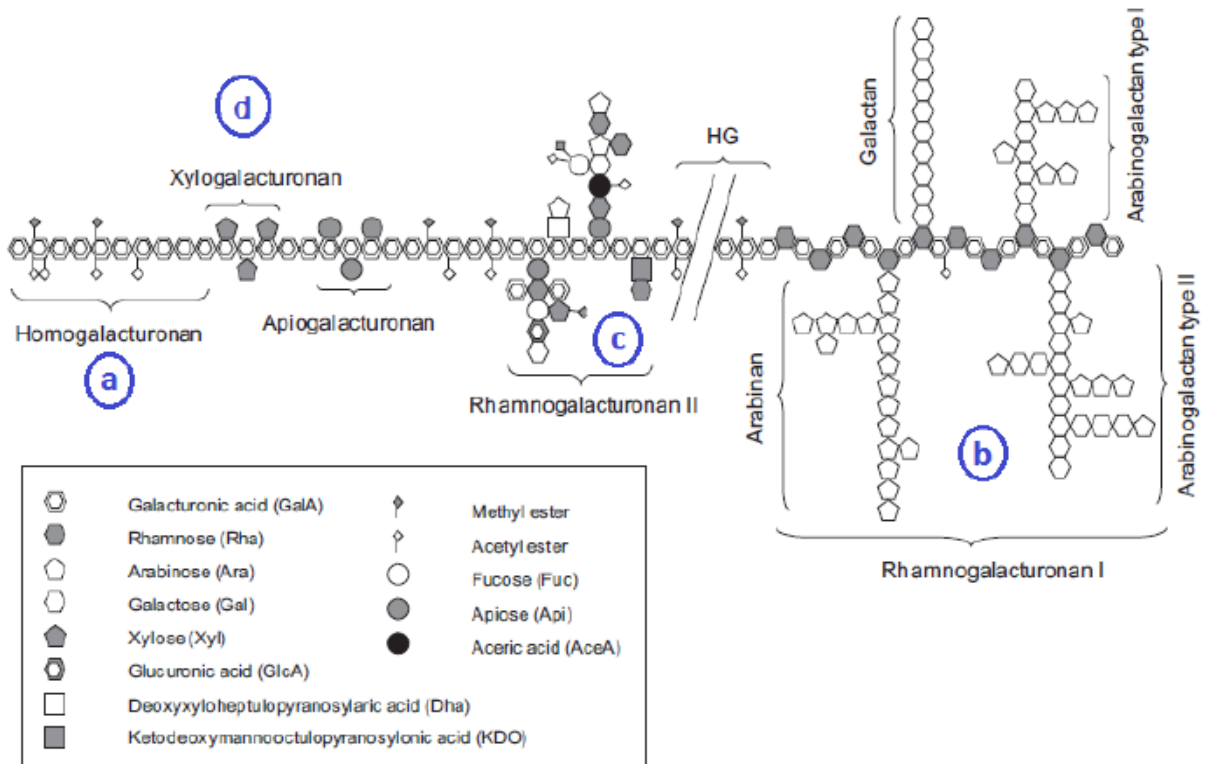


Figura 56. Estructura simplificada de las pectinas.

- Aplicaciones de las pectinas

Las pectinas son compuestos que ofrecen un amplio abanico de aplicaciones, por ejemplo, el sector alimentario, farmacéutico o de los cosméticos.

Dentro del sector alimentario, las pectinas contribuyen notablemente gracias a sus propiedades como agente gelificante, espesante, estabilizante y emulsionante.

Como consecuencia de su propiedad como agente gelificante, suele emplearse para la producción de productos como pueden ser mermeladas y gelatinas, zumos de frutas, productos de confitería y rellenos de panadería.

El origen de esta propiedad se relaciona con el grado de metoxilación, generalmente conocido por las siglas DE (término inglés *Degree of Esterification*), comentado anteriormente.



En el caso de que la pectina posea un alto grado de metoxilación ($DE > 50$), conocido con el nombre de *High Methoxyl Pectin (HMP)*, podrá formar geles en presencia de co-solutos, generalmente siendo sacarosa, gracias a las interacciones hidrofóbicas de los grupos metoxilo o bien mediante puentes de hidrógeno. Esto tiene lugar siempre que su composición contenga una concentración superior al 55% pero inferior al 85% de azúcar, con condiciones ácidas, con un pH comprendido entre 1 y 3.5. Dado el grado de esterificación se clarificarán las pectinas en pectinas rápidas (aquellas que tienen un grado de esterificación superior al 75%) y en pectinas lentas aquellas que lo tienen inferior (Calvo, n.d.).

En cambio, si la pectina resultante se asocia a un bajo grado de metoxilación ($DM < 50\%$), denominado *Low Methoxyl Pectin (LMP)*, los geles se formarán en presencia de cationes divalente, generalmente Ca^{+2} (Jafari, Khodaiyan, Kiani, & Saeid, 2017). Este último caso de gelificación se producirá mediante la formación de zonas de unión entre regiones formadas por homogalacturano procedentes de diferentes cadenas de pectina a través del calcio mediante puentes entre grupos carboxilo disociados. Estas pectinas tienen propiedades distintas y, por tanto, diferentes aplicaciones potenciales.

La propiedad estabilizadora que se atribuye se consigue gracias a las regiones de homogalacturano comprendidas en la pectina. Por ello, es muy común emplear las pectinas en la elaboración de productos como son la leche acidificada y los yogures.

Su última característica en el sector alimentario es su poder emulsionante, propiedad que se relaciona con el peso molecular de los polímeros péptidos, así como con el carácter hidrofóbico que presentan diversos grupos que contiene la pectina, como grupos acetilo, grupos de ácidos ferúlico, y restos de proteínas que pueda contener la pectina (Christiaens et al., 2015).

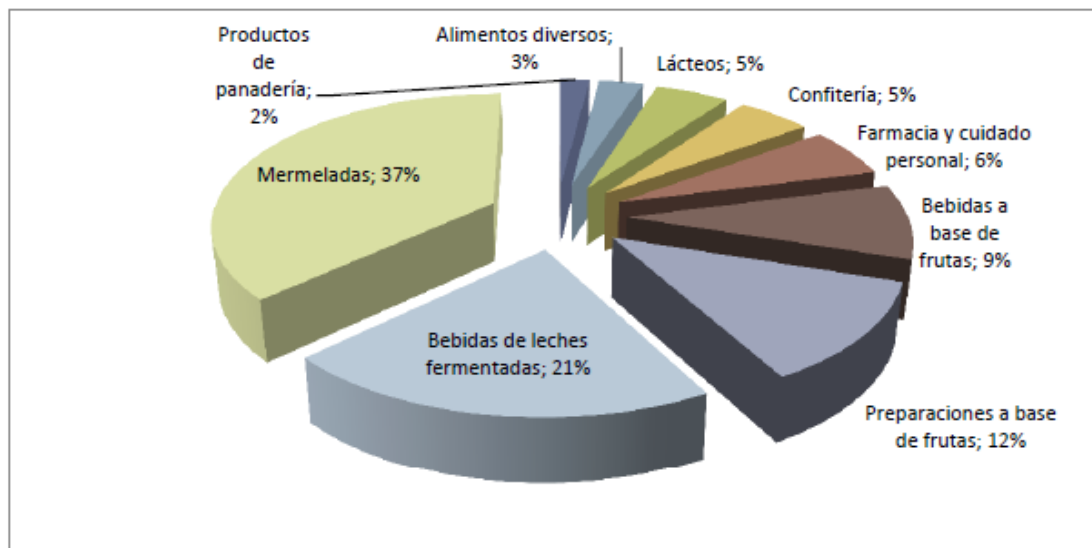


Figura 57. Principales aplicaciones de pectinas.

Aunque es el sector alimentario donde las pectinas son más empleadas, los sectores médico y farmacéutico están haciendo uso de ellas.

Por otro lado, son diversos los estudios atribuyen a la pectina una función inhibidora de bacterias patógenas, provocando el aumento de las bacterias beneficiosas. Esto da lugar a efectos tanto antiinflamatorios como preventivos de cara a posibles trastornos gastrointestinales y vasculares en la salud humana (Labrador, 2016).

- **Métodos de obtención de las pectinas**

La extracción de las pectinas suele realizarse con métodos bastante similares entre ellos, los cuales se engloban bajo el nombre de procesos fisicoquímicos.

Para la extracción de las pectinas lo más común es la utilización de un ácido mineral diluido en caliente. Posteriormente, las pectinas son precipitadas con alcohol con la finalidad de recuperarlas de la mezcla con el ácido empleado en la anterior etapa.

La utilización de ácidos minerales para la realización de esta operación hace que este método no resulte beneficioso ni económicamente, debido al alto coste de estos ácidos, ni a nivel medioambiental, como consecuencia de la elevada toxicidad que presentan estos compuestos así como los subproductos que se generan a partir de la utilización de estos (Pasandide et al., 2017).



1.2.3. PIGMENTOS (CAROTENOIDES)

Los carotenoides son uno de los grupos de pigmentos más importante en la naturaleza. Es uno de los componentes más conocidos de las zanahorias por aportarles el característico color naranja. Los carotenoides se suelen encontrar en plantas superiores y en algunos animales, presentando pigmentos con colores amarillo, rojizos y anaranjados (Mancilla, Rosas, Pérez, Castrejón, & Blanco, n.d.). Aunque no se estudió en este trabajo, las zanahorias presentan un contenido en carotenoides que supera al de resto de hortalizas, con una cantidad que oscila entre 6,00 y 54,00 g/100 g (Ventrera, Guinle, & Tapia, 2013). La estructura de los carotenoides se caracteriza por un alto número de dobles enlaces conjugados y ramificaciones compuestas por grupos metilo (Carranco Jáuregui, María Elena Calvo Carrillo & Pérez-Gil Romo, 2011).

Los carotenoides se clasifican en dos grupos:

- i) *Carotenos*: Su estructura está constituida por una cadena corta de carbonos e hidrógenos. Se reconocen debido a los colores que ofrecen, siendo estos tonos rojizos y anaranjados. Dentro de este grupo destacan α -caroteno, β -caroteno y licopeno (Báez, 2007).
- ii) *Xantofilas*: Su estructura se compone de carbono e hidrógeno, acompañado de una o varias moléculas de oxígeno que pueden aparecer de diversas formas (alcohol, cetona, ésteres de alcohol, etc.) (Quintana, Oliva, Hern, & Mechetnov, 2018).

- *Aplicaciones y obtención de los carotenoides*

Los carotenoides se consideran uno de los micronutrientes más importantes para la salud. Concretamente el β -caroteno, carotenoide más abundante, es conocido por su aplicación en sectores de cosmética, industria farmacéutica, química, alimentaria, nutraceútica, etc. Generalmente, el β -caroteno suele introducirse en suplementos dietéticos.



Para la extracción de los carotenoides, se distinguen los siguientes procesos:

- Soxhlet Extracción, se fundamenta en la utilización de disolventes a la temperatura de ebullición y con bajas presiones.
- Maceración, consiste una ruptura de la pared celular facilitando así la entrada de solventes dentro de la célula alcanzando a los carotenoides, que son solubilizados en estos.
- Microondas (MAE: extracción asistida por microondas), utilización de microondas para calentar un solvente permitiendo así la extracción del componente deseado (Hiranvarachat, Devahastin, Chiewchan, & Raghavan, 2013).
- Ultrasonido (EAU: extracción asistida por ultrasonido), generación de ultrasonido en un medio líquido provocando así una cavitación acústica que conlleva la ruptura celular y facilitando así la transferencia (Dey & Rathod, 2013).
- Extracción acelerada de solventes (ASE), también conocido como extracción de líquido presurizado (PLE), aplica altas presiones de manera constante generando una mayor permeabilidad (Renato et al., 2019).
- Pulsado de extracción asistida por campo eléctrico (PEF), aplicación de repetidos pulsos cortos de alto voltaje al material, generando el aumento de la permeabilidad intracelular (Cerón-Carrillo, Palou, & López-Malo, 2010).
- Extracción mediante fluido supercrítico (SFE), se basa en el uso de CO₂ supercrítico (SCCO₂) facilitando su introducción en los poros, mejorando así los rendimientos de extracción (Mustapa, Manan, Azizi, Setianto, & Omar, 2011).
- Extracción asistida por enzimas (EAE), aplicación de enzimas para extraer los carotenoides, minimizando la utilización de disolvente. Es un método rápido y eficiente (Saini & Keum, 2018).



1.2.4. CELULOSA

La celulosa es también uno de los componentes mayoritarios de la zanahoria. Una de sus características más destacable es su solubilidad nula en agua y en disolventes orgánicos, a diferencia del resto de componentes de la zanahoria.

Atendiendo a su estructura, la celulosa se caracteriza por ser un polímero lineal formado por unidades de glucosa. Estas unidades a su vez se pueden agrupar mediante los llamados puentes de hidrógeno, no teniendo un peso molecular concreto cuando se habla de este compuesto (Sanz Tejedor, n.d.).

En este trabajo no se incidirá en el aprovechamiento de este componente.

1.2.5. AZÚCARES LIBRES: SACAROSA Y SUS MONÓMEROS, GLUCOSA Y FRUCTOSA

Se denominan bajo el nombre de azúcares aquellas sustancias naturales en la que su estructura se origina a partir de carbonos a los que se unen grupos hidroxilo. Dentro de éstos se encuentran los azúcares libres que, según la definición establecida tanto por la OMS como el SACN, se definen como la fracción de azúcares que incluyen los azúcares añadidos acompañado de los azúcares que están presentes tanto en alimentos como la miel, así como zumos de frutos, entre otros (Rodríguez Berdaguer, 2018).

En los descartes de zanahoria, los azucares libres se componen principalmente por el dímero de la sacarosa y sus respectivos monómeros, glucosa y fructosa.

Los monosacáridos son conocidos por tratarse de los hidratos de carbono más simples, así como por ser los responsables de generar en los alimentos y otros compuestos el sabor azucarado. Su estructura se compone por 5 ó 6 carbonos, denominándose como pentosas o hexosas, respectivamente. Contienen un átomo de carbono unido a un grupo carbonilo que, dependiendo si se encuentra en última posición o no, se denominan aldosas o cetosas (Ruiz Aceituno, 2015). No se degradan en un hidrato de carbono más sencillo.

La glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se caracteriza por ser el monosacárido más abundante en la naturaleza debido a su función en procesos biológicos, siendo el monosacárido más importante. Se encuentra generalmente ligado a la fructosa y sacarosa en gran parte de frutos, destacando la uva. También suele encontrarse en la estructura del almidón, celulosa y glucógeno.



La fructosa ($C_6H_{12}O_6$), se caracteriza por presentar una estructura de seis átomos de carbono, perteneciente al grupo de las cetohechosas. Aunque generalmente se encuentra formando parte de la sacarosa, se encuentra de forma individual en algunos vegetales, así como en la miel de las abejas (Castillo-Urueta, García-Gómez, & Bazúa, 2003).

La unión de estos dos monosacáridos da como resultado la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), disacárido con una configuración α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuronosido, como muestra la Fig. 7. La sacarosa se solubiliza fácilmente en agua y también resulta fácil su hidrólisis, aumentando de manera considerable la velocidad de este fenómeno cuando se hace uso de disoluciones ácidas (Gabriel & Mazín, 2008).

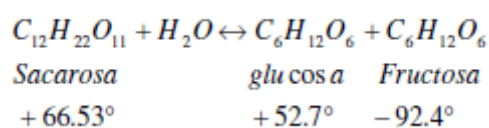


Figura 58. Reacción de hidrólisis de la sacarosa.

En el caso de los descartes de zanahoria, los azúcares libres son el componente mayoritario. De estos azúcares libres, por lo menos un 95% del total son sacarosa, fructosa y glucosa. Estos tres compuestos, junto con los terpenos, son los responsables del sabor de la zanahoria (Nora Aimaretti, Carolina Ybalo, Mercedes Escorcía, 2012).

1.2.6. COMPUESTOS DE DEGRADACIÓN

Cuando se somete la materia prima a tratamientos donde predomina altas temperaturas o condiciones ácidas, se forman sustancias no deseadas a mayores de los azúcares, hemicelulosas y pectinas. Su naturaleza y concentración depende del tipo de materia prima, condiciones de operación, utilización de catalizadores, etc (Domínguez, 2003).

Aunque son diversas las clasificaciones que se hacen de los subproductos, una de ellas los divide en tres grupos: productos de degradación obtenidos a partir de la hidrólisis de la hemicelulosas, englobados bajo el nombre de derivados del furano, los que se originan por la degradación del furano, siendo los ácidos alifáticos de bajo peso molecular, y por último aquellos obtenidos debdo a la degradación de la lignina denominados como derivados fenólicos (Sánchez Riaño, A. M.; Gutiérrez Morales, A. I.; Muñoz Hernández, J. A. y Rivera Barrero, n.d.).

En el estudio de los descartes de zanahoria, los productos de degradación que se obtienen son tanto el furfural, a partir de la degradación de pentosas como xilosa y arabinosa (Molina, 2015) y el hidroximetil furfural (HMF) generado por la degradación de hexosas como glucosa, manosa y galactosa (Neira, 2010).

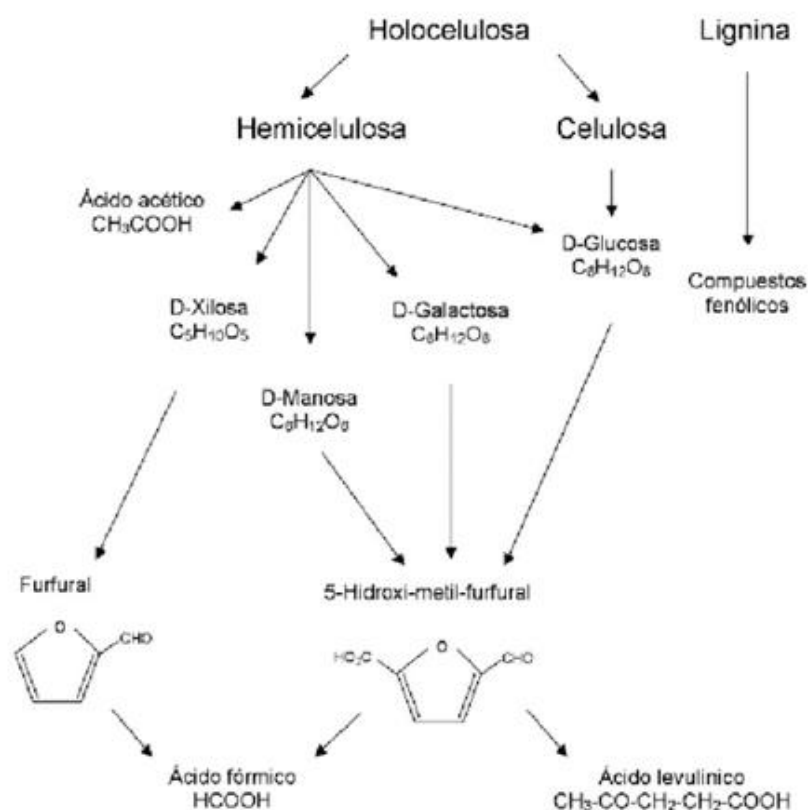


Figura 59. Productos de degradación resultantes de la hemicelulosa.

1.3. PROCESO HIDROTERMAL: HIDRÓLISIS

Como se ha comentado anteriormente, son multitud los métodos de extracción de hemicelulosas y pectinas, cada uno con sus ventajas y sus inconvenientes. La mayoría de ellos comparten la peculiaridad de hacer uso de disolventes, ya sean compuestos ácidos o básicos.



Esto genera desventajas importantes a la hora de plantear el proceso, empezando por los equipos empleados, los cuales deben ser resistentes a la corrosión, así como equipos posteriores. Una vez realizada la extracción, estos equipos u otros, deberán conseguir la máxima recuperación de disolvente empleado, debido al elevado gasto que suponen y debido a que una eliminación inadecuada provoca un gran impacto medioambiental (Sebastián, Caparrós Jiménez Baldovín, Carmona, & Velasco, 2009).

Como alternativa a estos procesos se propone la utilización de un proceso hidrotermal por autohidrólisis para recuperar compuestos con un potencial valor añadido. Esta extracción consiste en el paso de agua a través de la materia prima. El agua se calienta previamente a temperaturas generalmente superiores a los 120 °C. La alta temperatura en el agua provoca la formación de iones hidronio (H_3O^+) que actuarán sobre los componentes que formen parte de la biomasa, como hemicelulosas y pectinas, consiguiendo extraerlos de la materia prima. Esta alta temperatura de operación provoca la ruptura de los polisacáridos en fragmentos de menor peso molecular, llegando a obtenerse oligómeros. Dependiendo de la temperatura y el tiempo de residencia usados, los oligómeros extraídos pueden sufrir un proceso de hidrólisis, despolimerizándose en monómeros y, posteriormente, en productos de degradación (Cabeza, Sobrón, Yedro, & García-Serna, 2015).

Para realizarse este fraccionamiento hidrotermal suelen emplearse temperaturas entre 120 °C y 200 °C, con presiones inferiores a 10 MPa, lo que da lugar a rendimientos de extracción que suelen abarcar desde el 60% al 100% en peso. Para compuestos como la celulosa sólo se alcanzan valores de rendimiento de hasta el 60% a temperaturas máximas (Yedro et al., 2015). En el presente trabajo la celulosa no es un compuesto de interés por lo que no se operará en las condiciones en las que es posible su extracción.

El tratamiento hidrotermal presenta diversas ventajas con respecto a los métodos comúnmente usados, como puede ser la reducción de la despolimerización de oligómeros y la menor degradación de los monómeros (Gallina et al., 2018).

Otra gran ventaja es la utilización de agua como único disolvente, prescindiendo en todo momento del uso de ácidos o cualquier componente similar. Esto resulta beneficioso a nivel económico y, a mayores, se consigue una notable reducción de cara a la contaminación del medio ambiente.



1.4. ULTRAFILTRACIÓN/DIAFILTRACIÓN (UF/DF)

La filtración mediante el uso de membranas es una técnica comúnmente utilizada cuando el tratamiento de biopolímeros requiere de etapas de separación, pues presenta grandes ventajas.

La ultrafiltración se define como aquella técnica cuya finalidad es la de separar los solutos que contiene la corriente inicial mediante el uso de la presión (Muñi, Páez, Faría, Ferrer, & Ramones, 2005).

Cuando se habla de filtración, hay varios tipos dependiendo del tamaño del soluto que se quiera separar, encontrando principalmente: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

En este trabajo se ha aplicado la ultrafiltración, filtración que trata de concentrar grandes moléculas y macromoléculas comprendidas en un peso molecular entre 1000 y 200,000 Da. Para su realización, las membranas que se suelen utilizar presentan un diámetro de poro de 0,01 μm aproximadamente, así como valores de presión que se sitúan por debajo de los 1000 kPa (Sebasti, 2017).

La utilización de membranas está cobrando cada vez más importancia debido a sus ventajas, destacando la ausencia de condiciones de temperatura ni pH adversas, ya que estas se mantienen en valores suaves. Tampoco es necesario el uso de productos químicos, tan solo en la etapa de limpieza de la membrana.

Las membranas actúan de modo que de entre los compuestos que conforman la alimentación inicial, aquellos que contienen un peso molecular alto (superior al peso molecular de corte definido para la membrana) se quedan retenidos mientras que los de peso inferior atraviesan la membrana, Fig. 8. Para conseguir una filtración eficiente y una buena calidad del producto es necesario retirar un volumen de permeado suficiente (Uro, 2017).

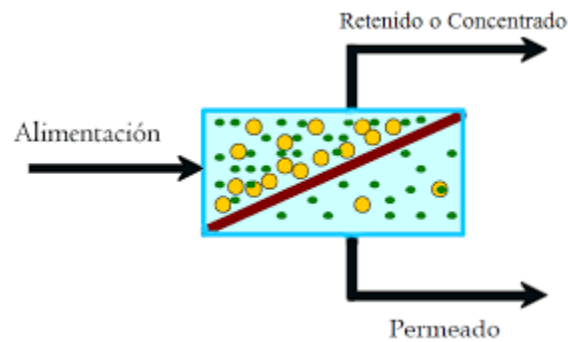


Figura 60. Esquema de filtración con membranas.

Los sistemas de filtración con membranas generalmente pueden operar tanto con flujos frontales como con flujos tangenciales respecto a la membrana, Fig. 9. La fuerza que genera la separación es la presión.

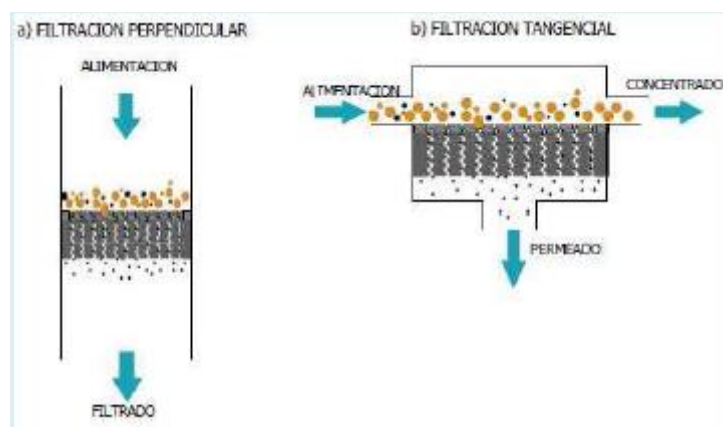


Figura 61. Tipos de filtración con membranas.

Se puede considerar a la membrana como un método efectivo para la obtención de dos corrientes diferenciadas. Según el propósito de la utilización de la membrana, el producto final será el retenido, el permeado o ambos en alguna ocasión. Mediante las membranas pueden lograrse objetivos como la separación, concentración y/o purificación (Palacio & Prádanos, 1990).



Al igual que ocurre con cualquier proceso, la ultrafiltración posee una serie de condiciones de operación que marcan su funcionamiento y que se ajustan de acuerdo con la finalidad requerida.

La concentración de la alimentación es una de estas condiciones de operación. A mayor densidad y viscosidad, la membrana tiene una mayor dificultad a la hora de separar la corriente, obstruyéndose con más facilidad la membrana y disminuyendo el flujo de permeado según transcurre la filtración. También es importante tener en cuenta el flujo de alimentación. Un elevado valor del caudal causa un mayor ensuciamiento de la membrana y en un menor periodo de tiempo.

La temperatura también es otra condición de operación que marca la ultrafiltración. Un aumento de la temperatura se ve reflejado en un aumento del flujo del permeado, debido a que una mayor temperatura provoca una mejor disolución de las moléculas que presenta la alimentación. Este aumento de la temperatura será beneficioso para la velocidad del proceso, pero un inconveniente para la membrana en sí. Una elevada temperatura puede generar daños en la membrana o, incluso si es demasiado elevada, puede llegar a producir la degradación de los productos que se quieren filtrar (Irezabal, n.d.).

Quizá la variable más importante es la presión transmembrana. Si se trabajara con un fluido ideal, es decir, sin problemas de ensuciamiento, se daría una relación totalmente lineal entre el flujo y la presión transmembrana. Un aumento de la presión transmembrana provoca un aumento del caudal del retenido (Cáceres, 2013).

En la mayoría de casos, la alimentación contiene diversidad de componentes con distintos pesos moleculares. La presencia de componentes provoca un aumento en la presión transmembrana que genera una mayor retención selectiva de partículas en la membrana. De esta manera, se da una disminución en el flujo de salida (Rivas Siota, 2014).

Con objeto de concentrar y separar alguno de los componentes de la alimentación, en la ultrafiltración el retenido se recircula continuamente hasta que un determinado volumen de permeado es retirado, Fig. 10. En estos casos el flujo de permeado que se obtiene suele ser muy pequeño comparado con la cantidad de retenido que se recircula.

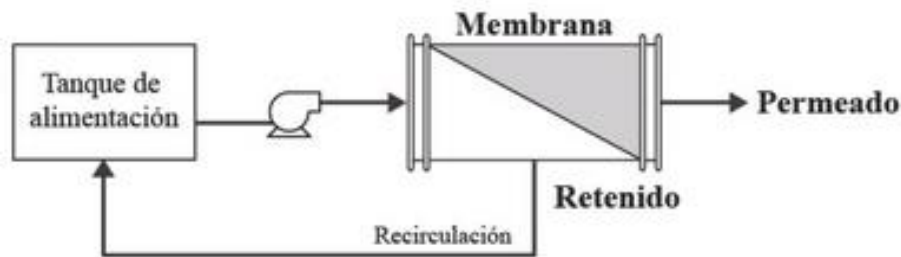


Figura 62. Proceso de filtración Bach clásico.

Mediante este proceso lo que se consigue es la separación de componente con un peso molecular menor al deseado y, por lo tanto, un aumento en la concentración del producto deseado en la alimentación, que será el retenido obtenido. A medida que la alimentación atraviesa la membrana y, va aumentando la concentración, la membrana sufre una mayor saturación por la acumulación de los componentes de mayor peso formando, en ocasiones, una torta. Ello provoca una disminución del flujo de permeado con el tiempo.

Una vez que se consigue separar y concentrar el producto, generalmente se encuentra acompañado de otros subproductos que no atraviesan la membrana debido a que los rendimientos de separación no son ideales. Por ello, se suele aplicar el método de diafiltración con objeto de hacer pasar la membrana a las sustancias que no lograron atravesarla durante la ultrafiltración.

La diafiltración consiste en la adición de agua al retenido con la finalidad de arrastrar hacia el permeado aquellos componentes de pesos moleculares inferiores, es decir, purificar el retenido. Mediante diafiltración disminuyen los efectos de ensuciamiento que se haya podido producir en la membrana durante ultrafiltración. A su vez, la diafiltración puede tener lugar de dos maneras diferentes, o bien en continuo, o bien en discontinuo (Abadiano, 2013).

Si la operación transcurre en continuo, se adiciona agua asegurando que el volumen total que se tiene en la alimentación se mantenga constante en todo momento, quedando como parámetro más importante la duración de la diafiltración.

En cambio, si se trabaja en discontinuo, como en el presente trabajo, se incorpora una cantidad conocida de agua a la alimentación, por ejemplo, un volumen igual al de la alimentación. La diafiltración se efectúa hasta que se recupera el volumen original del retenido/alimentación, no siendo el tiempo la variable que determina el fin sino la recogida del volumen deseado. El proceso puede repetirse en ciclos tantas veces como se crea necesario, dependiendo del grado de pureza que se quiera (Zapata Montoya, 2006).

Existen varios tipos de membrana, atendiendo a su configuración:

- Tipo placa-bastidor (Filtros prensa): Consiste en una configuración donde se agrupan una serie de membranas, unas al lado de otras, soportadas sobre unas placas.
- Membranas tubulares: Membranas cilíndricas, las cuales se encuentran a su vez introducidas dentro de un soporte cilíndrico (Water and Environmental Engineering Group, 2015).
- Membranas enrolladas en espiral: Su estructura se caracteriza por estar formada por dos membranas que se encuentran enrolladas en forma cilíndrica separadas entre sí por un colector de permeados (Irezabal, n.d.).
- Membranas tipo fibra hueca: Su disposición es similar a las membranas tubulares, pero estas tienen tubos de menores dimensiones. Se trata de la configuración más compacta (Quero Maroto, 2007).

Los materiales que se emplean para la fabricación de las membranas ofrecen una gran variedad, estando ligado con las características de la alimentación o condiciones de operación necesarias.

Muchas de las membranas están compuestas por acetato de celulosa. Se caracterizan por un comportamiento hidrófilo, no siendo indicadas en caso de trabajar a elevadas temperaturas y pH extremos.

En cambio, se pueden encontrar membranas de poli (m-fenileno isolfalamida/// polisulfonas) que tienen carácter hidrófobo, mostrando gran estabilidad tanto a elevadas temperaturas como a pH extremos.

También existe la posibilidad de operar con las denominadas membranas cerámicas, que se caracterizan por altos rendimientos y unas mejores características respecto a las anteriores membranas. Como consecuencia de estas mejoras su precio es bastante elevado y el grado de fragilidad es mayor (Quero Maroto, 2007).



2. OBJETIVOS



OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la viabilidad técnica de la extracción hidrotermal de descarte de zanahorias en semicontinuo utilizando ciclos de extracción, y la posterior separación, concentración y purificación mediante ultrafiltración y diafiltración en cascada.

Este trabajo tendrá diversos objetivos específicos como son los siguientes:

1. Caracterizar los compuestos que conforman la zanahoria como materia prima.
2. Obtener productos resultantes del proceso de tratamiento hidrotermal de las zanahorias, así como el estudio de las consecuencias de la variación de los factores predominantes en la extracción.
3. Extraer mediante un proceso hidrotermal con planta piloto en ciclos, permitiendo la operación en semicontinuo y consiguiendo procesar grandes cantidades de pulpa de zanahoria.
4. Estudiar la viabilidad de la secuencia de membranas usadas en cascada, así como el estudio de la concentración, separación y purificación de los productos obtenidos con la utilización de esta operación.
5. Caracterizar la composición y distribución de peso molecular de los productos líquidos.
6. Preparar los productos para posibles aplicaciones futuras.



3. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

3.1. RESIDUOS O DESCARTES DE ZANAHORIAS

Las zanahorias descartadas utilizadas para la realización de las pruebas fueron suministradas por la empresa *MUÑOZVAL S.L.*, una empresa local de zanahorias, situada en el municipio de Valdestillas (Valladolid).

La materia prima fue en todo momento almacenada por el mínimo período de tiempo en un lugar fresco, seco y con poca luminosidad para evitar así que tanto sus propiedades físicas como químicas se vieran modificadas.

3.2. PROCESO DE LICUADO

El primer proceso que se realizó con los descartes de zanahoria fue someterles a un proceso de licuado, separando la pulpa del zumo. Para ello se utilizó una licuadora (Moulinex ZU5008 Infinity Press Revolution) operando de manera continua con una potencia de 300 W. El sistema aplica cierta presión a la pulpa para maximizar la separación del zumo.

Cada 1 kg de zanahorias descartadas dio lugar a aproximadamente 530 g de pulpa. La pulpa se valorizó de forma inmediata tras su obtención para evitar degradación.

3.3. ANÁLISIS DE LA MATERIA PRIMA

El estudio de la composición de la pulpa en base seca se realizó de acuerdo con los métodos estándar utilizados en el National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Los resultados mostrados se expresan en base seca tras la determinación previa del contenido en humedad. La muestra fue sometida a una primera extracción Soxhlet, realizada con agua, determinando así el contenido de extractivos polares. Seguidamente, se realizó una extracción Soxhlet con hexano para la cuantificación de extractivos no polares.

Se utilizó el método estandarizado de Kjeldahl para la estimación del contenido en proteínas. Mediante hidrólisis ácida estandarizada se determinó el contenido en polisacáridos y lignina. Gracias a la hidrólisis se fraccionó la lignina en compuestos insolubles en ácido junto con cenizas, y en lignina soluble en ácido, acompañada por celulosa, hemicelulosa y pectina.

Los polisacáridos extraídos (celulosa, hemicelulosa y pectina) se sometieron a una segunda etapa de hidrólisis para la determinación de sus azúcares monoméricos, que fueron identificados y cuantificados por HPLC. La lignina insoluble en ácido se midió gravimétricamente y se cuantificó por espectroscopía UV-Vis. El material inorgánico presente en la pulpa de la zanahoria se determinó como cenizas estimándose por oxidación a 550 °C hasta peso constante.

3.4. DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La extracción de hemicelulosas y pectinas se realizó en una planta piloto constituida por cinco reactores que permiten trabajar con flujo continuo y, si se desea, en ciclos.



Figura 63. Planta de extracción utilizada.



La biomasa utilizada fue introducida en todos los reactores (R-1, R-2, R-3, R-4, R-5), con un volumen de unos 2 L cada uno. Para ello se emplean cartuchos donde se introduce la biomasa con la ayuda de una malla metálica interior para contener la materia prima dentro del cartucho y manipularla con facilidad. El cartucho con la materia prima es introducido en el reactor con ayuda de una barra metálica y a continuación el reactor es cerrado. Esta acción debe repetirse con cada uno de los reactores que quiera utilizarse.

A continuación, se hace circular agua con flujo constante en “by-pass” por la planta mediante la bomba principal (P-1), que se encarga de impulsar el agua desde un depósito general (D-1). Dicha agua es calentada mediante un calentador eléctrico con potencia máxima de 5 KW (H-1). Cuando alcanza la temperatura de operación, el agua comienza a circular por los reactores con los que se vaya a operar gracias a la apertura de las válvulas de tres vías situadas a la entrada de cada uno de los reactores (V-T1, V-T2, V-T3, V-T4, V-T5). A la salida de los reactores, el agua circula por dos intercambiadores de calor de tubos concéntricos (longitud total de 12 m, tubo externo de 1/4 " - tubo interno de 3/8 ") (E-1, E-2, respectivamente) que permiten recuperar parte de la energía para calentar la alimentación antes de su llegada a H-1. Un último intercambiador de calor que funciona con agua de refrigeración (E-3) asegurará que el producto no sale caliente de la planta al depósito final.

Antes de empezar a operar con la planta surgen dos posibilidades para llevarse a cabo la extracción. La primera opción consiste en llenar aquellos reactores que contienen biomasa con agua previo a la extracción. El llenado se efectúa con una segunda bomba (P-2) que toma el agua desde un depósito secundario (D-2) hacia el reactor deseado por apertura de las válvulas correspondientes (V-11, V-12, V-13, V-14, V-15). Este agua es precalentada dentro del reactor a 90 °C para que la biomasa no se encuentre fría al inicio de la extracción y el cambio en las condiciones de operación no sea tan brusco. Para el calentamiento se hace uso de las resistencias situadas en las paredes del reactor (R-1, R-2, R-3, R-4, R-5), que seguirán funcionando durante toda la operación. La otra opción es no introducir ni precalentar el reactor y por tanto no introducir agua desde el depósito secundario, trabajando directamente con las condiciones de operación. Ello supone un cambio más brusco tanto en la temperatura como sobre todo en la presión del sistema, que varía durante la entrada de agua a un reactor vacío.



A su vez, la planta permite trabajar con un reactor o con varios a la vez, lo que permite por ejemplo operar en ciclos. En nuestro caso se optó por una operación en ciclos, comenzando con un solo reactor e introduciendo los reactores cada cierto tiempo, llegando a un máximo de tres reactores operando en serie y al mismo tiempo. Pasado un tiempo determinado, el reactor se desactiva cerrando su entrada y su salida, y se introduce un nuevo reactor cargada de biomasa fresca en la secuencia, operando con un máximo de tres reactores simultáneamente.

Cabe mencionar que todo reactor que tenga la válvula de tres vías abierta de manera que permita el paso a través de él, será imprescindible que su válvula de salida (V-01, V-02, V-03, V-04, V-05) también se encuentre abierta, permitiendo el paso a través del reactor sin que se acumule el agua alimentado dentro de él.

Durante todo este proceso, se tiene la posibilidad tomar muestras a la salida de cada reactor y en los tiempos que se desee. Para ello se utilizan los puntos de muestra compuestos cada uno por una válvula (V-D1, V-D2, V-D3, V-D4, V-D5,) y un pequeño intercambiador de calor (E-4, E-5, E-6, E-7, E-8) para evitar que las muestras salgan con temperatura elevada.

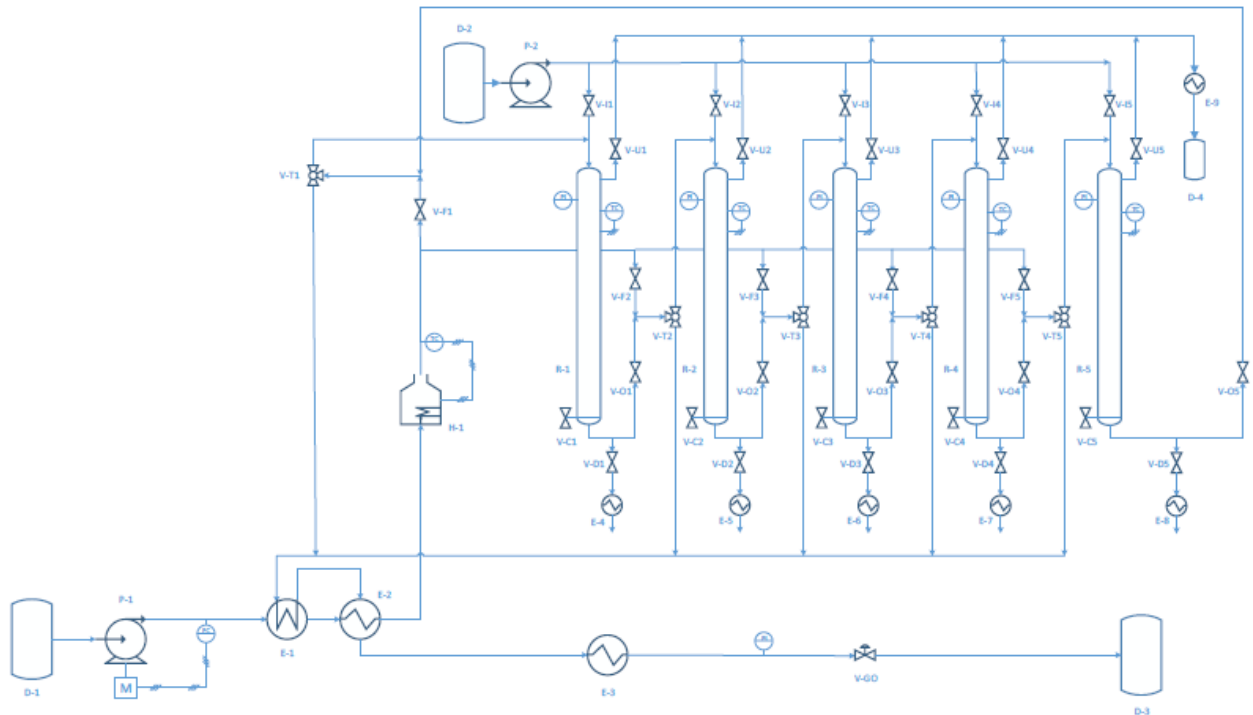


Figura 64. Esquema planta extracción hidrotermal.

Los experimentos se desarrollaron a las temperaturas de 140 °C y 180 °C. Este valor es una media de los valores de temperatura ya que en los procesos a gran escala y con cambio de reactores, la estabilidad de las condiciones de operación se ve afectada, oscilando el valor de las variables durante la operación.

El caudal de agua osciló en torno a un valor de 10 L/h. Las presiones fueron escogidas con la finalidad de mantener en todo momento el agua en estado líquido (10-15 barg).

Se realizó una prueba de presión con agua fría antes de cada experimento, para verificar la estanqueidad de la planta.

3.5. MEMBRANAS

Durante el proceso de extracción para ambas temperaturas el hidrolizado extraído fue recogiendo en tres garrafas según transcurría la operación. Para la posterior etapa de UF/DF, se seleccionó tanto en 140 °C como en 180 °C la segunda garrafa de las tres recogidas, pues se corresponde con la etapa intermedia de la operación en ciclos (no incluye ni el arranque ni la parada) y por ello se considera más representativa. Además, es la garrafa con mayor concentración de las tres.

Se optó por configuraciones de membrana muy similares en ambas temperaturas, con alguna diferencia que se comentará posteriormente. Las figuras 13 y 14 muestran la configuración adoptada. En ambos casos, el producto obtenido de la extracción se pasó a través de un tamiz de 50 μm para realizar una prefiltración, eliminando aquellas pequeñas partículas no deseadas para el estudio, obteniéndose entonces la alimentación de las membranas (FEED-140 °C y FEED-180 °C).

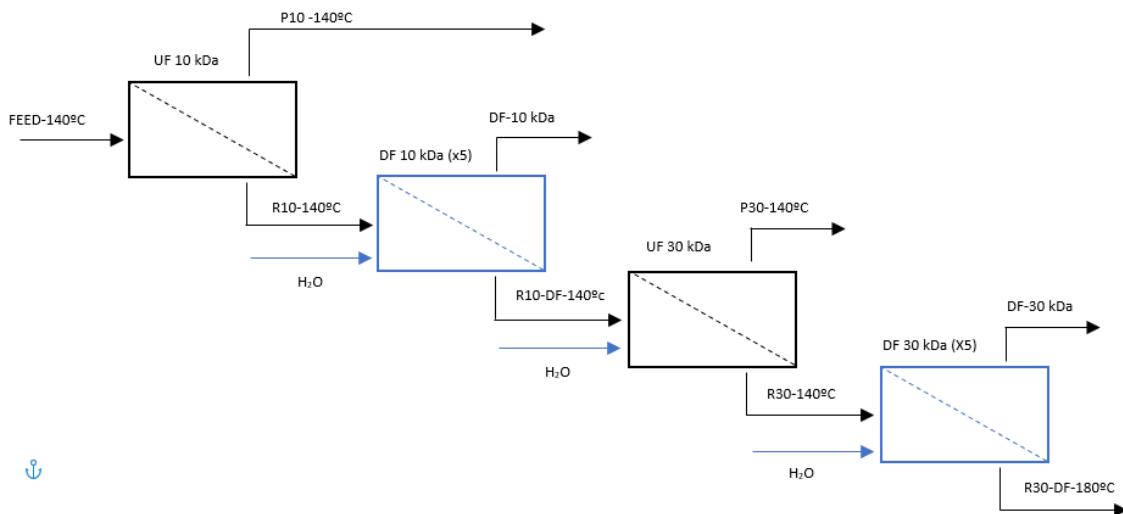


Figura 65. Secuencia de UF/DF con hidrolizado de 140 °C.



Tras la ultrafiltración, es necesario mejorar la separación y purificar el producto obtenido, es decir, asegurar la correcta eliminación y separación de los compuestos que deberían haber atravesado la membrana, pero no lo hicieron. Para ello, los retenidos son sometidos a varios ciclos de diafiltración en discontinuo, añadiéndose un volumen conocido de agua que será recogido en el permeado. Este proceso fue repetido cinco veces, pues el volumen de la alimentación se redujo cinco veces con respecto al inicial (de un 100% a un 20%). El agua empleada para estos lavados fue agua destilada. En el caso de operar con el hidrolizado de 180 °C, el retenido de la primera membrana, 10 kDa, estaba suficientemente concentrado como para que sólo fuera sometido a diafiltración en la membrana de 30 kDa para su separación y purificación. En consecuencia, la concentración tuvo lugar únicamente en la membrana de 10 kDa. Por otro lado, en la diafiltración con la membrana de 1 kDa del hidrolizado obtenido a 180 °C, con el fin de recuperar la máxima cantidad de hemicelulosas y pectinas, se optó por reutilizar parte de los diapermeados obtenidos en las previas membranas de 10 y 30 kDa, además de los cinco ciclos de diafiltración con agua destilada.

3.6. MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.6.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

El análisis de la composición de las muestras líquidas se realizó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). La columna SUGAR SH-1011 Shodex se utilizó para la identificación y cuantificación de azúcares, aldehídos, ácidos y productos de degradación a una temperatura de 50.0 °C. La fase móvil fue ácido sulfúrico (0.01 N) en agua Milli-Q con un flujo de 0.8 ml/min. Los productos de degradación (5-HMF y furfural) se determinaron con un detector de absorbancia dual λ de Waters 2487 (210 nm y 254 nm). Los azúcares, aldehídos y ácidos se identificaron con un detector Waters IR 2414.

Posteriormente se determinó la cantidad de polisacáridos. Para ello, las muestras se sometieron a una etapa estandarizada de post-hidrólisis rompiendo los polisacáridos y oligómeros en monómeros. Se realizó mediante la mezcla de 0,8 ml de ácido sulfúrico (72%) y 15 ml de agua Milli-Q con 5 ml de muestra líquida. La solución se autoclavó durante 1 h a temperatura de 121 °C.

Una vez realizada la hidrólisis, las muestras se neutralizaron con CaCO_3 y se filtraron (tamaño de poro 0,22 μm , diámetro 25 mm, Nylon; FILTER-LAB) antes del análisis por HPLC.



Los estándares empleados para el análisis fueron: celobiosa (98%), ácido glucurónico (98%), ácido galacturónico (97%), glucosa (99%), manosa (99%), xilosa (99%), galactosa (99%), fructosa (99%), arabinosa (99%), gliceraldehído (90%), glicolaldehído (99%), ácido láctico (85%), ácido fórmico (98%), ácido acético (98%), ácido levulínico (98%), ácido acrílico (99%), 5-hidroximetilfurfural (99%) y furfural (99%), todos ellos de Sigma-Aldrich. La concentración de hemicelulosas y pectinas se calculó utilizando correcciones anhidras de 0,9 y 0,88 para las hexosas y pentosas, respectivamente.

3.6.2. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR

El análisis se llevó a cabo mediante cromatografía de exclusión por tamaño (HPLC-SEC) utilizando una columna GPC (SB-803 HQ; Shodex), protegida por una columna protectora (SB-G; Shodex). La temperatura se mantuvo a 35 °C con un caudal de fase móvil de 0.5 ml/min (NaNO₃ 0.1 M + NaN₃ 0.02% en agua Milli-Q).

El peso molecular de las hemicelulosas y pectinas se determinó utilizando un detector Waters IR 2414. La curva de calibración se obtuvo con un conjunto de 5 estándares de pullulan (ESTÁNDAR P-82; Shodex) disueltos en agua Milli-Q, con un rango de 6.1 a 113 kDa de peso molecular medio.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La caracterización química de la pulpa de zanahorias descartadas permitió determinar su composición, destacando un contenido en humedad del $87,43 \pm 1,52$ wt%. La Tabla 1 muestra al resto de componentes presentes en base seca.

Tabla 9. Caracterización química de la pulpa de las zanahorias descartadas.

Caracterización Zanahorias descartadas	
Proteínas (wt%)	$2,3 \pm 0,44$
Extractivos en agua (wt%)	$65,03 \pm 1,28$
Extractivos en hexano (wt%)	$1,22 \pm 0,79$
Celulosa (wt%)	$10,91 \pm 0,40$
Hemicelulosas (wt%)	$8,58 \pm 0,02$
Pectinas (wt%)	$5,88 \pm 0,34$
Lignina (wt%)	$7,89 \pm 0,24$

Los extractivos en agua fueron los componentes mayoritarios de la materia prima, con una composición formada por pectinas (8.01 ± 1.13 wt%), sacarosa (47.28 ± 1.71 wt%), glucosa (30.44 ± 0.78 wt%) y fructosa (14.27 ± 2.06 wt%). Por su parte, los extractivos en hexano representan un porcentaje muy pequeño, pero de importancia, pues es donde se encuentran los carotenoides.

Las hemicelulosas presentes fueron de tipo arabinogalactano, compuestas en un 68.60 ± 0.18 wt% por galactosa y en un 31.40 ± 0.18 wt% por arabinosa. La composición mayoritaria en galactosa concuerda con investigaciones previas (Ribas-Agustí, Van Buggenhout, Palmero, Hendrickx, & Van Loey, 2014).

Además de los azúcares propios del zumo (sacarosa, glucosa y fructosa) y de los azúcares propios de las hemicelulosas (galactosa y arabinosa), la hidrólisis ácida durante la caracterización dio lugar al azúcar ácido conocido como ácido galacturónico. Las pectinas presentes en las zanahorias descartadas fueron en consecuencia de tipo homogalacturano, formadas en exclusiva por unidades monoméricas de ácido galacturónico. Como muestran diversos estudios, hemicelulosas y pectinas se encuentran parcialmente ligadas en la estructura de la zanahoria, lo que da lugar a su extracción conjunta en el tratamiento hidrotermal.



Respecto a la lignina, la mayor parte fue del tipo conocido como lignina soluble en ácido (90.22 ± 1.75 wt%) frente a un menor contenido en lignina insoluble en ácido (9.78 ± 1.04 wt%).

4.2. EXTRACCIÓN HIDROTHERMAL

Se llevaron a cabo dos extracciones hidrotermales a las temperaturas de 140 y 180 °C. La presión de operación fue la necesaria para mantener el agua líquida en ambas experiencias, alrededor de 10 barg (140 °C) y 15 barg (180 °C). En la extracción a la menor temperatura, se recogieron muestras periódicas a la salida de los reactores cada 15 min, mientras que en la operación a 180 °C se hizo cada 10 min. El tiempo total de la operación fue de 150 min para la extracción a 140 °C y de 100 min para la extracción a 180 °C, lo que se adecúa a las distintas cinéticas de extracción. En ambos casos, el flujo de agua se mantuvo en 10 L/h.

4.2.1. EXTRACCIÓN DE HEMICELULOSAS, PECTINAS, AZÚCARES LIBRES Y SUBPRODUCTOS

Se estudió la composición a lo largo del tiempo del extracto final obtenido a la salida de la planta piloto. Dicho extracto circula de forma continua a través de uno, dos o de los tres reactores que componen la secuencia de operación. La Figura 15 representa la evolución en el rendimiento acumulado obtenido de cada componente (g/100 g pulpa seca).

Tanto en la extracción llevada a cabo a 140 °C como a 180 °C, el grupo mayoritario en el extracto fue el de azúcares libres, seguido por hemicelulosas (arabinogalactano), subproductos, y pectinas.

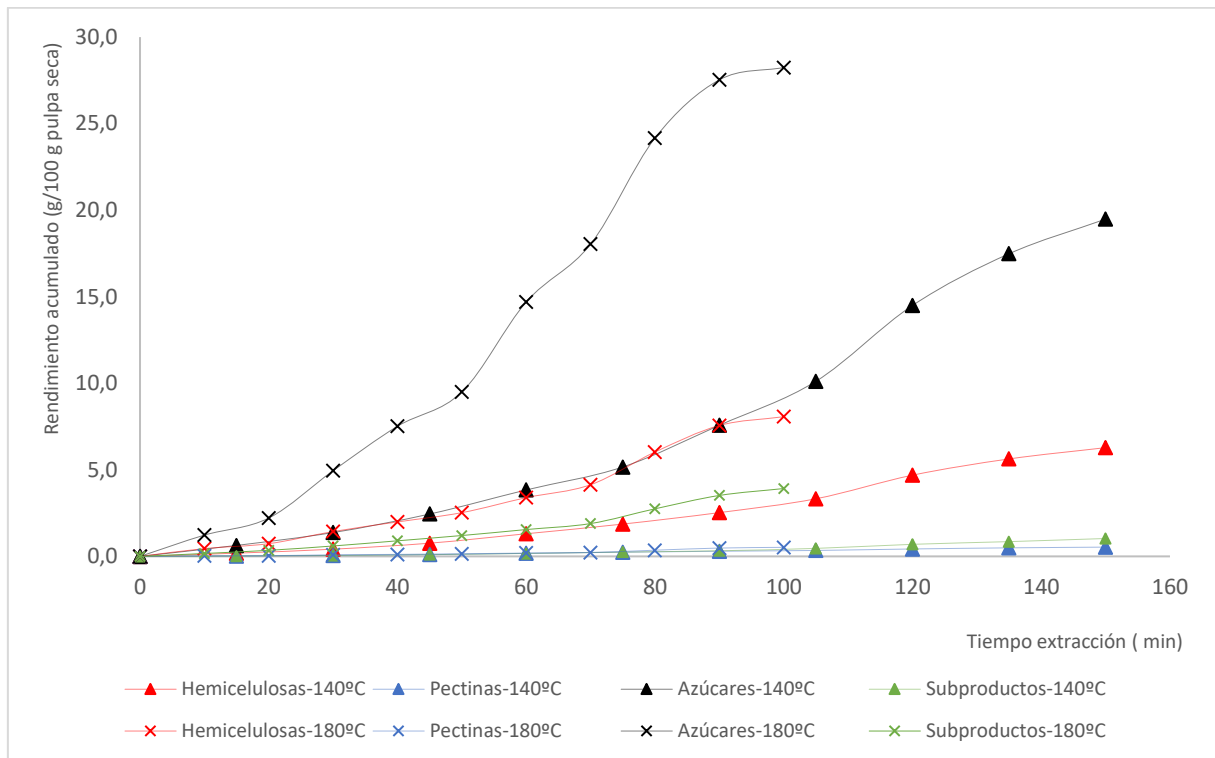


Figura 67. Productos extraídos a la salida del reactor en función del tiempo a 140 °C y 180 °C.

La recuperación de hemicelulosas de tipo arabinogalactano fue de 6.28 g/ (100 g pulpa seca) a 140 °C y de 8.07 g/ (100 g pulpa seca) a 180 °C. Los valores similares pueden atribuirse a un mayor tiempo de extracción en el caso de la menor temperatura, que permitiría obtener unas cantidades finales no demasiado distante entre sí. En cualquier caso, una mayor temperatura dio lugar a una mayor extracción. El otro biopolímero presente, **las pectinas de tipo homogalacturano, se extrajeron alcanzando 0.54 g/ (100 g pulpa seca) a 140 °C y 0.52 g/ (100 g pulpa seca)**. En ninguno de los dos casos la recuperación fue muy elevada, y los valores similares parecen mostrar que el tiempo y la temperatura de operación dieron lugar a una extracción y degradación similar a ambas temperaturas.

Los azúcares libres alcanzaron una extracción de 19.48 g/ (100 g pulpa seca) a 140 °C y de 28.25 g/ (100 g pulpa seca) a 180 °C. La mayor extracción a la mayor temperatura se debe a una mayor cinética, que permite una extracción más rápida a 180 °C que a 140 °C, sin embargo, ambas temperaturas son suficientes para la extracción de azúcares libres.

Teniendo en cuenta esa cinética, cada reactor operó durante 45 minutos en la extracción a 140 °C y durante 30 minutos en la extracción a 180 °C. Aun con tiempos de operación diferentes, la extracción a 180 °C siguió proporcionando una mayor recuperación de azúcares libres.

La Figura 16 muestra en detalle la extracción de los azúcares libres. **La sacarosa fue el elemento mayoritario, recuperándose 8.48 g/ (100 g pulpa seca) a 140 °C y 9.90 g/ (100 g pulpa seca) a 180 °C.** Por su parte, los azúcares monoméricos fueron extraídos alcanzando 6.78 g/ (100 g pulpa seca) la glucosa y 4.20 g/ (100 g pulpa seca) la fructosa a 140 °C, frente a 10.52 g/ (100 g pulpa seca) la glucosa y 7.82 g/(100 g pulpa seca) la fructosa a 180 °C. La diferencia en la cantidad final de sacarosa obtenida no es muy significativa, siendo mucho mayor la diferencia en la recuperación de la glucosa y la fructosa. La recuperación de estos azúcares monoméricos fue mayor a la mayor temperatura debido a una extracción más rápida y a la hidrólisis de la sacarosa en sus monómeros, llegando incluso la recuperación de glucosa a superar a la de sacarosa.

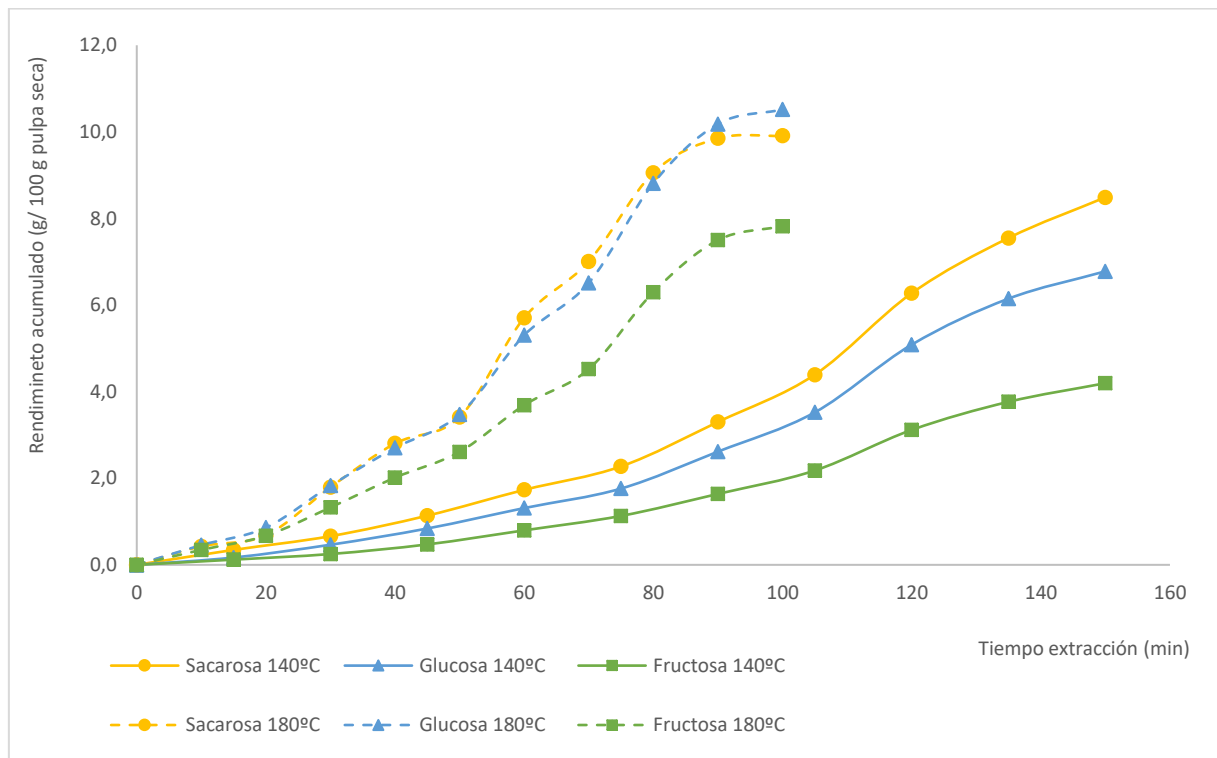


Figura 68. Evolución de la cantidad de extracción de los azúcares libres a 140 °C y 180 °C, en función del tiempo.



La degradación de los biopolímeros y de los azúcares dio lugar a la generación de subproductos, que también fueron recuperados en el extracto. Su valor total alcanzó 1.03 g/ (100 g pulpa seca) a 140 °C y 3.92 g/ (100 g pulpa seca) a 180 °C, Fig.17. Aunque su proporción respecto al total de componentes extraídos es minoritaria, es importante respecto a la proporción de biopolímeros. Ello hace necesaria su reducción en la posterior etapa con membranas de ultrafiltración. Los subproductos presentes fueron glicolaldehído, ácidos orgánicos (ácido fórmico, acético y acrílico) y compuestos de degradación (furfural y 5-HMF).

La evolución individual de cada subproducto destacó por una formación mayoritaria de glicolaldehído al operar a 180 °C. Este subproducto es de los considerados de primer grado, pues se forma de forma directa a partir de la glucosa en una única reacción. **Por otro lado, en la operación a 140 °C, el ácido fórmico pasó a ser el componente mayoritario.** Dicho subproducto es de segundo orden, pues se forma a partir de la degradación de subproductos ya formados, en concreto deriva de la degradación de 5-HMF y furfural, que a su vez provienen de la degradación de los azúcares glucosa y galactosa (azúcares C6) y de los azúcares fructosa y arabinosa (azúcares C5), respectivamente. Además de los citados, la arabinosa y el ácido acético son subproductos de primer orden que vienen directamente de la degradación de arabinogalactano. En un segundo nivel, además del ácido fórmico, se encuentra también el ácido acrílico.

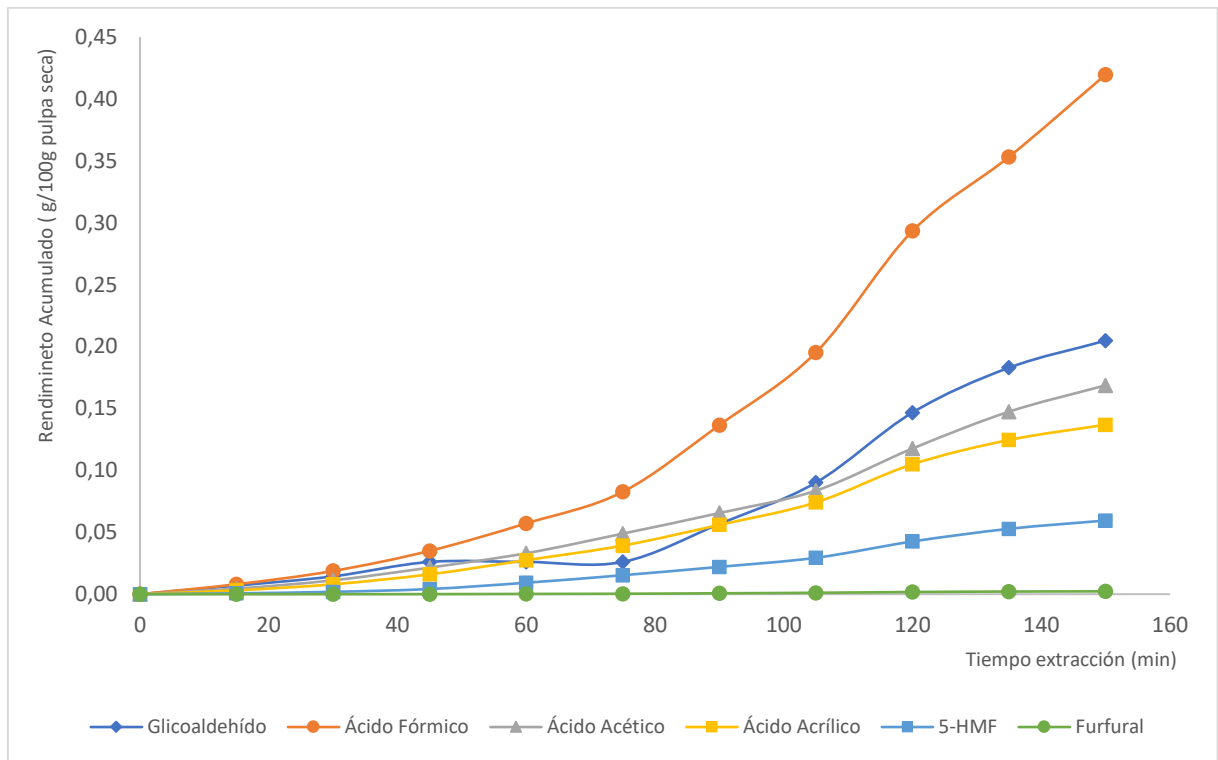


Figura 69 Subproductos extraídos a 140 °C en función del tiempo de operación.

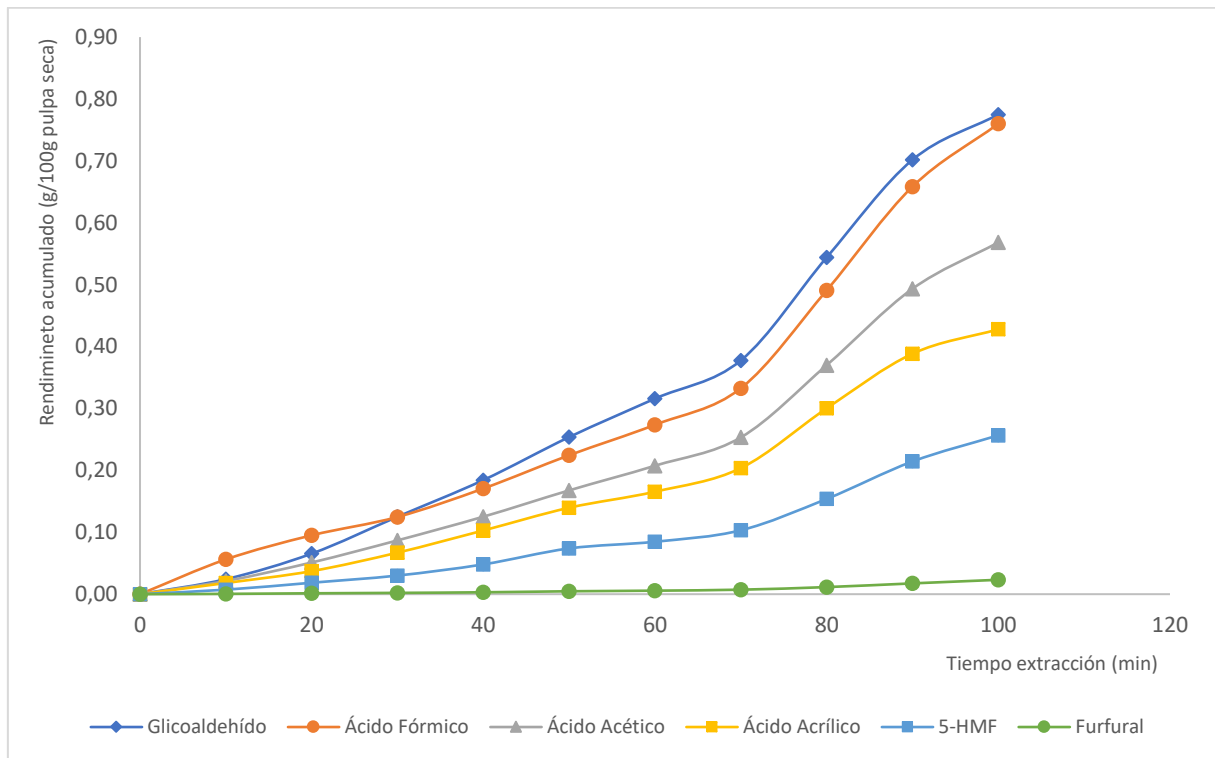


Figura 70. Subproductos extraídos a 180 °C en función del tiempo de operación.

4.2.2. RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE AZÚCARES LIBRES, HEMICELULOSAS Y PECTINAS.

Frente a los subproductos extraídos, se consideran productos de interés los azúcares libres, las hemicelulosas y las pectinas. Dado que el presente trabajo está enfocado en la recuperación de hemicelulosas y pectinas, se estudió la evolución de su rendimiento de extracción acumulado, definido como el porcentaje extraído respecto al total de ese componente en la materia prima. La Fig. 19 muestra dichos rendimientos.

En la extracción a 140 °C, las hemicelulosas alcanzaron un rendimiento de 73.18 wt% mientras que las pectinas alcanzaron un 9.09 wt%. A 180 °C, las hemicelulosas se extrajeron en un 94.01 wt% y las pectinas en un 8.88 wt%. Estos rendimientos no incluyen los fragmentos de unidades monoméricas de arabinosa que hayan podido liberarse debido a la autohidrólisis, así como otros subproductos que hayan podido formarse. Se tiene en cuenta por tanto la cantidad de producto que pudo recuperarse en el extracto sin sufrir degradación.



Dados los resultados, el rendimiento de obtención de hemicelulosas fue elevado y muy superior al de pectinas. Ello puede deberse a una degradación de pectinas por acción de las elevadas temperaturas, o a que las pectinas requieren de un tiempo mayor para extraerse, pues a 140 °C el tiempo de cada reactor fue de 45 min y a 180 °C de 30 min. A su vez, el rendimiento de las pectinas fue ligeramente superior a 140 °C que a 180 °C, lo que puede atribuirse a un mayor tiempo asignado a la extracción a 140 °C respecto al tiempo asignado a la extracción a 180 °C. Por su parte, el mayor rendimiento de extracción de hemicelulosas a 180 °C respecto a 140 °C podría asociarse a una mayor o más rápida extracción por acción de la temperatura. La diferencia en el rendimiento se produjo desde los primeros minutos de extracción y, a medida que transcurrió el tiempo, esta diferencia aumentó rápidamente.

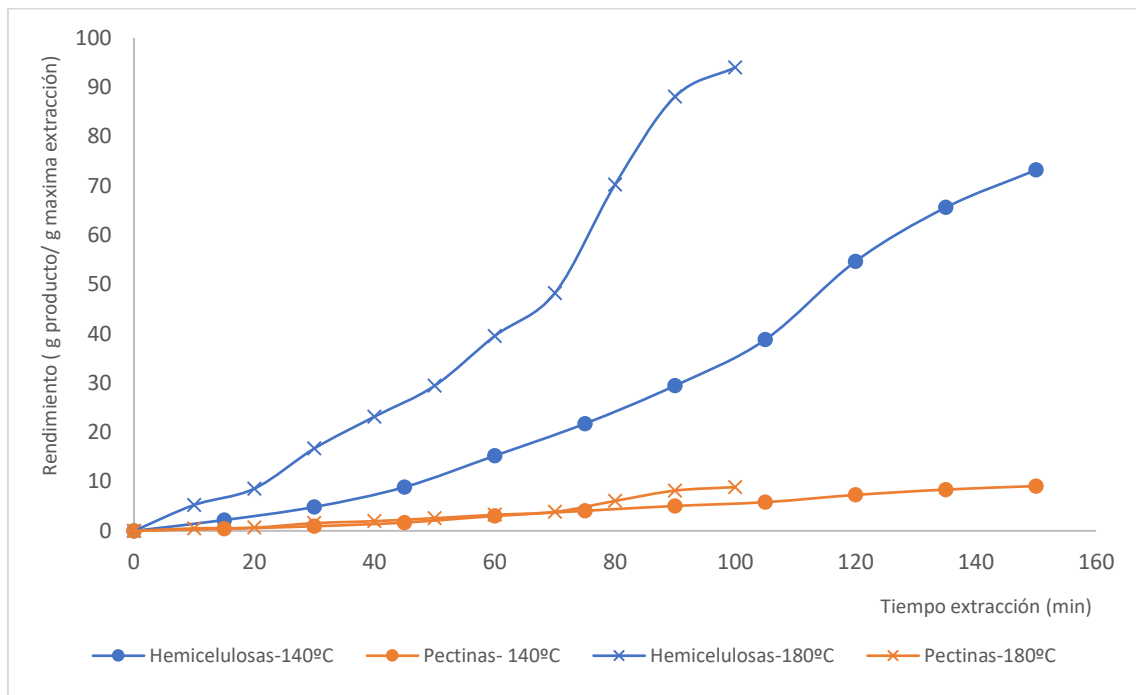


Figura 71. Rendimiento de extracción de hemicelulosas y pectinas a 140 °C y 180 °C, en función del tiempo.

La evolución temporal en el rendimiento de extracción de pectinas muestra valores casi constantes en los primeros 70 minutos de extracción a 180 °C, lo que parece indicar que los últimos minutos fueron más eficientes en la extracción.



Dichos minutos se desarrollaron en reactores sin llenar previamente de agua, cuyo efecto se explicará más adelante. Como ya se mencionó, la causa de que se obtuviera rendimiento de pectinas algo superior a 140 que a 180 °C parece ser una mayor duración del experimento, tal y como muestra la Fig. 19.

En consecuencia, un aumento en la temperatura provoca un aumento en la cantidad de hemicelulosas y pectinas que se extraen, pero este aumento será bastante menor para las pectinas debido a su menor cantidad de pectinas en la materia prima y su mayor degradación posterior.

4.2.3. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR A LA SALIDA DE LA PLANTA

Se estudió la distribución de peso molecular a la salida de la planta hidrotermal a lo largo de la extracción para ambas temperaturas. La distribución molecular se agrupó en los siguientes grupos moleculares: monómeros, dímeros, pentámeros, hexámeros, 1-5 kDa, 5-10 kDa, 10-30 kDa y > 30 kDa. Se han representado los valores obtenidos en la Fig. 20, para la temperatura de 140 °C, y la Fig. 21, para la temperatura de 180 °C. El eje de ordenadas (eje Y) representa el valor de la intensidad del reactor, siendo un resultado equivalente a la concentración, permitiendo conocer los grupos mayoritarios.

A ambas temperaturas los grupos con más presencia fueron tanto los monómeros como los dímeros. En el grupo de monómeros se ha incluido la glucosa, fructosa y arabinosa, y en el de dímeros la sacarosa. A la temperatura de 180 °C la diferencia de extracción de estos fue más acusada, llegando a duplicar el valor de los grupos moleculares que componen la muestra.

Los grupos moleculares de mayor peso modificaron su presencia en función de la temperatura. Mientras que trabajando a 140 °C se obtiene una cantidad superior de compuestos superiores a los 30 kDa (>30 kDa), cuando se eleva la temperatura este grupo disminuye dando lugar al aumento de compuestos comprendidos entre 1-5 kDa. Esto es debido a que **un aumento de la temperatura provoca la hidrólisis de los polisacáridos más pesados, dando lugar a una mayor cantidad de compuestos menores**, a mayores de la mayor facilidad para extraerse de la materia prima.



Los grupos con menor presencia en los hidrolizados son los grupos de pentámeros y dímeros, con valores muy inferiores en comparación al resto de grupos moleculares.

Los grupos moleculares presentaron un cambio en la extracción durante últimos minutos de operación. Aunque se comentará posteriormente, se atribuye a la modificación en las condiciones de extracción de los reactores. Mientras que durante la primera parte del experimento los reactores se llenaron previamente con agua precalentada, al final de la operación los últimos reactores no fueron llenados, mostrando cambios en la extracción. Este cambio destaca a partir del minuto 90 para el caso de 140 °C y del minuto 60 para 180 °C. A partir de ese tiempo de extracción, consecuencia de este cambio, la mayoría de los grupos moleculares aumentó, dando lugar al pico de mayor presencia para todos ellos.

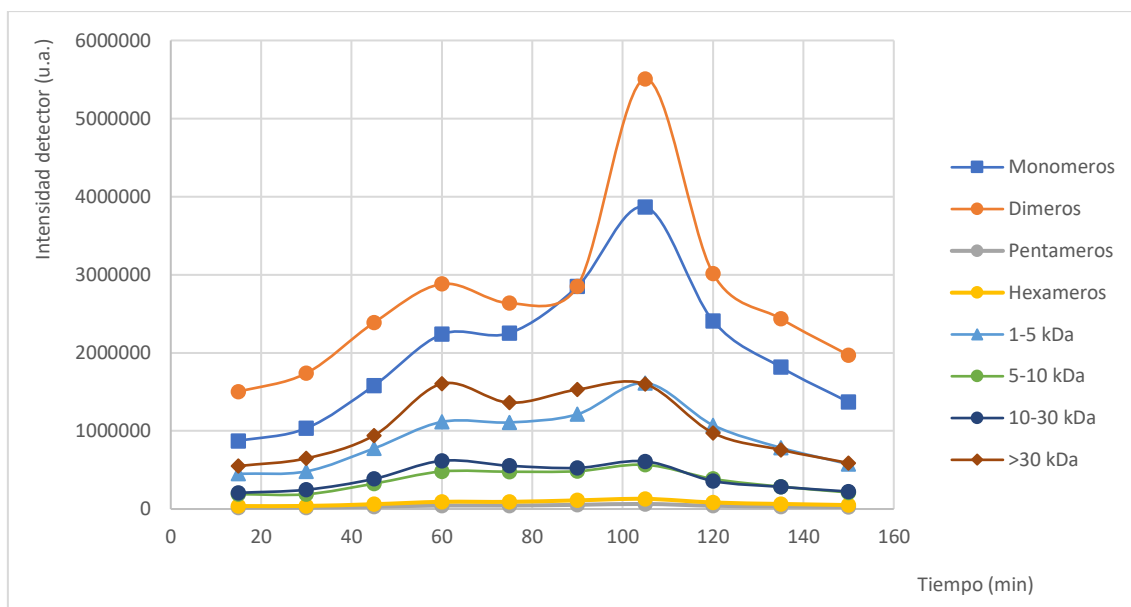


Figura 72. Presencia de grupos moleculares a la salida del reactor en función del tiempo, 140 °C.

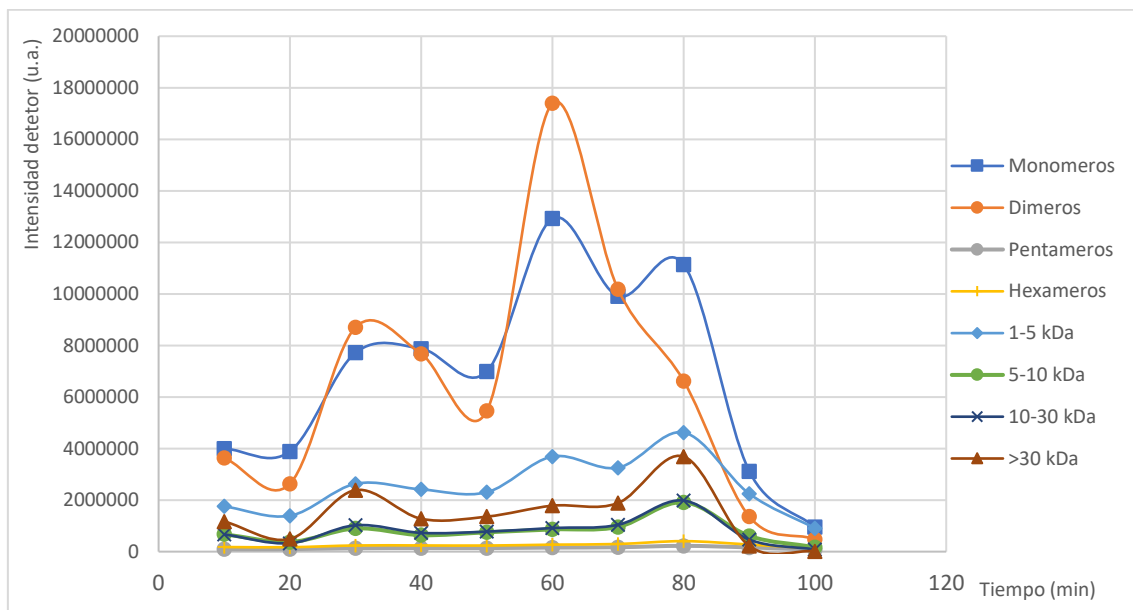


Figura 73. Presencia de grupos moleculares a la salida del reactor en función del tiempo, 180°C.

4.2.4. OPERACIÓN CON UN SOLO REACTOR

Dado el modo de extracción en ciclos, la mayor parte del tiempo se trabajó con 3 reactores simultáneamente. Sin embargo, en el arranque del experimento hubo un tiempo en que se trabajó un tiempo con un reactor, otro intervalo en el que se trabajó con dos reactores, y finalmente con tres reactores. La toma de muestras a la salida de cada reactor permitió estudiar la operación del primero de los reactores como si operara de forma individual. En la extracción a 140 °C, se tomó muestra en los minutos 15, 30 y 45 desde el inicio de la extracción. A 180 °C, se tomó muestra en los instantes 10, 20 y 30 minutos. Los resultados relativos a la presencia de cada grupo molecular se muestran en la Fig. 22, representados a su vez en porcentaje en la Fig. 23.

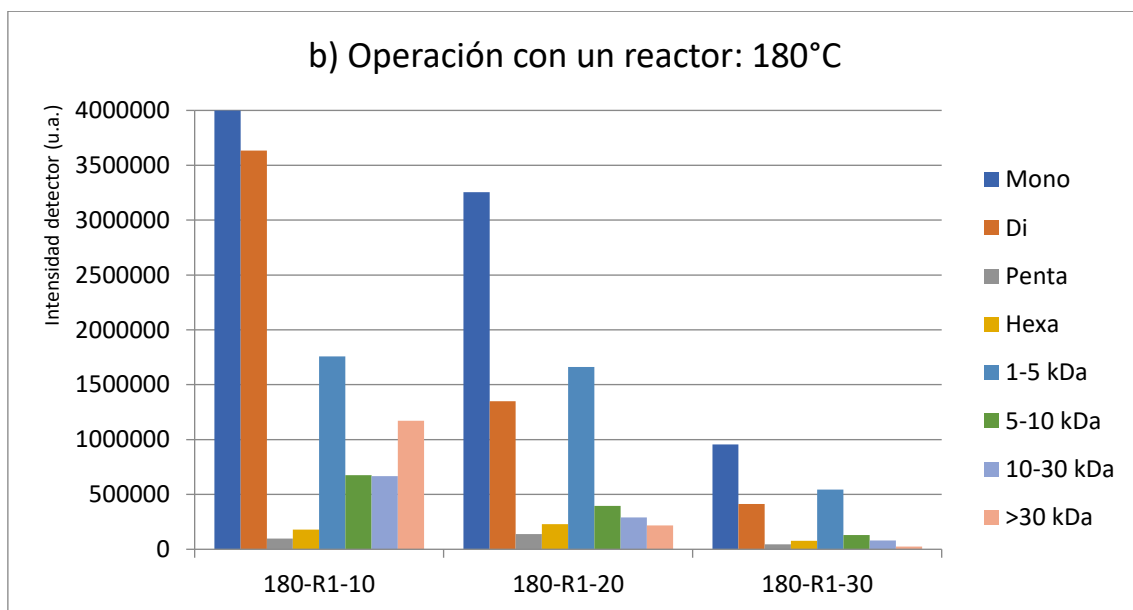
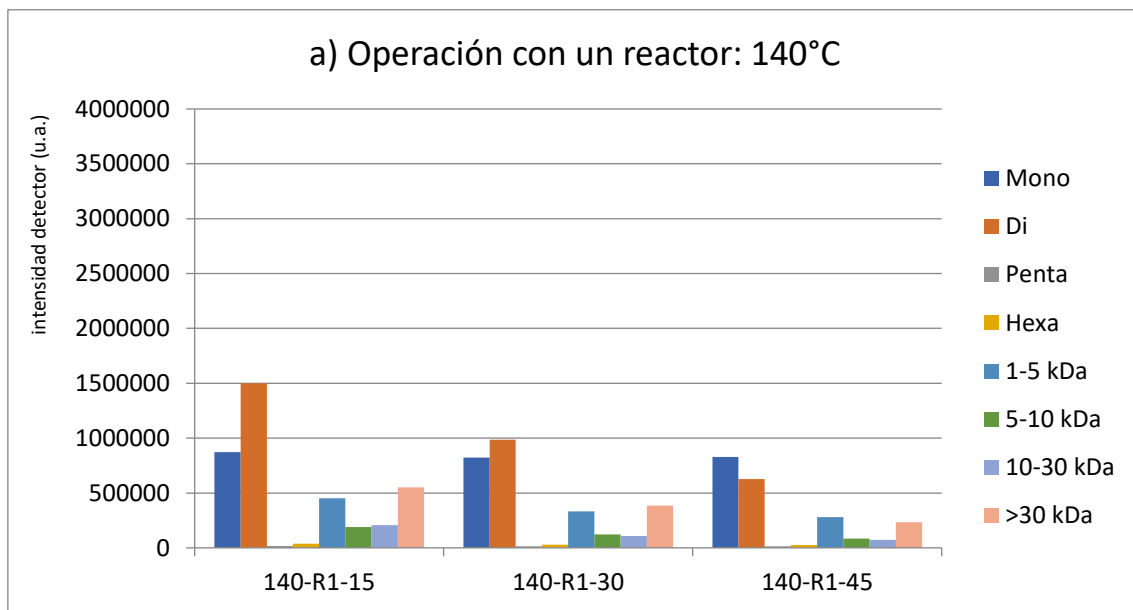


Figura 74. Evolución temporal de la concentración en un reactor: a)140 °C b)180 °C.

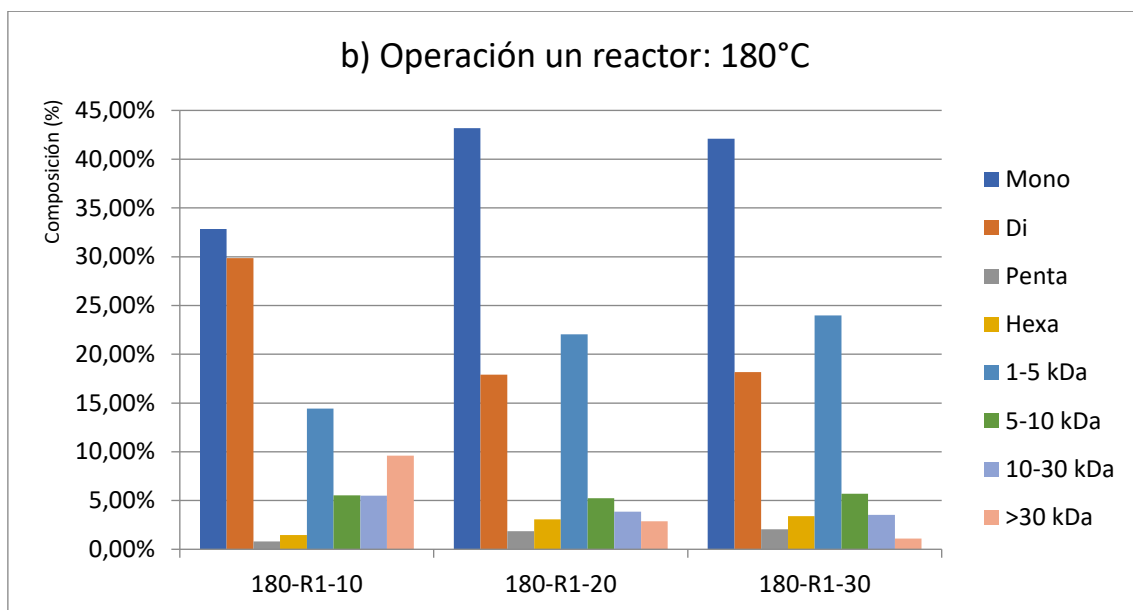
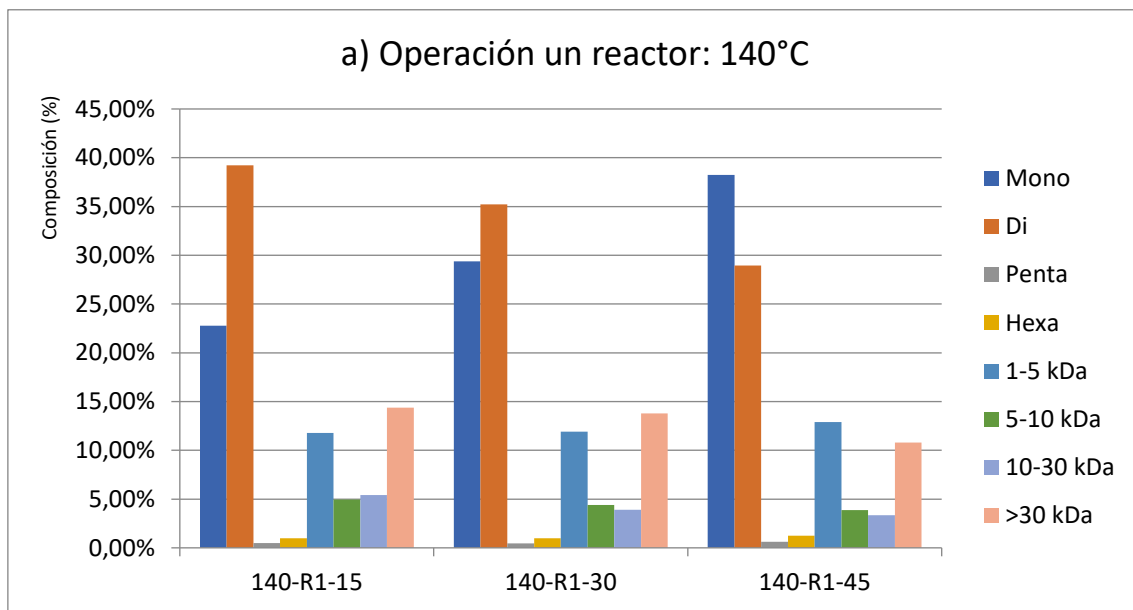


Figura 75. Evolución temporal de la composición en un reactor: a)140 °C b)180 °C.



En ambas temperaturas, la primera muestra tomada mostró los valores más elevados de todos los grupos moleculares. Esto resultó ser tras 15 minutos para el caso de operar a 140 °C, y durante los 10 primeros minutos en el caso de operar a 180 °C. La disminución en las muestras posteriores fue debido, entre otras causas, a la menor cantidad de pulpa de la zanahoria.

En cuanto a los azúcares libres, con la operación a 140 °C, la sacarosa fue el compuesto mayoritario en los primeros 15 minutos, Fig.22a. **La sacarosa, a medida que transcurre la extracción, disminuyó su porcentaje en el hidrolizado, Fig. 23a. Esto se debe a la hidrólisis a glucosa y fructosa, aunque sigue teniendo lugar una constante extracción de sacarosa de la materia prima.** Finalmente, la cantidad de sacarosa será menor con respecto a la muestra inicial.

Los monómeros, glucosa y fructosa, mostraron una extracción con valores constantes, Fig. 22a. Esto se atribuye, a mayores de la extracción continua de la materia prima, al proceso de hidrólisis de la sacarosa. Los monómeros pueden hidrolizarse a su vez, resultando los subproductos. La hidrólisis de la sacarosa durante la extracción se estudia en la Fig. 22a. En ella la cantidad de sacarosa fue disminuyendo a medida que los monómeros aumentan el porcentaje en el producto obtenido.

Cuando la operación se dio a 180 °C, la primera muestra de extracción tuvo un resultado inverso, donde la cantidad de glucosa y fructosa fue superior a la de sacarosa. De modo que **un aumento en la temperatura conlleva una mayor hidrólisis de la sacarosa a sus monómeros, glucosa y fructosa.** Según transcurre la extracción, la degradación de la sacarosa resultó casi completa.

A mayores, la cantidad de monómeros que se hidrolizan dando lugar a compuestos de degradación también será mayor que a 140 °C. Tras los primeros 20 minutos de operación la cantidad extraída de sacarosa fue muy inferior, así como la de monómeros, aunque siendo aún menor una vez transcurrido 30 minutos de operación. Este comportamiento es debido a que la extracción de azúcares de la materia prima es inferior a la velocidad de hidrólisis por parte de la sacarosa y sus monómeros Fig. 22b.

La Fig. 23b muestra el comportamiento explicado. En los primeros 20 minutos de operación el porcentaje de sacarosa disminuye, aumentando los monómeros resultantes. En los últimos minutos de operación se observa un constante porcentaje indicando que al igual que los monómeros y dímeros se degradan, la sacarosa sigue extrayéndose de la materia prima.



Los compuestos de interés, hemicelulosas y pectinas variaron su composición y comportamiento durante la extracción en función a la temperatura de operación empleada. **Para ambas temperaturas los mayores valores de hemicelulosas y pectinas se obtuvieron en los primeros minutos de operación del reactor.**

En el caso de operar a 140 °C la mayor cantidad en hemicelulosas y pectinas extraídas tiene lugar tras 15 minutos de extracción. Sobrepasado este tiempo, la cantidad de los polisacáridos de mayor peso (> 30 kDa) fue bastante menor, Fig. 22a. Esto es debido a la menor cantidad de estos en la materia prima, así como a la autohidrólisis de una parte de ellos. En cambio, la composición del hidrolizado para estos polisacáridos, Fig. 23a, se mantuvo en un valor casi constante, consecuencia de la simultánea extracción de estos de la materia prima y de la autohidrólisis a compuestos menores. Esta autohidrólisis se comprueba también con el aumento en la composición de los grupos de compuestos comprendidos entre 1-5 kDa.

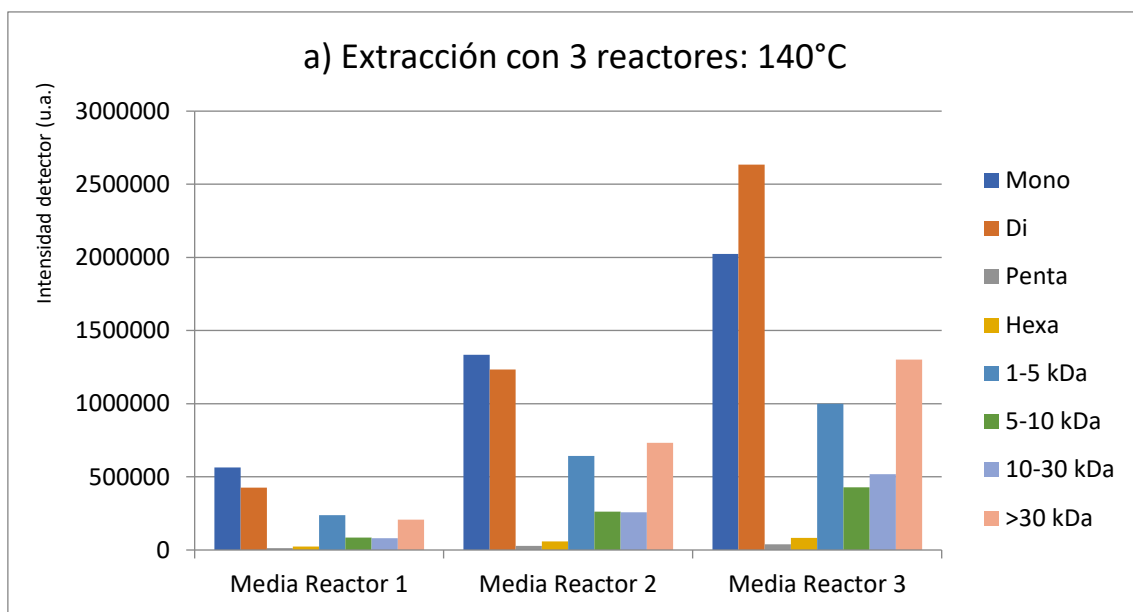
En la extracción a 180 °C, también se obtuvieron los mayores valores de biopolímeros en la primera muestra, transcurrido los 10 primeros minutos de operación. Posteriormente, la cantidad de compuestos con alto peso molecular disminuye significativamente, Fig. 22b. Esto es debido a la disminución de la materia prima y por el comienzo de la autohidrólisis de estos compuestos, que se observa tras los 20 minutos de operación. **Cuando el reactor llevaba operando 30 minutos de extracción, la presencia de polisacáridos con pesos superiores a los 30 kDa fue mínima.**

En la Fig. 23b muestra la composición de los productos. En ella se refleja la disminución de los compuestos más pesados (>30 kDa), llegando a un porcentaje del 1.10% sobre el total, como consecuencia de su degradación. Esta degradación provoca que los grupos menores (1-5kDa) aumenten en el producto obtenido, con un valor del 23.99%. Por último, los polisacáridos comprendidos entre los 5 y 30 kDa muestran una composición constante a lo largo de la extracción, en torno a un 5%. La consecuencia es, aparte de la continua extracción de la materia prima, a la degradación de compuestos de mayor peso y, simultáneamente, la degradación de ellos en compuestos menores.



4.2.5. OPERACIÓN CON TRES REACTORES EN SERIE (LLENOS PREVIAMENTE DE AGUA)

A lo largo de la operación, como ya se ha mencionado, se operó con uno, dos y tres reactores en serie, todos llenos previamente con agua precalentada a 90 °C. Se ha estudiado el efecto de operar con tres reactores en serie a través de la representación de la concentración obtenida de cada reactor para los mismos instantes de tiempo.



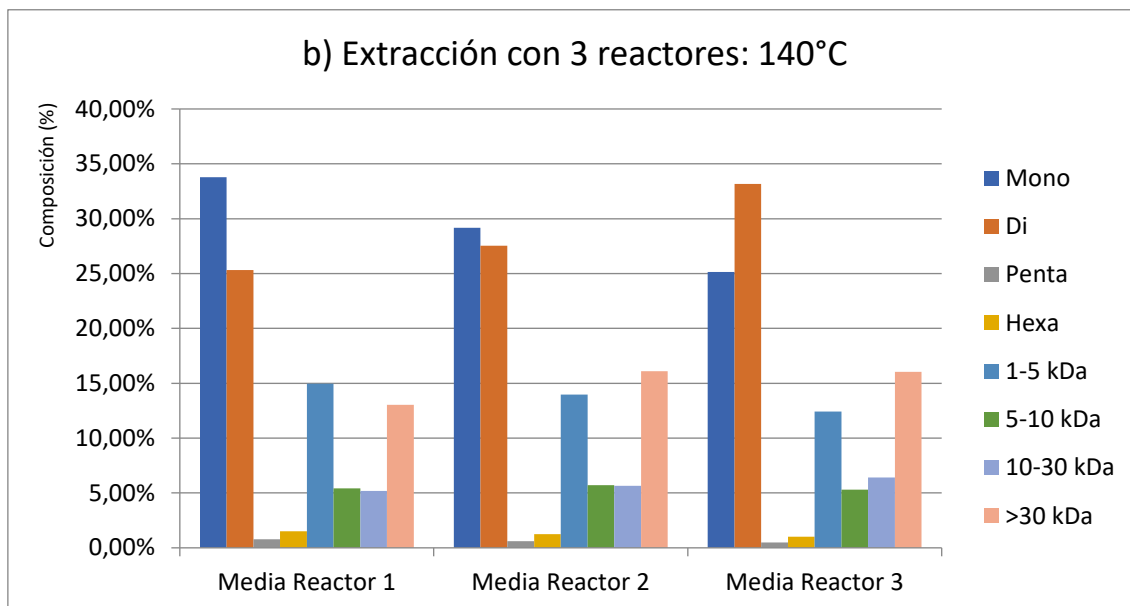


Figura 76. Concentración y composición según el número de reactores en funcionamiento a 140°C.

Trabajando a 140°C, la presencia de todos los grupos moleculares aumentó con el número de reactores, siendo la menor concentración cuando se trabaja con un solo reactor (Media Reactor 1) y siendo la máxima en el caso de estar trabajando con tres reactores en serie simultáneamente (Media Reactor 3), Fig. 24a. Los cambios más significativos se atribuyen a los grupos moleculares de monómeros y dímeros. La composición de los monómeros extraídos fue menor a medida que se aumentó el número de reactores. Esto es debido a que la formación de subproductos es mayor que la cantidad de monosacáridos que se extraen y sacarosa que se hidroliza. La mayor degradación tuvo lugar en los dos primeros reactores, pues llevan un mayor tiempo de extracción y la materia prima está más agotada.

Aunque tanto la sacarosa como la glucosa y fructosa se extraen mayores cantidades a medida que se aumenta el número de reactores, estos monómeros disminuyeron su porcentaje en el hidrolizado. Esta disminución se puede atribuir a la mayor extracción de otros compuestos, así como de su posible ruptura generando los productos de degradación.

Los arabinogalactanos y pectinas con pesos moleculares comprendidos entre los 5 y 30 kDa (grupos 5-10 kDa, 10-30 kDa y <30 kDa) mostraron una composición constante, aunque su concentración aumente con el número de reactores, Fig. 24b. Esto hace una idea de la simultánea extracción y degradación de ellos.

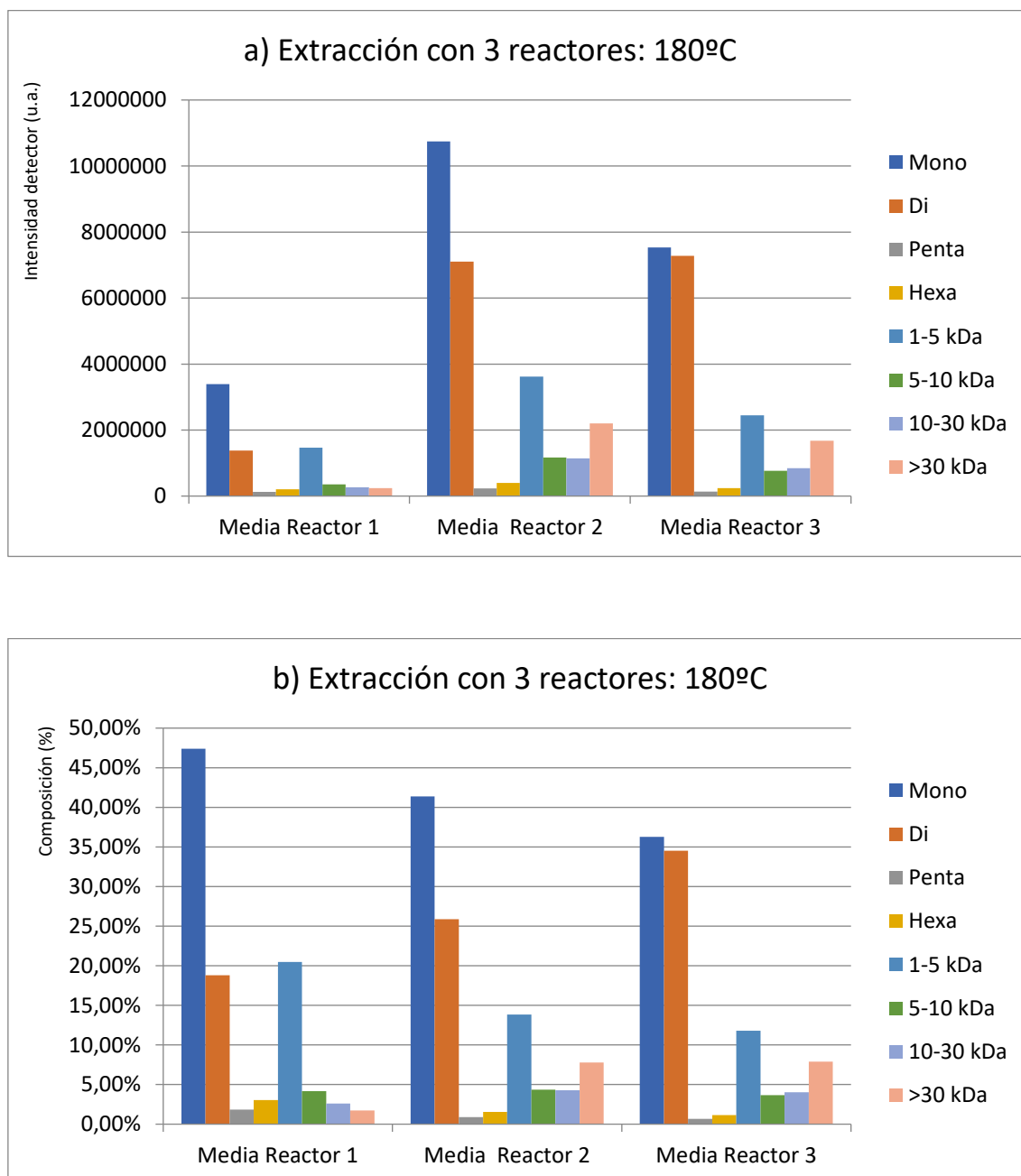


Figura 77. Concentración y composición según el número de reactores en funcionamiento a 180°C.



La operación con tres reactores a la temperatura de 180 °C se muestra en la Figura 25. **El estudio de los monómeros mostró un aumento de su concentración cuando se introdujo un segundo reactor, aunque con la incorporación del tercero provocó una disminución en estos, Fig. 25a.** Aunque se introduce materia prima fresca para la extracción, generando una mayor extracción, gran parte de los azúcares y polisacáridos que forman parte de los primeros reactores se hidrolizaron en subproductos. Esta velocidad de degradación es superior en comparación al hidrolizado a 140 °C, llegando a ser superior a la velocidad de extracción, resultando finalmente en una menor presencia. Este comportamiento se comprueba con la evolución individual temporal del reactor, en la Fig. 22b.

Al igual que ocurre con los monómeros, sucede para el caso de los polisacáridos de manera más significativa con los pesos comprendidos entre 1-5kDa, Fig. 25. Aunque sufrieron un aumento a la salida del segundo reactor, la salida del hidrolizado en el tercer reactor tendrá una presencia menor de estos. Con el estudio que se realizó anteriormente, se comprobaba incluso como cuanto mayor es el grupo molecular, menor es su presencia a medida que transcurre la extracción.

Esta diferencia de comportamientos también puede ser asociado a la diferencia de tiempos tomada en los intervalos de muestreo entre la operación a 140 °C, donde cada muestra se tomó cada 15 minutos, y la operación a 180 °C, donde cada muestra fue tomada cada 10 minutos. En esta última temperatura el tiempo de toma de muestras fue un valor próximo al tiempo de residencia del reactor, dándose la posibilidad de no dar tiempo a la salida del total del agua precalentada que se encontraba en el reactor antes de la operación. Por ello, la salida del tercer reactor realmente es una mezcla del líquido inicial precalentado y de la corriente que viene de los reactores 1 y 2.

4.2.6. OPERACIÓN CON TRES REACTORES: INFLUENCIA DEL LLENADO PREVIO CON AGUA.

El último estudio trata sobre el comportamiento del hidrolizado cuando se está operando con tres reactores en serie, y todos se encuentran llenos con agua precalentada a 90 °C (R5-1 140 °C y R5-1-180 °C), cuando uno de ellos no contiene agua precalentada sino que está vacío al inicio (R1-2 140 °C y R1-2 180 °C), y cuando son dos los reactores que se encuentran vacíos al inicio (R2-2 140 °C y R2-2 180 °C). Se muestra la presencia de cada grupo molecular en la Fig. 26 para la temperatura de 140 °C y la Fig. 27 para 180 °C.



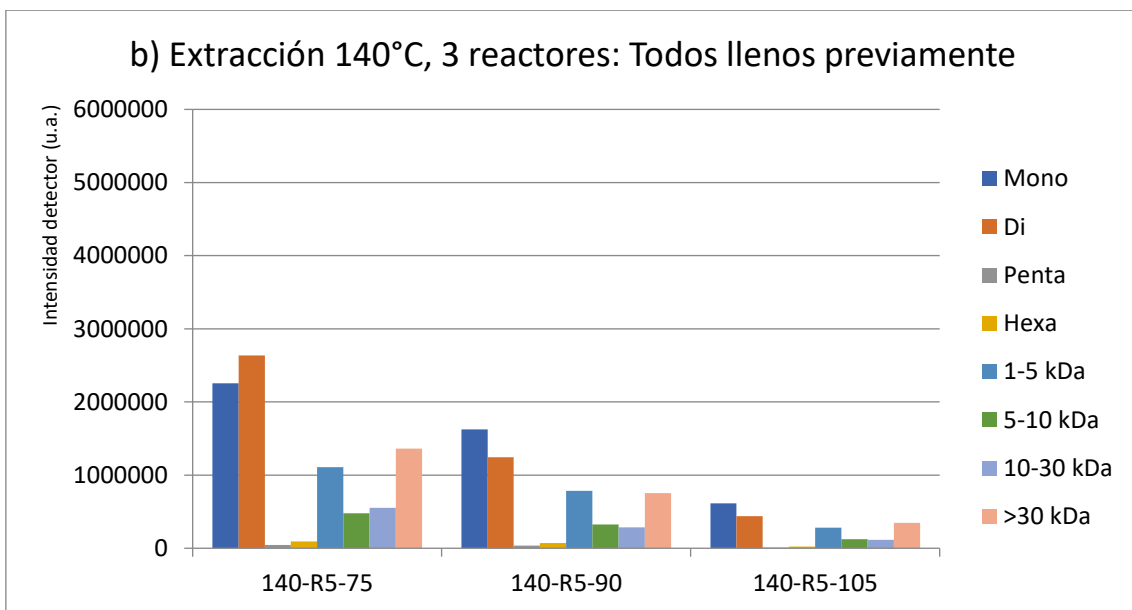
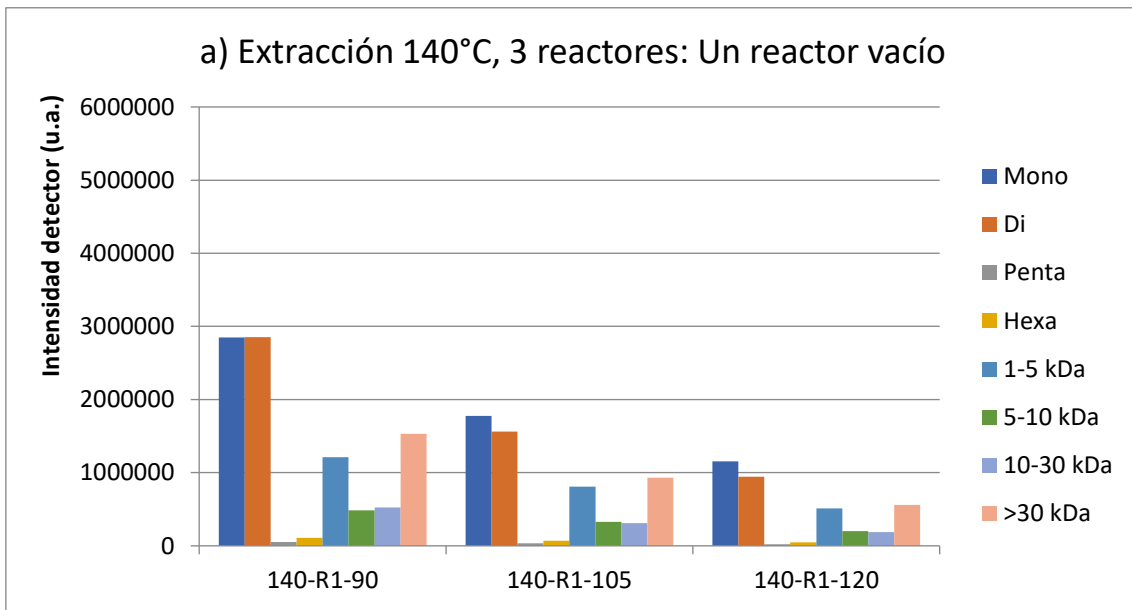
Este estudio se basa en la posibilidad de precalentar o no el reactor previamente a la extracción con la finalidad de evitar así cambios demasiado bruscos en las condiciones de operación (presión y temperatura). Esto permite comprobar si esta mejora, a la hora de trabajar con la planta, conlleva una mejora en la extracción de hemicelulosas y pectinas, a mayores del resto de compuestos que se extraen.

Trabajando a 140 °C, se han representado las diferentes situaciones en la Fig. 26. Se ha comprobado que **la incorporación de reactores sin llenar previamente con agua produce una mejora en la extracción**. Esta mayor extracción afectó tanto a los azúcares libres como a los polisacáridos con mayores pesos moleculares.

La mejora de la extracción está relacionada con la temperatura que adquiere el agua introducida en el reactor. Con un reactor lleno previamente con agua a 90 °C al introducir una corriente de agua a mayor temperatura para la extracción tiene lugar la mezcla de ambas y la disminución de la temperatura global, que será menor de 140 °C. Cuando el reactor no se precalienta con agua, el contacto de la materia prima es con el agua a 140 °C que se introduce, sin modificar su temperatura. Según lo explicado anteriormente, un aumento de la temperatura provoca una mayor extracción.

Por último, esta mejora en la extracción afecta tanto a compuestos deseados como a los no deseados como son sacarosa, glucosa y fructosa. Estos se obtienen en mayor proporción, a mayores de que el aumento de la temperatura provoca una mayor velocidad de hidrólisis de ellos.

La ausencia de agua precalentada provoca una mayor cantidad tanto de hemicelulosas y pectinas, siendo beneficioso para el estudio, como de productos no deseados (azúcares libres y productos de degradación), haciendo más importante la posterior etapa de separación y purificación. Sin embargo, de cara a la operación, se requiere de un gran cuidado en la recuperación de las condiciones de operación deseadas pues al iniciarse el llenado del reactor tiene lugar una importante bajada de presión. Esta bajada de presión podría dar lugar a la evaporación de parte del agua, lo que, en principio, a no ser que se deseara dar un tratamiento con vapor, no es deseable.



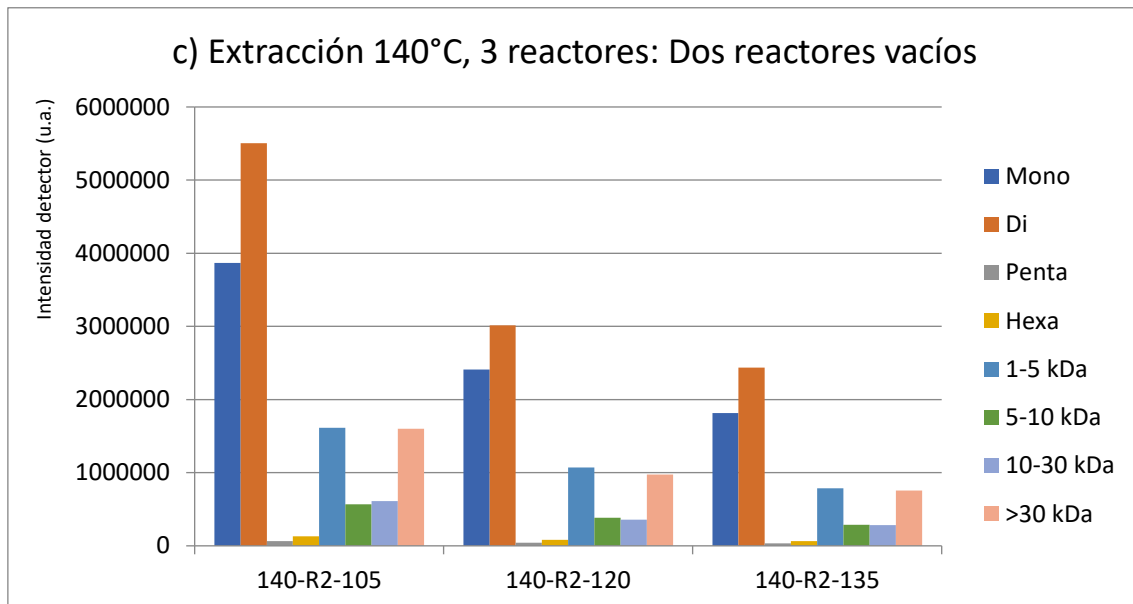
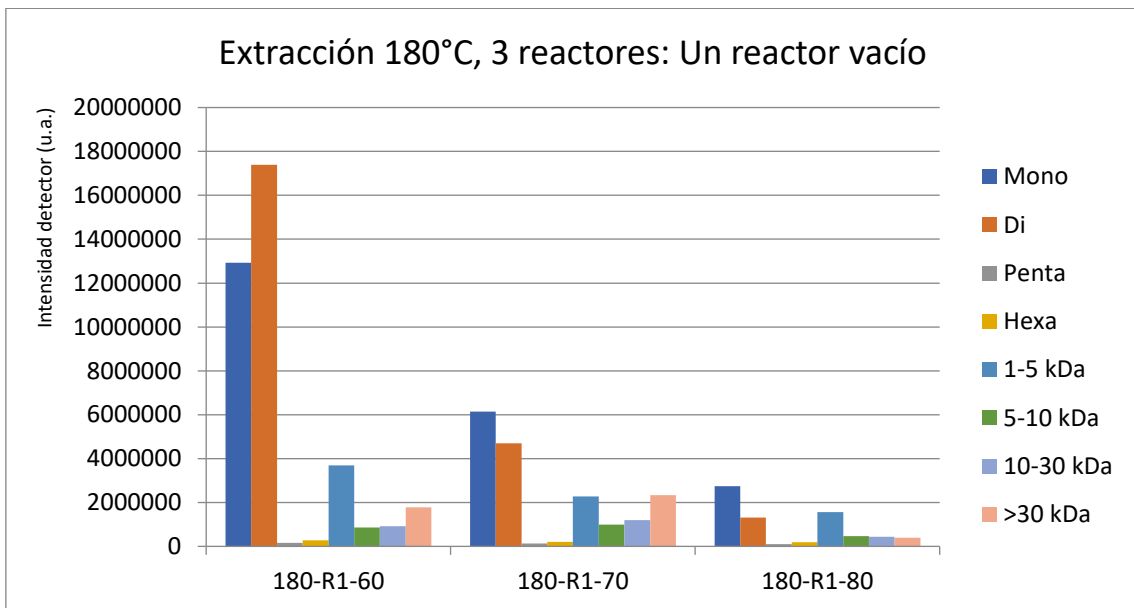
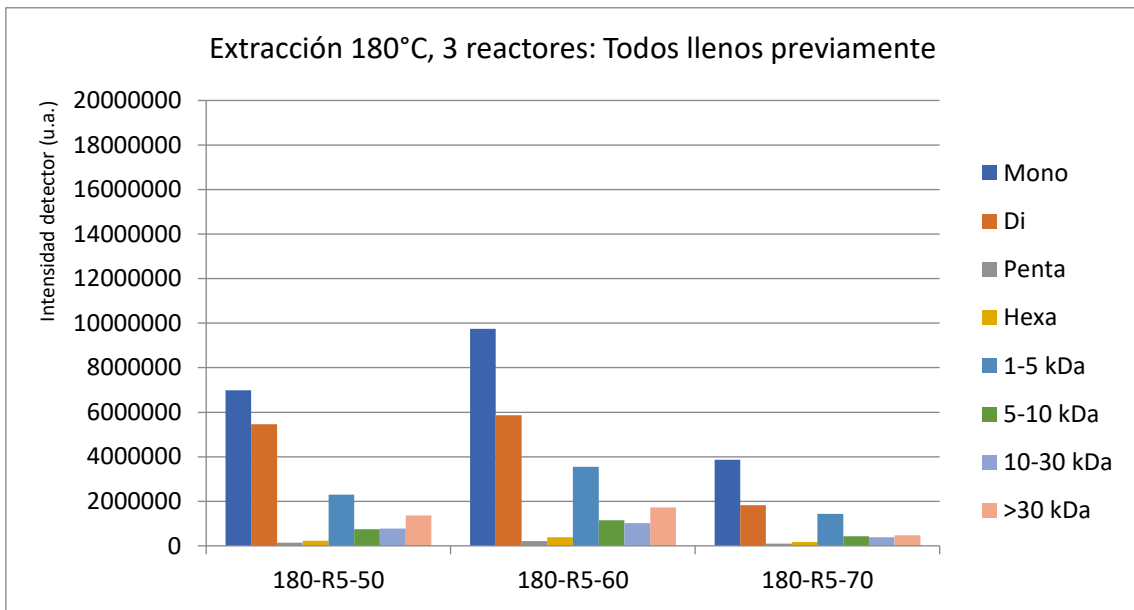


Figura 78. Extracción de compuestos en función del llenado previo de reactores a 140°C: a) Reactores llenos previamente, b) Un reactor sin llenar previamente, c) Dos reactores sin llenar previamente.

Cuando la extracción se realizó a la temperatura de 180°C se encontraron ciertas diferencias con los resultados obtenidos en la operación de 140°C. Debido a que la toma de muestras se realizó en intervalos de tiempo menores, los resultados obtenidos no reflejaron realmente el comportamiento ante la variación en los reactores.

En la Fig. 27 se muestran los reactores y situaciones citadas a la temperatura de extracción de 180°C. Como se citaba anteriormente, la toma de muestras se realizó cada 10 minutos de operación, generando la proximidad entre el tiempo entre la toma de muestra y el propio tiempo de residencia de los reactores. No obstante, se comprobó el aumento del grupo molecular comprendido en 1-5 kDa según se incorporan reactores en la extracción. En cambio, la mayor cantidad de azúcares libres se obtuvo durante la extracción con los tres reactores llenos previamente. Esto se puede atribuir, a mayores de la causa anterior, a que trabajar con temperaturas más altas, generadas cuando el agua no se mezcla con el agua previamente calentada a 90°C, genera una mayor degradación de estos.



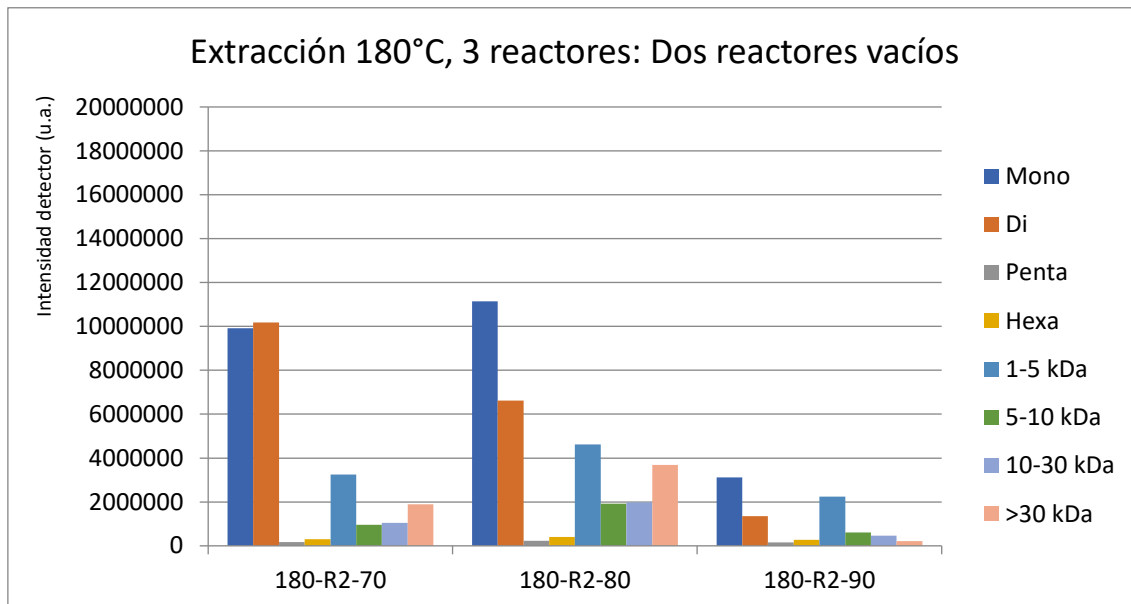


Figura 79. Extracción de compuestos en función del llenado previo de reactores a 180 °C: a) Reactores llenos previamente, b) Un reactor sin llenar previamente, c) Dos reactores sin llenar previamente.



4.3. ULTRAFILTRACIÓN/DIAFILTRACIÓN (UF/DF)

Tras el estudio realizado, los productos obtenidos se caracterizaron por una elevada cantidad de azúcares libres, subproductos generados por la degradación y un amplio rango de pesos moleculares con respecto a las hemicelulosas y pectinas extraídas, justificando así la necesidad de llevar a cabo un tratamiento con membranas de ultrafiltración. El objetivo es reducir la presencia de subproductos, concentrar, y mejorar la distribución de peso molecular.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALIMENTACIONES.

Las garrafas intermedias que se obtuvieron en la extracción se utilizaron en las etapas de ultrafiltración/diafiltración. En la tabla 2a y tabla 2b se muestra su composición, peso molecular, polidispersión, porcentaje de arabinogalactano, composición del arabinogalactano y pureza, entendida esta última como la presencia de biopolímeros en la muestra respecto al total de extractivos. En la figura 28 se ha completado esta caracterización con la representación de las curvas de distribución de peso molecular para las alimentaciones, reforzando la información facilitada en la tabla 2.

Tabla 10. Caracterización alimentaciones a 140 °C y 180 °C.

Caracterización	140°C	180°C
Arabinogalactano (mg/L)	2962,2	3745,7
Pectinas (mg/L)	446,8	447,9
Azúcares (mg/L)	12204,9	19355,8
Subproductos (mg/L)	827,1	18979,6

Caracterización	140°C	180°C
MW (kDa)	14,8	8,1
Polidispersión	19,2	18,2
AG/AG+Pectinas (%)	86,9	89,3
Galactano/Arabinosa	2,5	6,9
Pureza (%)	20,7	18,1



El peso molecular medio resultante mostró una gran diferencia entre ambas alimentaciones. **El aumento de la temperatura de extracción conllevó la disminución del peso molecular medio, pasando de 14.8 kDa en 140 °C a 8.1 kDa en 180 °C.** Una primera causa es la hidrólisis de los compuestos de mayor peso. Otra causa es el aumento en la extracción de los compuestos más pequeños. Los subproductos aumentaron su concentración de 827.1 a 18979.6 mg/L, así como los azúcares libres sufrió un aumento de 12204.9 a 19355.8 mg/L.

En cambio, tanto pectinas como arabinogalactanos, no sufrieron aumentos tan significativos en los valores de las concentraciones. Esto se puede atribuir a un aumento de la cantidad de extracción por parte de la materia prima, pero, a su vez, un aumento en la degradación de ellas. La pureza en ambas alimentaciones resultó ser muy similar, siendo 20.7% para 140 °C y 18.1% para 180 °C, tabla 2. Este dato permite confirmar lo explicado anteriormente; un aumento de la temperatura mejora la extracción tanto de los compuestos menores como de los más pesados que forman parte de la materia prima.

Por último, ambas alimentaciones tienen una polidispersión con valores casi similares, siendo 19.2 en la alimentación a 140 °C y de 18.2 para 180 °C. **Los valores de polidispersión resultaron muy elevados en ambos casos como consecuencia de la gran cantidad de compuestos con distintos pesos moleculares que se extraen.**

Las curvas de distribución de peso molecular para cada alimentación muestran los puntos que se han comentado anteriormente. Se observa que la mayor diferencia entre ambas alimentaciones fue únicamente en los compuestos menores de 5 kDa, a mayores de un pequeño grupo de compuestos con pesos moleculares comprendidos entre 1-10 kDa. Los picos obtenidos fueron los asociados tanto a monómeros como dímeros, Fig. 28.

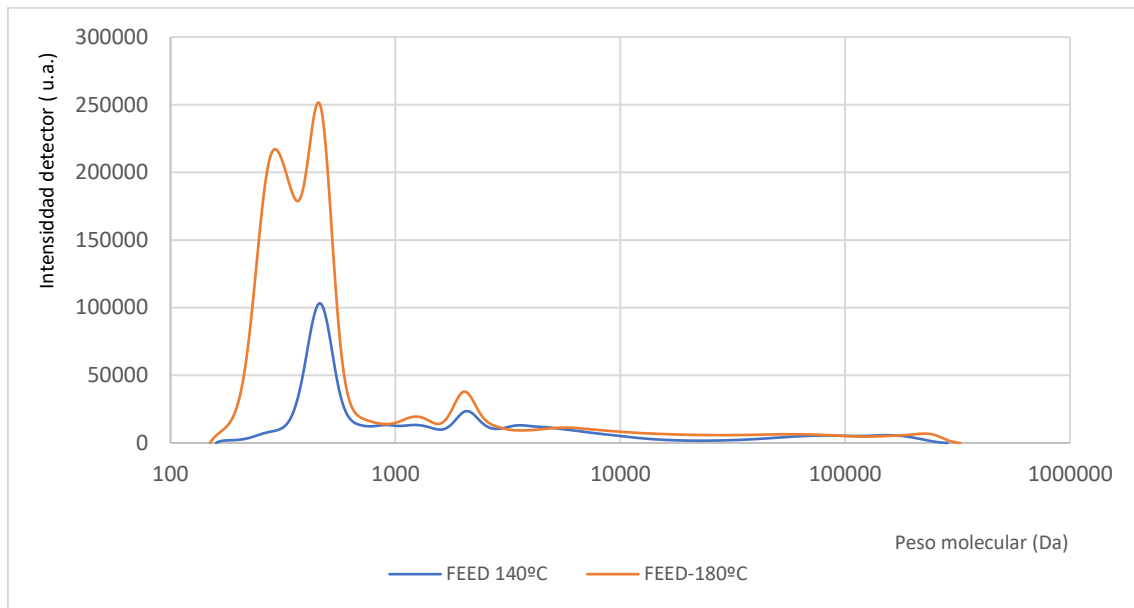


Figura 80. Curvas de distribución de la alimentación a 140 °C y 180 °C.

4.3.2. FACTOR DE CONCENTRACIÓN OBTENIDO EN LA UF/DF

Uno de los objetivos buscados con el uso de la ultrafiltración/diafiltración es concentrar hemicelulosas y pectinas que se extraen de la pulpa de las zanahorias descartadas.

En las figuras 29 y 30 se representa el grado de concentración alcanzado a través de los factores de concentración. Estos factores muestran el ratio entre la concentración con los productos con respecto a la concentración que había en la alimentación para cada grupo molecular.

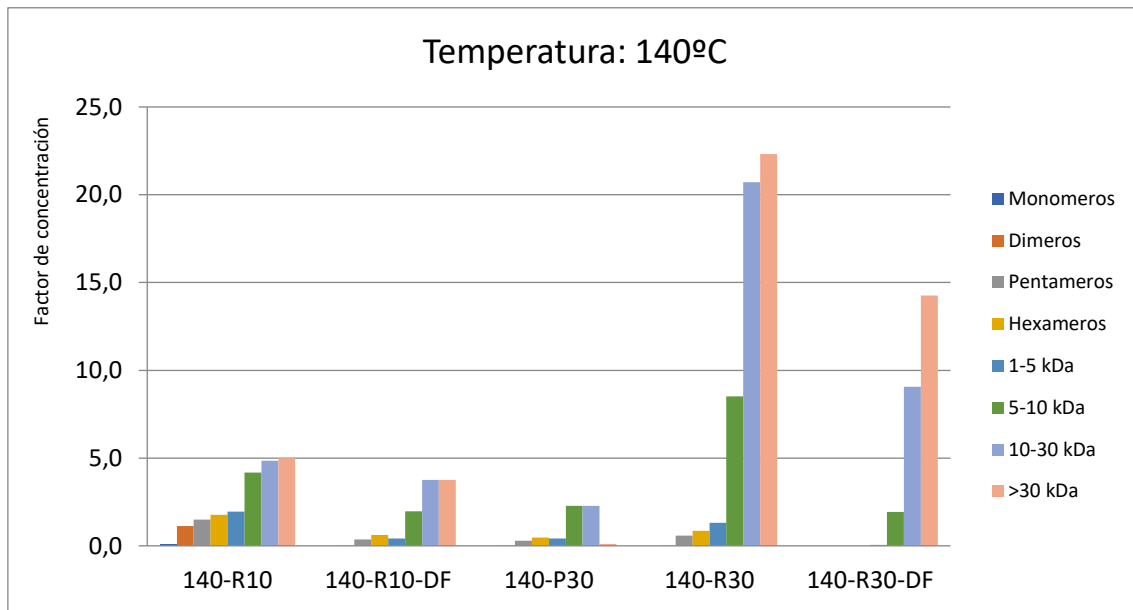


Figura 81. Factor de concentración para los productos resultantes de la UF/DF a 140 °C.

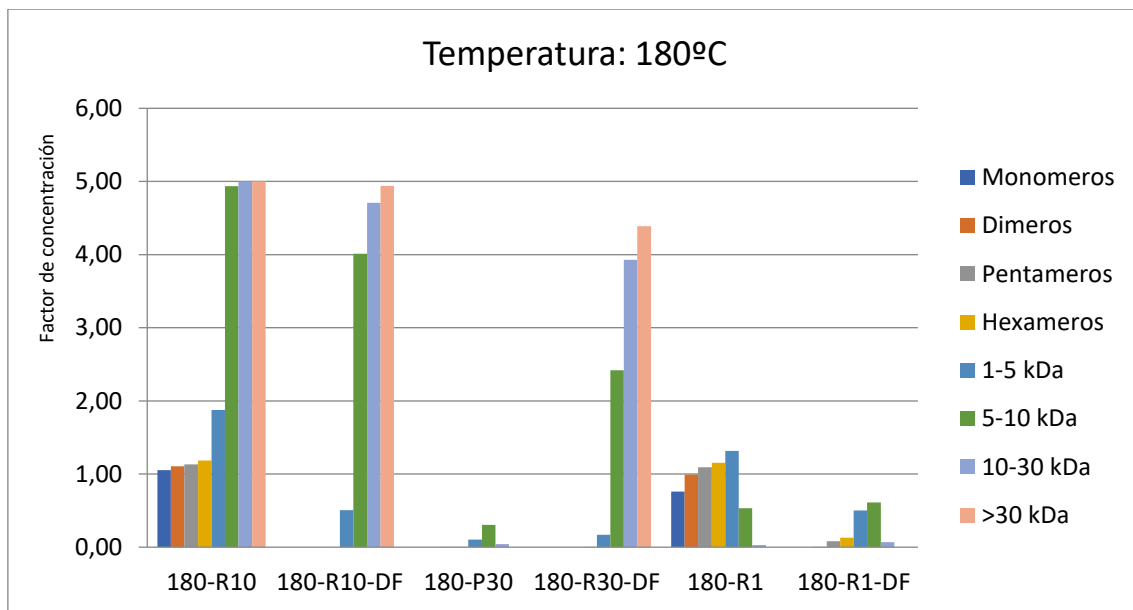


Figura 82. Factor de concentración para los productos resultantes de la UF/DF a 180 °C.



Con la membrana de 10 kDa se consiguió retener la mayoría de los compuestos mayores de 10 kDa. No obstante, se arrastraron compuestos menores viéndose reducido su factor de concentración en las diafiltraciones. El permeado resultante de la membrana de 10 kDa, para el hidrolizado a 180 °C, se introdujo en una membrana de 1 kDa, recuperando así posibles arabinogalactanos y pectinas. Con la membrana de 30 kDa resultó un retenido caracterizado por los compuestos con pesos mayores de 30 kDa, seguido de una presencia de polisacáridos comprendidos entre los 10 y 30 kDa. El permeado que se obtiene está formado por compuestos comprendidos entre 5 y 30 kDa (grupos moleculares 5-10 kDa y 10-30 kDa).

La ultrafiltración con el hidrolizado a 140 °C permitió un factor de concentración de 5 y 4.9 en la membrana de 10 kDa, para los polisacáridos mayores de 30 kDa y los comprendidos entre 10-30 kDa, respectivamente. Para la membrana de 30 kDa los mayores valores fueron 22.3 y 20.7, para los grupos moleculares mayores de 30 kDa y para los comprendidos entre 10-30 kDa, respectivamente.

En el caso de la ultrafiltración a 180 °C, para la membrana de 10 kDa se consiguen los mayores valores para los compuestos mayores de 5 kDa, con valores de 4.94, 5 y 5 siendo los grupos 5-10 kDa, 10-30 kDa y mayores de 30 kDa, respectivamente. En el caso de la ultrafiltración de la membrana de 1 kDa, al tratarse del permeado procedente de la membrana de 10 kDa, todos los valores resultaron inferiores a la unidad, indicando que la cantidad de estos grupos moleculares era inferior a la contenida en la alimentación.

La posterior diafiltración produce una reducción en la concentración obtenida y, por tanto, una disminución del factor de concentración obtenido en la ultrafiltración. Esto se debe a que la membrana durante la ultrafiltración no produce una separación perfecta, aprovechando esta segunda etapa para mejorarlo.

Cuando se trabajó con el hidrolizado de 140 °C, las diafiltraciones en ambas membranas, 10 y 30 kDa, tuvieron como objetivo purificar el producto obtenido en la ultrafiltración. En el caso de utilizar la membrana de 30 kDa con el hidrolizado de 180 °C, la diafiltración se enfocó un poco más en la separación de los compuestos, a mayores de su función de purificar, debido a la ausencia de la ultrafiltración.

Finalmente se obtuvieron como productos tanto el retenido como el permeado resultante de la UF/DF. **Para la operación a 140 °C se obtuvo un retenido con un factor de concentración máximo de 14.3, habiéndose reducido tras la previa diafiltración, y un permeado con los grupos moleculares 5-10 kDa y 10-30 kDa, ambos con un valor de 2.3. En el caso de la extracción a 180 °C, el retenido tuvo un valor máximo de 4.39 para los compuestos mayores de 30 kDa y un permeado con un valor máximo de 0.30 para los comprendidos entre 5-10 kDa.**



El permeado de 10 kDa estuvo lógicamente formado en su gran mayoría por compuestos no deseados. No obstante, como se citó anteriormente, en el caso de trabajar con el hidrolizado resultante de 180 °C la presencia también de hemicelulosas y pectinas hizo que se tratara el permeado de 10 kDa (180-P10) con la membrana de 1 kDa. **Con la membrana de 1 kDa se consiguió retener aquellos grupos moleculares de 1-5 kDa y 5-10 kDa, con unos factores de concentración de 0.50 y 0.61, respectivamente.**

A mayores de disacáridos y monómeros que se extraen, también durante la extracción se obtienen subproductos (furfural y HMF, entre otros). Estos no fueron detectados en el análisis del peso molecular como consecuencia del peso molecular tan bajo que presentan. Aun así, son minoritarios respecto al resto de compuestos, y se analizan en el apartado de estudio de la separación.

4.3.3. CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR EN LAS DIFERENTES MEMBRANAS.

Primera membrana: 10kDa

La primera etapa para la separación del producto comenzó por el paso a través de la membrana de 10 kDa. En la Fig. 31 se muestra la distribución de peso molecular tanto de la alimentación a la membrana como de los productos resultantes en la UF/DF para ambas temperaturas de extracción, 140 ° y 180 °C.

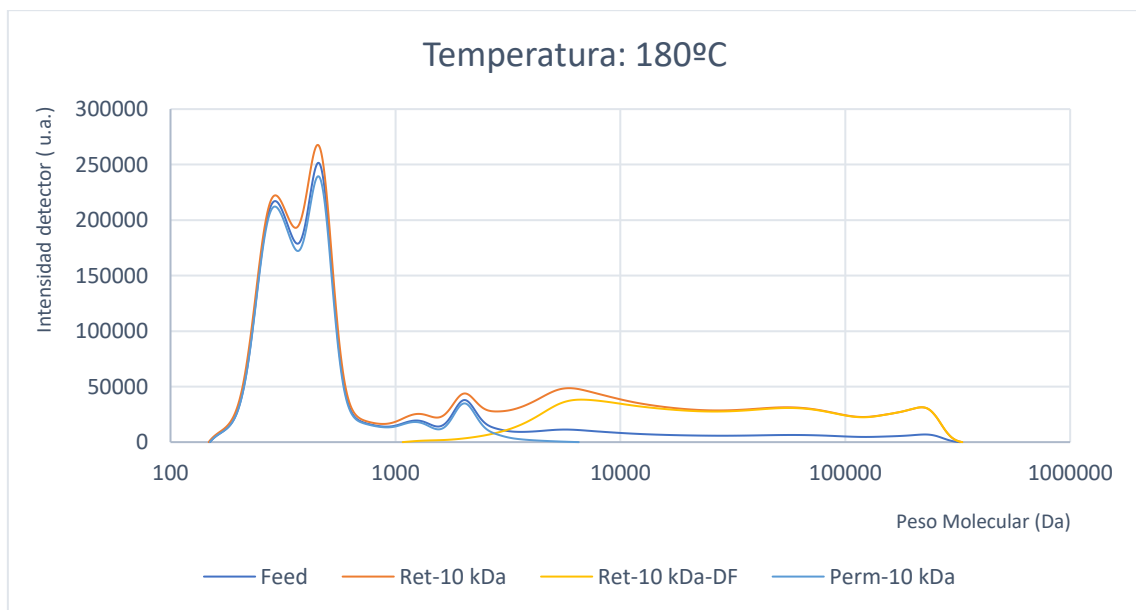
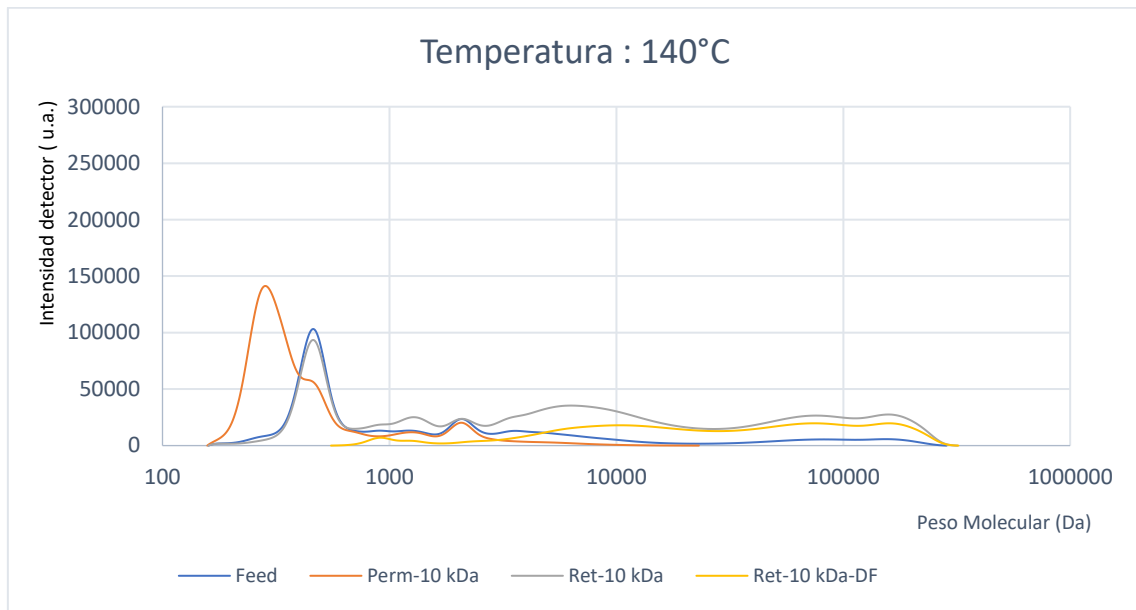


Figura 83. Curvas de distribución de peso molecular en la membrana de 10 kDa: a) 140 °C b) 180 °C.



Para el hidrolizado de 140°C, esta operación permitió la separación de la gran mayoría de monómeros, glucosa y fructosa, que contenía la alimentación formando parte del permeado (140-P10), así como una menor cantidad de sacarosa. Con el permeado obtenido se consiguió eliminar el 81.77% del total de azúcares libres. Aunque se eliminaron gran cantidad de disacáridos, las curvas de distribución para los disacáridos resultan similares. Esto indica que la reducción del volumen de la alimentación generó un aumento en la concentración de estos (140-R10).

En cambio, en el extracto de 180°C, las curvas de distribución de peso molecular correspondientes a los azúcares libres, tanto para la alimentación (FEED-180°C) como para los productos obtenidos (180-P10 y 180-R10), se obtuvieron curvas casi idénticas. Al igual que ocurre con la temperatura inferior, cierta cantidad de azúcares libres es eliminada, aunque el retenido aumenta su concentración como consecuencia de la disminución del volumen. Para esta temperatura, la membrana eliminó tanto disacáridos como monómeros. El permeado eliminó un 77.33% de los azúcares totales.

Debido al gran rango de pesos moleculares que presentan las alimentaciones, no se consiguió una eliminación total de los compuestos con pesos pequeños. Los retenidos obtenidos mostraron una composición de disacáridos donde el porcentaje ascendía a 18.8 % en el caso de operar con 140°C, Fig. 32, y un porcentaje entre el 26.89 % cuando se opera a 180°C, Fig. 33.

Principalmente el uso de esta membrana va a conseguir la separación de los compuestos menores. Tras la ultrafiltración con la membrana de 10 kDa se encontró diferencias en la región que engloban los compuestos cuyos pesos moleculares son superiores o cercanos al MWCO.

Tanto hemicelulosas como pectinas con pesos superiores a 10 kDa, aumentaron su concentración en el retenido. Este aumento es consecuencia de la disminución del volumen en el retenido, siendo un 20% del volumen de la alimentación. Una vez finalizada esta operación, se obtuvieron dos productos. Por un lado, se obtuvo un permeado (140-P10 y 180-P10) caracterizado por su cantidad de compuestos comprendidos entre 1-5 kDa. Por otro lado, se obtuvo un retenido todavía con una gran variedad de compuestos para en ambas temperaturas (140-R10 y 180-R10).

Tras la finalización de la ultrafiltración con la membrana de 10 kDa se comprobó el cumplimiento del objetivo de esta operación: el aumento de la concentración para aquellos compuestos con mayores pesos moleculares.

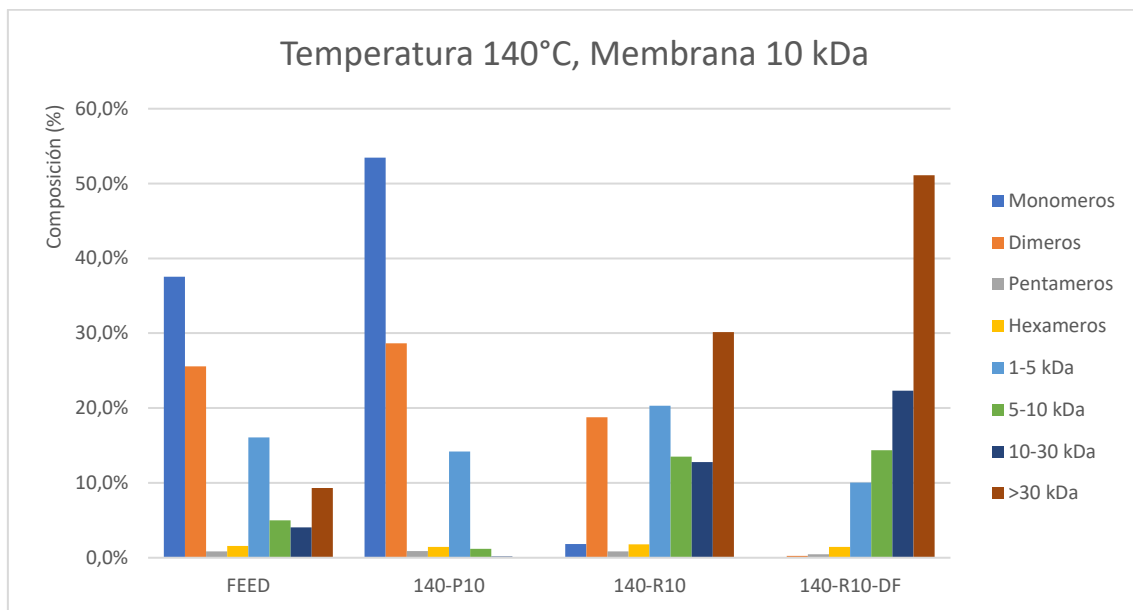


Figura 84. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 10 kDa a 140 °C.

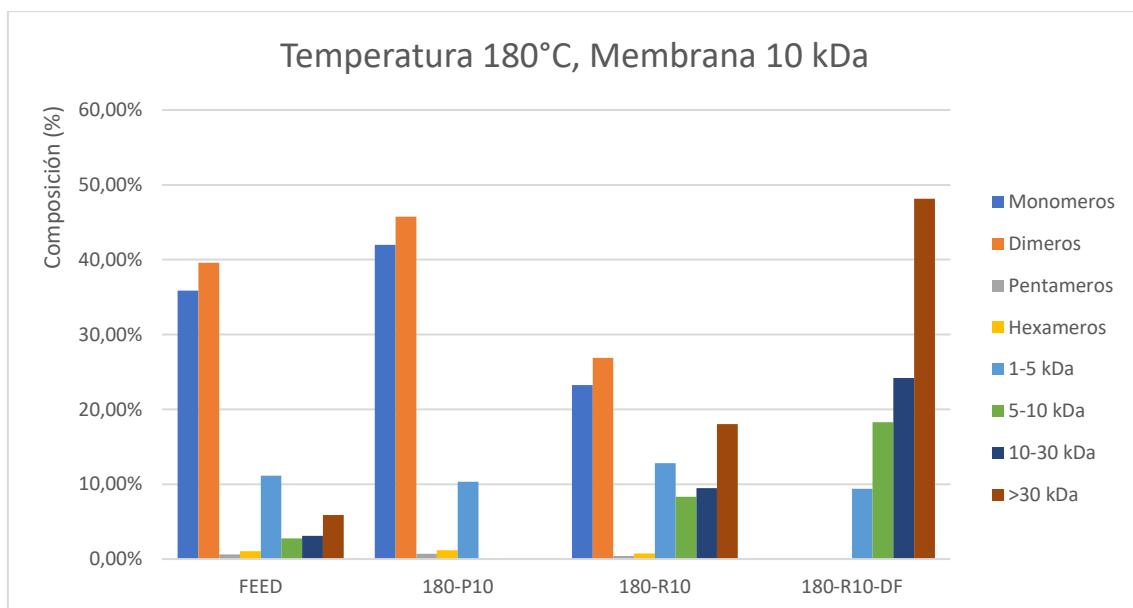


Figura 85. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 10 kDa a 180 °C.



La posterior diafiltración con la membrana de 10 kDa permitió la eliminación de los compuestos menores al corte molecular que consiguieron pasar al retenido. De modo que mediante la diafiltración se consigue purificar el retenido obtenido. Esta etapa fue necesaria ya que una cantidad de compuestos de pesos menores siguen formando parte del retenido. Como se citaba anteriormente, no se aplicó ninguna fuerza impulsora sobre la alimentación que permitiera esta eliminación completa de azúcares y subproductos. La eliminación de los azúcares libres en el diafiltrado fue uno de los cambios más significativos, empezando con porcentajes de 1.8 y 18.8% y de 23.24 y 26.89% a 180 °C, para monómeros y dímeros, respectivamente, en el retenido. Tras la diafiltración se consiguió practicante la eliminación total de estos en el retenido diafiltrado (140-R10-DF y 180-R10-DF).

Para ambas temperaturas se ha representado en la figura 34 la distribución de peso molecular de los diapermeados obtenidos en la diafiltración. Tras la aplicación de esta etapa, el principal compuesto eliminado fueron los azúcares libres contenidos en el retenido.

La aplicación de cinco diafiltraciones fue necesaria para la operación de 180°C. No obstante, la representación de las aguas de diafiltración ayudan a ver como un aumento en el número de diapermeados mejoraría aún su eliminación en el retenido final. (180-R10-DF).

En el caso de diafiltrar el retenido del hidrolizado a 140 °C, las curvas de distribución obtenidas no han salido de manera correcta, obteniendo unas curvas con grandes diferencias entre ellas.

A mayores de los azúcares, se eliminaron un grupo de polisacáridos comprendidos entre 1-10 kDa, disminuyendo a medida que tienen lugar las diafiltraciones. Su eliminación no será completa, obteniendo un retenido con una pequeña cantidad de polisacáridos con un peso comprendido entre los 10 kDa. Al igual que en el caso de los azúcares libres, un aumento en el número de diafiltraciones beneficia la mayor separación de los polisacáridos menores de 10 kDa.

El retenido diafiltrado (R10-DF) como consecuencia de esta etapa de purificación, provocará una disminución en el factor de concentración aquellos compuestos más pesados, y una eliminación casi completa de los más pequeños. Esto generó un aumento en el porcentaje referente a de hemicelulosas y pectinas mayores de 10 kDa del retenido diafiltrado, Fig. 32 y Fig. 33.

Los polisacáridos con pesos comprendidos entre los 10-30 kDa aumentaron de un 4.1% en la alimentación introducida en la ultrafiltración a un 22.3% en el retenido diafiltrado en el caso de 140 °C, y de 3.09% a 24.19% en el caso de 180 °C. Del mismo modo ocurrió con los compuestos más pesados (>30 kDa), aumentando de 9.3% a un 51.1% en el caso de 140 °C, y de 5.87% a un 48.14% en el caso de 180 °C.

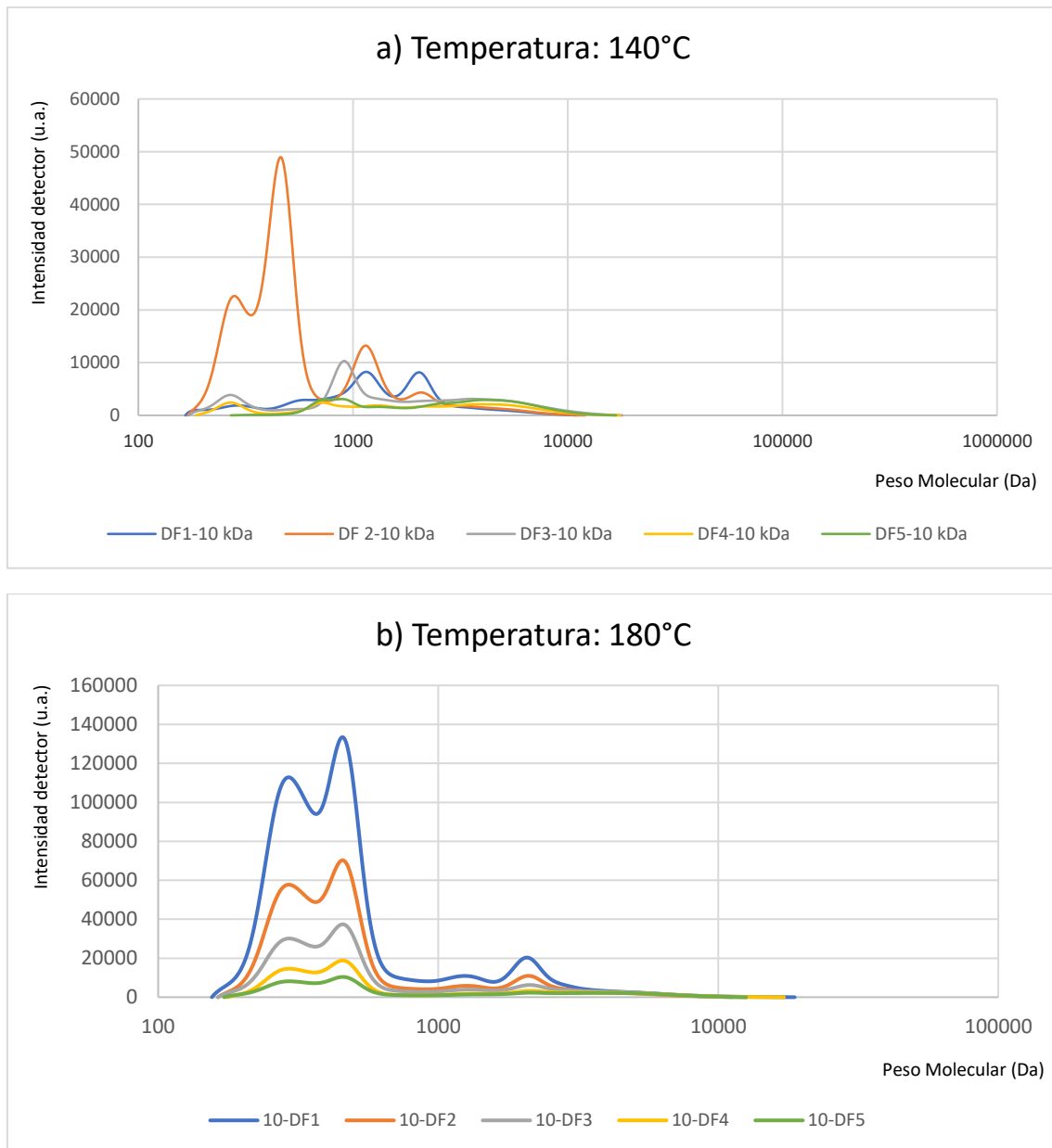


Figura 86. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 10kDa: a) Temperatura: 140 °C; b) Temperatura: 180 °C.



Segunda membrana: 30kDa

El retenido diafiltrado formado en su mayoría por compuestos mayores de 10kDa se llevó a una membrana de 30kDa. Como se mencionaba anteriormente, en el caso de trabajar con la experiencia de 180°C únicamente se realizó la diafiltración del retenido obtenido en la membrana de 10kDa. Las curvas de distribución de peso molecular resultantes se muestran en la figura 35.

La ultrafiltración va a permitir obtener nuevamente dos productos: un permeado que contiene compuestos comprendidos entre los 10 y 30 kDa (140-P30 y 180-P30), y un retenido formado principalmente por compuestos pesados, aquellos superiores a los 30kDa (140-R30 y 140-P30).

En el hidrolizado de 140°C, esta operación consiguió la separación de parte de los compuestos con pesos comprendidos entre 1 y 30 kDa. Concretamente aquellos con pesos moleculares en torno a 1kDa, y una pequeña fracción de compuestos comprendidos entre los 3 y 30 kDa, pasando a formar parte del permeado, Fig. 35.

El retenido resultante, se caracterizó por su elevada cantidad de hemicelulosas y pectinas mayores de 30 kDa. Al igual que ocurría anteriormente, la membrana no provocó una separación perfecta, provocando un retenido que contenía compuestos menores al MCWO. Estos fueron principalmente polisacáridos con pesos comprendidos entre 10 - 30 kDa y aquellos compuestos en torno a 1 kDa.

Como se citó anteriormente, para obtener el retenido en la ultrafiltración también se redujo el volumen en un 80 % el permeado y un 20% el retenido. De esta manera se consiguió concentrar nuevamente como máximo cinco veces el retenido procedente de la membrana anterior. Esto conlleva que el factor de concentración pueda tener un valor máximo de 25 en relación con la alimentación utilizada para la UF/DF.

Este aumento se refleja en los porcentajes de la composición en el retenido, aumentando el grupo de pesos moleculares superiores a 30 kDa, alcanzando un porcentaje del 51.1 %, Fig. 37.

Los compuestos comprendidos entre 10-30 kDa también se concentraron, teniendo un valor cercano a 20. Esta cantidad elevada de compuestos menores de 30 kDa refuerza la necesidad de la posterior diafiltración, mejorando así la separación.

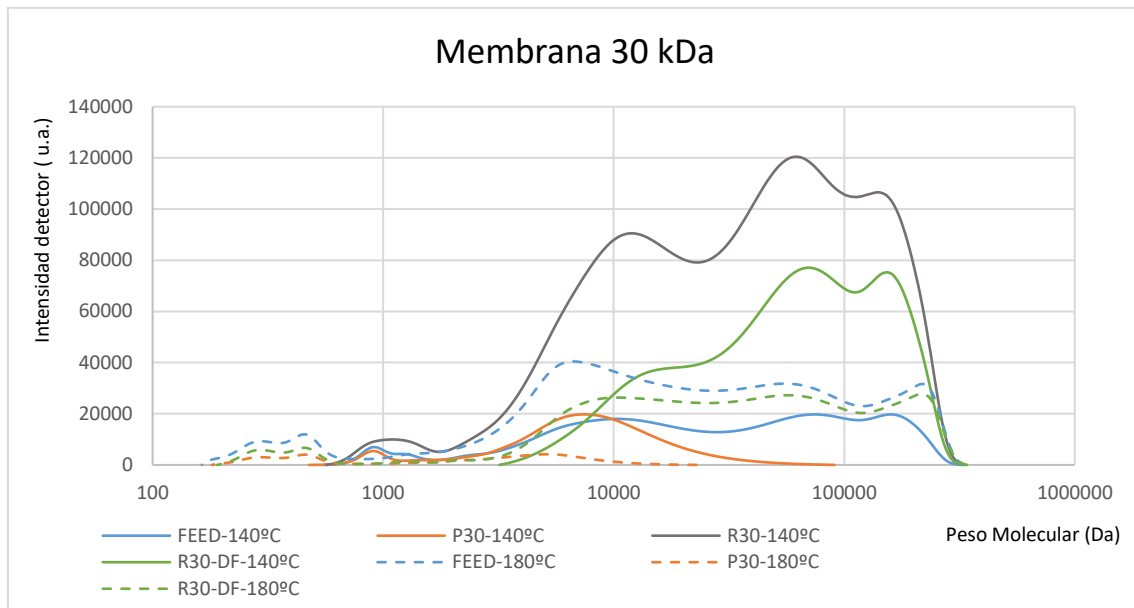


Figura 87. Productos obtenidos con la UF/DF de 30 kDa a 140 °C y 180 °C.

La realización de la diafiltración tuvo diferentes objetivos en función de la experiencia en la que se aplicó.

Cuando se trabajó con el hidrolizado de 140 °C, la alimentación a esta membrana fue el retenido obtenido en la ultrafiltración con la propia membrana de 30kDa. De modo que se consiguió la separación aquellos compuestos que en la previa ultrafiltración podrían haberse eliminado, pero no fue posible. La función que tuvo la diafiltración en esta parte del proceso es la mejora en la separación de aquellas hemicelulosas y pectinas que conforman el retenido. Las curvas de distribución de peso molecular de las aguas de diafiltración se representan en la figura 36.

En los diápermeados obtenidos predominaban los compuestos con pesos comprendidos en torno a 1 kDa, eliminándose en su totalidad del retenido diafiltrado (R30-DF). A mayores, los diápermeados también contenían hemicelulosas y pectinas comprendidas entre los 10 kDa, no consiguiendo esta vez la eliminación completa en el retenido. Estos últimos, aunque presentaban una disminución notable a medida que se iban realizando las diafiltraciones, es necesario un mayor número de diafiltraciones para su correcta eliminación.

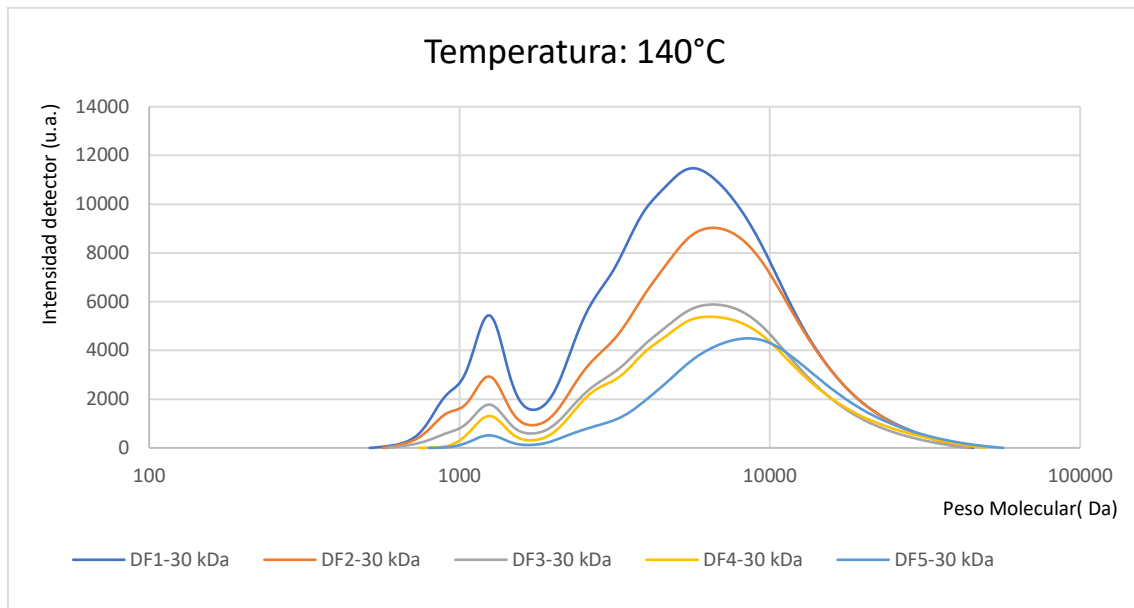


Figura 88. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 10kDa a la temperatura de 140 °C.

Con la finalización de la diafiltración se obtuvo un retenido (140-R30-DF) donde pectinas y hemicelulosas mayores de 30 kDa alcanzarán porcentajes del 73.6% del total. Los compuestos comprendidos entre 10-30 kDa tendrán un valor del 20.4%, Fig. 37. Su factor de concentración, al igual que ocurre en la anterior diafiltración, disminuyó llegando a un valor final de 14.3 para los polisacáridos mayores de 30 kDa, Fig. 29.

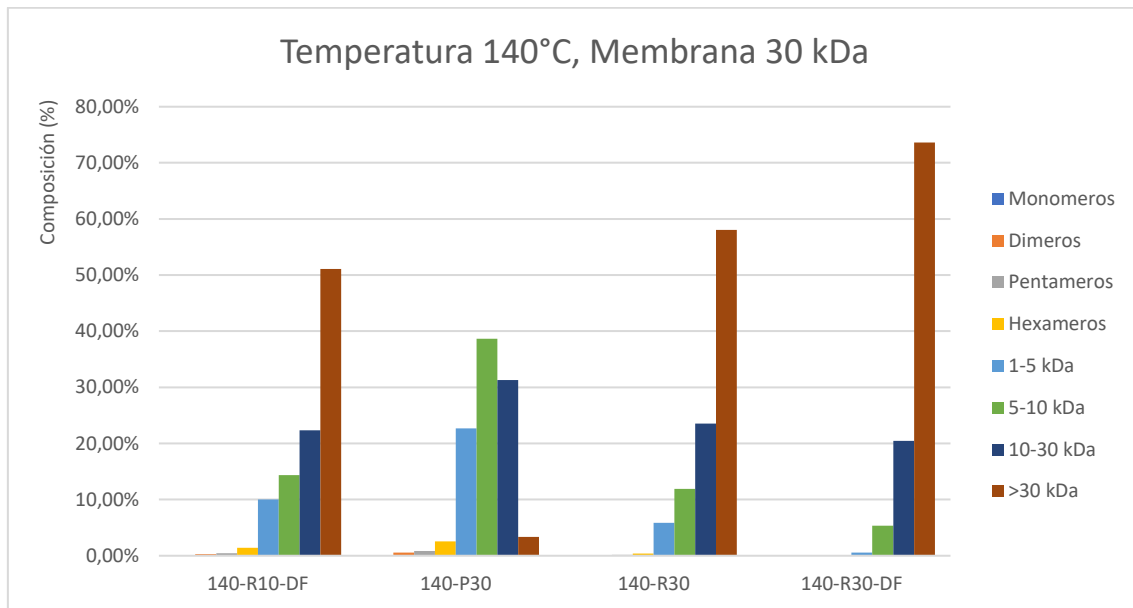


Figura 89. Composición alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 30 kDa a 140 °C.

En la extracción a 180 °C, como se citó anteriormente, con la membrana de 30 kDa únicamente se realizó la diafiltración. El objetivo en este caso la separación de compuestos, objetivo que con el hidrolizado a 140 °C se consigue con la ultrafiltración.

A la salida de la diafiltración se obtuvo un producto principal, un retenido conformado por los compuestos mayores de 10 kDa (180-R30-DF). En el permeado obtenido se eliminó los compuestos de menor peso, siendo estos los menores a 1 kDa, así como una pequeña proporción de compuestos en torno a 1-10 kDa (180-P30). Las curvas de distribución de peso molecular correspondientes a la membrana de 30 kDa se representan en la figura 19.

Tanto los azúcares libres como subproductos generados durante la extracción no se consiguieron eliminar tras la diafiltración, obteniéndose en el producto final.

Al igual que ocurre con la operación a 140 °C, la aplicación de la diafiltración provocó la disminución del factor de concentración para los compuestos más pesados en el retenido, Fig. 30. Como consecuencia de la eliminación de hemicelulosas y pectinas de pesos inferiores, el porcentaje de los compuestos mayores de 30 kDa aumentó en su composición, pasando de un 48.14 % en la alimentación a la membrana (180-R10-DF) a un 55.42 % en el retenido obtenido (180-R30-DF), Fig. 38.



El resto de los polisacáridos comprendidos en los grupos 5-10 kDa y 10-30 kDa se mantuvieron con una composición prácticamente constante, disminuyendo únicamente en gran proporción los compuestos con pesos comprendidos entre 1-5 kDa.

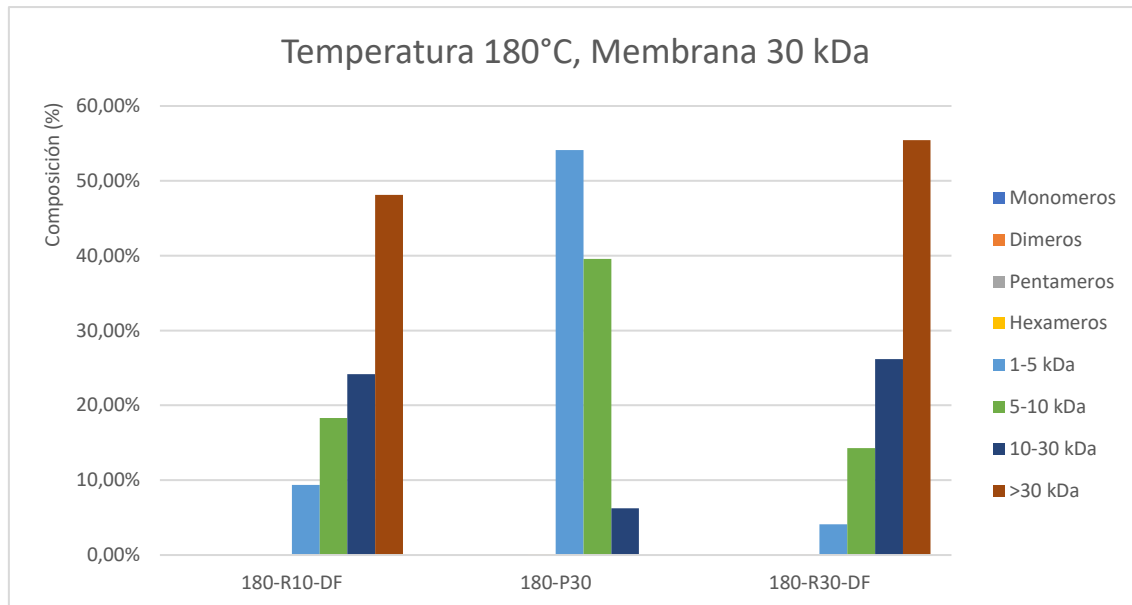


Figura 90. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la DF de 30 kDa a 180 °C.

Las curvas de distribución asociadas a la alimentación y retenido obtenido, Fig. 35, en relación con las hemicelulosas y pectinas, no sufrieron un aumento tan notorio tras la separación en la membrana, a diferencia de los resultados con la temperatura a 140 °C. Esto es debido a la ausencia de una previa ultrafiltración que genera la reducción del volumen y, consecuentemente, el aumento en las concentraciones resultantes.

Tercera membrana: 1 kDa

Como consecuencia de la elevada cantidad de arabinogalactanos con pesos moleculares inferiores en el permeado obtenido con la membrana de 10 kDa, se implementó una membrana de 1 kDa, en la experiencia de 180 °C. Con esta membrana el objetivo buscado fue poder separar y aislar estos polisacáridos del resto de subproducto de cara a una posible futura aplicación.

Para ello se sometió al permeado (180-P10) a una última etapa donde se realizó una nueva UF/DF, esta vez con una membrana de 1 kDa. Las curvas de distribución de peso molecular asociadas a esta operación se muestran en la Fig. 39.

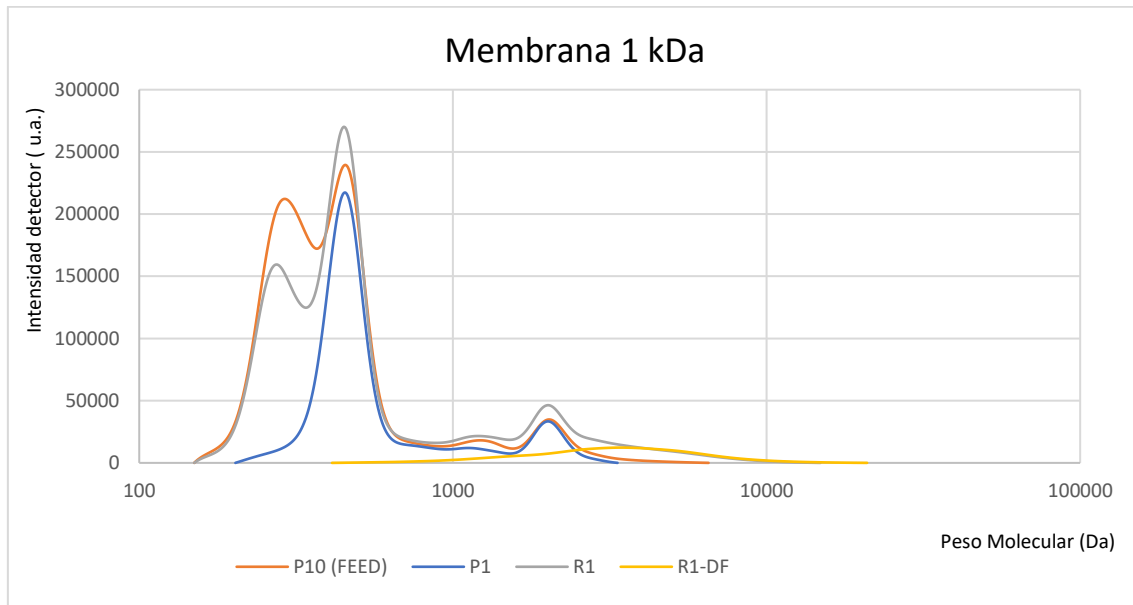


Figura 91. Productos obtenidos con la UF/DF de 1 kDa.

El resultado de la ultrafiltración fue la eliminación de gran parte de los subproductos generados, siendo principalmente la sacarosa que contenía la alimentación. También provocó la eliminación de una cantidad de oligosacáridos comprendidos entre 1 y 10 kDa. Esto generó el objetivo buscado: concentrar y aislar los posibles arabinogalactanos con pesos moleculares mayores a 1 kDa.

El retenido resultante de la ultrafiltración (180-R1) se caracterizó por su alto contenido en azúcares libres, con un porcentaje de 46.45% para la sacarosa y 32.22% para los monómeros, Fig. 40. Este aumento fue consecuencia tanto de la eliminación incompleta como la reducción del volumen en el retenido. Aunque en el permeado una pequeña proporción de arabinogalactanos se eliminaron, la gran mayoría de ellos, con pesos comprendidos entre 1 y 10 kDa, se consiguieron separar en el retenido.

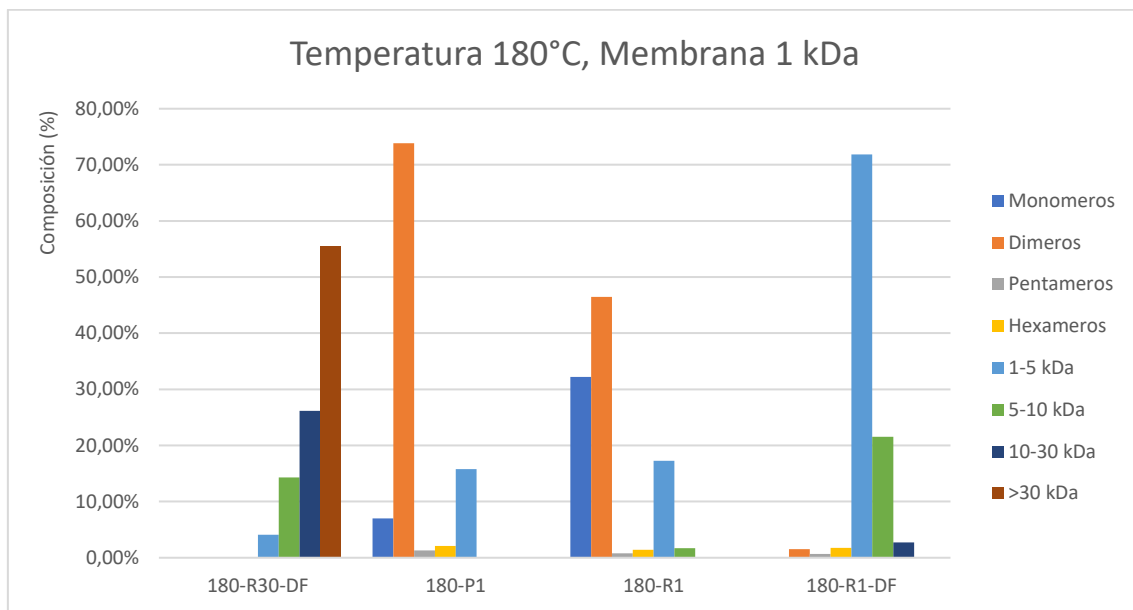


Figura 92. Composición de la alimentación y productos obtenidos en la UF/DF de 1kDa a 180 °C.

Una vez realizada la ultrafiltración, el retenido contiene una elevada cantidad de productos no deseados, viendo necesario la posterior diafiltración. En esta diafiltración se reutilizó parte de los diapermeados provenientes de las membranas de 10 y 30 kDa, intentando recuperar la máxima cantidad de polisacáridos. Se representa en la figura 41 las curvas de distribución de peso molecular correspondiente a los permeados obtenidos.

Con esta etapa se consiguió principalmente obtener un retenido (180-R1-DF) formado únicamente por un grupo de hemicelulosas, compuesto por un 71.83% de arabinogalactanos entre 1-5 kDa, y un 21.52% de aquellos comprendidos entre 5-10kDa, Fig. 40. Asimismo, los azúcares libres que contenía el retenido previo a la diafiltración se eliminaron prácticamente en su totalidad, obteniéndose en las aguas de diafiltración, Fig. 41. Además de eliminar estos compuestos, también se elimina una pequeña cantidad de compuestos mayores de 1kDa.

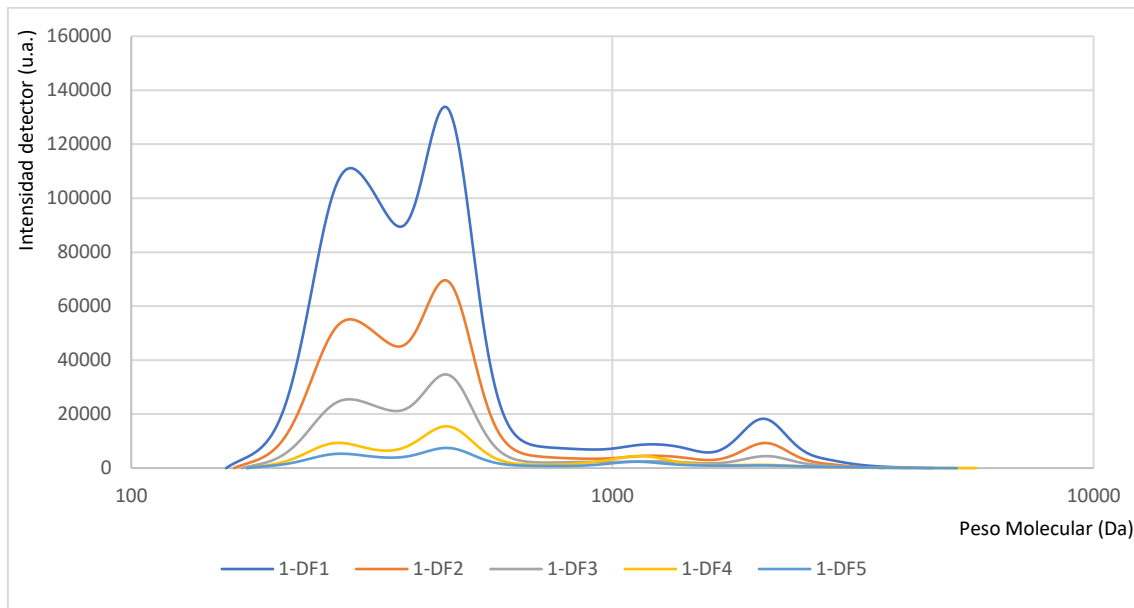


Figura 93. Aguas de diafiltración obtenidas en la membrana de 1 kDa a la temperatura de 140 °C.

4.3.4. PORCENTAJE DE RETENCIÓN (%) DE HEMICELULOSAS, PECTINAS, AZÚCARES Y SUBPRODUCTOS

El estudio del porcentaje de retención representado en las tablas 3 y 4, permitió comprobar desde una posición global las cantidades de pectinas y arabinogalactanos, así como de los azúcares y subproductos que contenía la alimentación inicial a las membranas y cómo se distribuyeron tras la ultrafiltración y tras la diafiltración. De esta manera se estudió la separación de estos a lo largo de la ultrafiltración/diafiltración, reforzando los apartados anteriores. Las figuras 42 y 43 permiten comprobar los distintos productos que se obtienen durante la UF/DF tanto a 140 °C como 180 °C, mejorando la comprensión de las tablas 3 y 4.

Los productos finales que se obtuvieron a la salida de la UF/DF fueron, para la operación a 140°C, el permeado de 10 kDa (140-P10), el permeado y retenido de la membrana de 30 kDa (140-P30 y 140-R30-DF), así como los diapermeados de ambas membranas (140-DF-10,30). Para la temperatura de 180°C, fue el permeado y retenido tanto de la membrana de 1 kDa (180-P1 y 180-R1-DF) como de 30 kDa (180-P30 y 180-R30-DF), así como los diapermeados resultantes (180-DF-1,10,30). Para ambas temperaturas, los productos suman el 100% de los compuestos de la alimentación, no siendo todos los productos obtenidos de interés.



Tabla 11. Porcentaje de retención para los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C

140°C	PECTINAS (%)	ARABINOGALACTANO (%)	SUGAR (%)	SUBPRODUCTOS (%)
140-P10	54,55	43,81	81,77	86,52
140-R10	45,45	56,19	18,23	13,48
140-P30	25,24	6,85	0,00	6,56
140-R30	25,87	38,88	0,00	1,99
140-R30-DF	12,46	21,97	0,00	0,00
140-DF-10,30	7,74	27,37	18,23	6,92

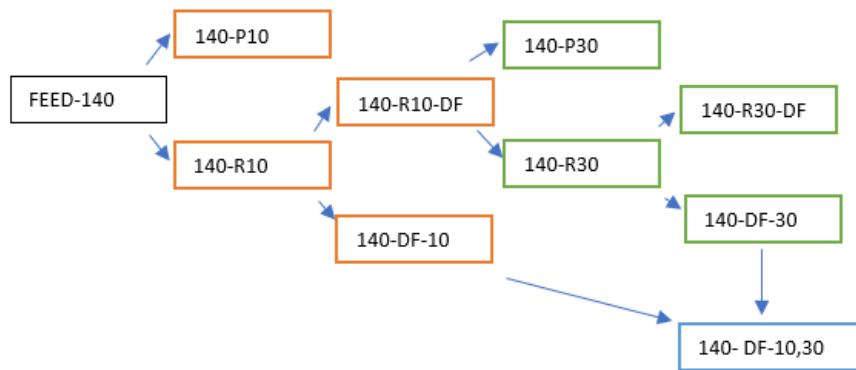


Figura 94. Esquema UF/DF 140 °C.

Tabla 12. Porcentaje de retención para los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C.

180°C	PECTINAS (%)	ARABINOGALACTANO (%)	SUGAR (%)	SUBPRODUCTOS (%)
180-P10	0,00	41,37	77,33	84,35
180-R10	100,00	58,63	22,67	15,65
180-R30-DF	78,54	36,23	0,00	0,00
180-P30	9,49	3,89	0,52	0,25
180-P1	0,00	30,41	58,75	77,70
180-R1	0,00	10,95	18,58	6,65
180-R1-DF	11,97	3,43	0,53	0,19
180-DF-1,10,30	0,00	26,04	40,21	21,86

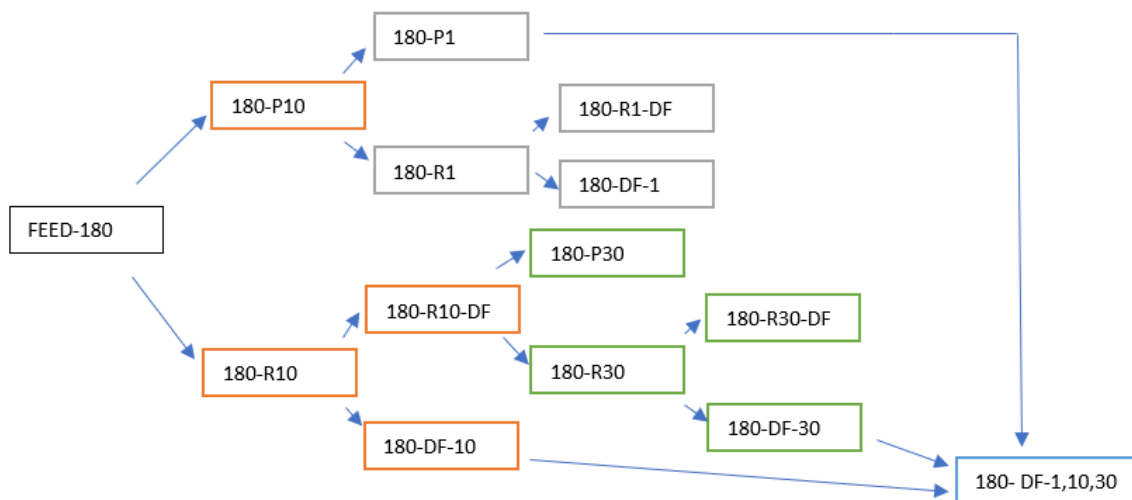


Figura 95. Esquema UF/DF 180 °C.

En el caso del estudio a la temperatura de 140 °C, la mayor parte de las pectinas que se consiguieron extraer, se eliminaron en el permeado de la membrana de 10 kDa (140-P10), con un porcentaje del 54.55% de la alimentación. Este producto no resultó de interés a esta temperatura, perdiendo esta elevada cantidad de pectinas. A continuación, el siguiente grupo molecular que más pectinas retuvo fue las comprendidas entre los 10 y 30 kDa, separándose en el permeado de la membrana de 30 kDa (140-P30), con un porcentaje del 25.24 %. Este valor resultó muy inferior como consecuencia de la separación de la mayor parte de las pectinas en la previa membrana de 10 kDa. Finalmente, con el uso de estas membranas, no se consiguió recuperar el 7.74% de las pectinas, eliminándose en las aguas de las diafiltraciones.

En cambio, los resultados fueron distintos estudiando las pectinas a la temperatura de 180 °C. **La mayor cantidad de pectinas a la temperatura de 180 °C fueron obtenidas en el retenido de la membrana de 30 kDa (180-R30-DF) con un porcentaje del 78.54%.**

El segundo producto donde más pectinas se retuvo fue el retenido diafiltrado de la membrana de 1 kDa (180-R1-DF), con un valor del 11.97%. Esta cantidad de pectinas fue recuperada gracias a la implantación de la membrana de 1 kDa, consiguiendo así el objetivo de aislar o separar la cantidad de pectinas que contenía la alimentación introducida, así como los diapermeados reutilizados. Ni en las aguas de diafiltración ni en el permeado de la membrana de 1 kDa se obtuvieron pectinas, consiguiéndose recuperar todas ellas.



Cuando el estudio se realizó sobre los arabinogalactanos, con el hidrolizado a 140°C, se retuvo la mayor cantidad de ellos en el permeado, obtenido en la ultrafiltración con la membrana de 10 kDa (140-P10), con un valor de 43.81%. Las aguas de diafiltración de la membrana de 10 y de 30 kDa (140-DF10,30) ocuparon el segundo lugar, con un 27.37%. Este porcentaje de arabinogalactanos no fue recuperado, ya que este producto es eliminado del proceso.

En el caso de operar a 180°C, al igual que ocurría con las pectinas, el grupo mayoritario de arabinogalactanos se corresponde con el retenido diafiltrado obtenido con la membrana de 30 kDa (180-R30-DF), con un porcentaje de 36.22% de la alimentación. El segundo producto donde más arabinogalactanos se retuvo fue el permeado obtenido de la membrana de 1 kDa, con un valor de 30.41%. Al igual que ocurre con los diapermeados, este permeado se elimina del proceso, generando la pérdida de mucho arabinogalactanos. A mayores de la eliminación de los arabinogalactanos contenidos en el permeado, en las aguas de diafiltración no se conseguirá retener el 26.04% de la alimentación. Estos porcentajes han reflejado que trabajando a 180°C, se perdió en torno al 50 % de los arabinogalactanos que contenía la alimentación.

Tras el proceso de UF/DF, no todos los permeados y retenidos serán productos que nos interesen, perdiendo tanto arabinogalactanos como pectinas si se encuentran en los productos no deseados. Para el caso de las pectinas se recuperó el 37.71% y 100 % de la alimentación, para 140°C y 180°C, respectivamente. Para el caso de las hemicelulosas se recuperó el 28.82 % a 140°C y el 43.55% a 180°C.

Por último, los azúcares libres y subproductos (Furfural, 5-HMF, etc.) son productos que también se deben separar, buscando en todo momento su separación de las pectinas y arabinogalactanos. En la operación a 140°C este objetivo se consiguió gracias a un permeado de la membrana de 10 kDa donde se retuvieron la mayoría de ellos. Los porcentajes fueron de 81.77% y 86.52 % para los azúcares y subproductos, respectivamente. El resto de ellos se encontraron en las aguas de diafiltración, consiguiendo una eliminación y separación total de ellos.

En el caso de operar a 180°C estos se eliminaron principalmente en el permeado de la membrana de 1 kDa. Los valores obtenidos fueron de 58.75% para los azúcares y del 77.70% para los subproductos. El resto se eliminaron en las aguas de diafiltración resultantes de las membranas de 1,10 y 30 kDa, aunque una cantidad prácticamente nula no se consiguió separar de los productos finales.



4.3.5. CARACTERIZACION DE ALIMENTACIONES Y PRODUCTOS OBTENIDOS

Para la caracterización tanto de la alimentación como de los productos que se obtuvieron a lo largo del proceso se analizó diversas características: peso molecular (MW) expresado en kDa, polidispersión, concentraciones de cada componente en mg/L, porcentaje de arabinogalactanos en relación con la cantidad total de arabinogalactanos y pectinas, relación entre el galactano y la arabinosa en el arabinogalactano y, por último, la pureza de la corriente siendo el porcentaje de arabinogalactano y pectinas que tiene la corriente. Estos datos se representan en las tablas 5 y 6 para el hidrolizado a 140 °C y en las tablas 7 y 8 para la temperatura de 180 °C.

Tabla 13. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C (1).

	Temperatura: 140°C		
	AG (mg/L)	Pectinas (mg/L)	Sugars (mg/L)
FEED	2962,2	446,8	12204,9
P10	1733,0	564,0	12666,0
R10	8890,6	1879,4	11296,5
R10-DF	5163,1	2999,8	0,0
P30	1354,7	1305,0	0,0
R30	30758,5	5350,0	0,0
R30-DF	17378,0	2576,1	0,0

Tabla 14. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 140 °C (2).

	Temperatura: 140°C				
	MW (kDa)	Polidispersión	AG/(AG+Pectinas)	Galactan/Arbinan	Pureza(%)
FEED	14,8	19,2	86,9	2,5	20,7
P10	0,7	1,9	75,5	1,8	14,6
R10	35,9	22,4	82,6	1,9	47,7
R10-DF	58,9	6,4	63,3	1,6	96,5
P30	9,9	2,1	50,9	6,3	89,5
R30	62,9	4,4	85,2	1,9	99,0
R30-DF	80,4	2,4	87,1	1,8	100,0

Tabla 15. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C (1).

	Temperatura: 180°C		
	AG (mg/L)	Pectinas (mg/L)	Sugars (mg/L)
FEED	3745,7	447,9	19355,8
P10	3354,9	343,3	19180,9
R10	13206,8	2217,5	25004,5
R10-DF	9763,8	3518,6	893,1
P30	438,0	180,6	284,7
R30-DF	8159,5	2989,2	n.d.
P1	2140,7	0,0	20247,8
R1	3083,5	0,0	25614,3
R1-DF	966,1	569,3	725,5

Tabla 16. Caracterización de los productos obtenidos en la UF/DF a 180 °C (2).

	Temperatura: 180°C				
	MW (kDa)	Polidispersión	AG/(AG+Pectinas)	Galactan/Arbinan	Pureza(%)
FEED	8,1	18,2	89,3	6,9	18,1
P10	0,5	1,4	90,7	2,2	15,2
R10	22,7	35,0	85,7	2,6	36,1
R10-DF	59,4	4,5	73,5	2,6	93,7
P30	5,2	1,3	70,8	1,7	67,1
R30-DF	67,8	3,8	73,2	1,6	100,0
P1	0,7	1,4	100,0	0,0	8,2
R1	0,8	2,0	100,0	2,8	10,3
R1-DF	3,9	1,5	62,9	1,3	66,8

El peso molecular de los productos obtenidos tras su paso a través de las diferentes etapas de UF/DF resultó un dato importante a la hora de estudiar el comportamiento en las membranas.

Como se citó en apartados anteriores, el hidrolizado obtenido a 140 °C presentó un valor mayor con respecto a la temperatura superior, siendo un valor de 14.8 kDa en el caso de 140 °C frente a 8.1 kDa que presenta a 180 °C, tabla 5 y tabla 7. La causa de esto se debió a que, aunque la cantidad tanto de polisacáridos es superior a 180 °C, un aumento de la temperatura provoca una degradación mayor. Esto dio lugar a un hidrolizado con concentraciones similares para compuestos pesados, pero con grandes diferencias con respecto a compuestos menores.



Cuando las membranas se emplean para realizar la ultrafiltración, en el retenido se produce un aumento del peso molecular, siendo superior a la alimentación. Un ejemplo es la utilización de la membrana de 10 kDa a la temperatura de 140 °C, tabla 5, donde se pasó de un valor de 14.8 kDa en la alimentación a 35.9 kDa obtenido en el retenido resultante. Esto se repite de igual manera con el resto de las membranas. Esto se atribuye a la separación de aquellos compuestos con pesos moleculares inferiores al MWCO, que genera un retenido formado en su mayoría por polisacáridos de pesos superiores.

La posterior diafiltración también modificó el peso molecular medio. Esta operación generó nuevamente un aumento en el peso molecular del retenido. Siguiendo el caso usado de ejemplo anterior, con la experiencia a 140 °C, se obtenía un retenido con un valor de 35.9 kDa que tras la diafiltración pasó a tener un valor de 53.5 kDa, tabla 5. Este aumento es el resultado de la eliminación de muchos compuestos que no se han eliminado en la previa ultrafiltración, que generalmente serán inferiores al MWCO.

El estudio de la polidispersión reflejó generalmente un mayor valor de este parámetro en el caso de trabajar a 180 °C. **La polidispersión de la alimentación tuvo un valor de 19.2 para 140 °C, frente a 18.2 cuando es el hidrolizado de 180 °C.** Estos valores tan elevados son resultado de la gran variedad de compuestos que se tienen en los hidrolizados obtenidos en ambas temperaturas. A lo largo del proceso de UF/DF, los valores de polidispersión fueron disminuyendo, como consecuencia de la separación de los distintos compuestos atendiendo a su peso molecular.

La polidispersión obtenida en los permeados siempre resultó un valor inferior al valor del retenido. Cuando se empleó la primera membrana, 10 kDa, el permeado estaba retuvo los azúcares libres, así como una cantidad de compuestos con pesos en torno a 10 kDa, quedando aún un retenido muy heterogéneo. Con la utilización de la segunda membrana el permeado principalmente estaba formado por polisacáridos comprendidos entre 10 y 30 kDa. El retenido obtenido, aunque no presentaba elevadas cantidades de azúcares o subproductos, si presentó una gran variedad de polisacáridos de diferentes pesos moleculares. **La aplicación de la diafiltración provoca una reducción en la polidispersión de los retenidos que se obtienen.**

Tras el análisis del contenido en arabinogalactano en relación con la cantidad total de hemicelulosas y pectinas de cada producto, **se comprobó que siempre el producto mayoritario es el arabinogalactano**, partiéndose de unas alimentaciones con valores similares. Esta alimentación presentó un porcentaje de arabinogalactanos de 86.9% para la operación a 140 °C y de 89.3% para la operación a 180 °C.



Esta similitud en los datos, como se citó anteriormente, lleva a la conclusión que un aumento de la temperatura de extracción provoca un aumento en la extracción de la materia prima pero una mayor hidrólisis, obteniendo finalmente concentraciones parejas.

Complementando lo anterior, también se analizó la pureza de los productos obtenidos en ambas experiencias. Globalmente, el empleo de la ultrafiltración permite un aumento en la pureza del retenido obtenido, como consecuencia de la eliminación de azúcares y productos de degradación. La posterior diafiltración generará un nuevo aumento en la pureza, ya sea su función la de purificar, la de separar o ambas.

La aplicación de una menor temperatura durante la extracción generó tanto una menor cantidad de subproductos como una menor degradación de los polisacáridos superiores.

El estudio de la pureza a la temperatura de 140 °C mostró un primer permeado (140-P10) con una pureza del 14.6%. La consecuencia será la pérdida de estos polisacáridos que se separan. Cuando se utilizó la segunda membrana, membrana de 30 kDa, el permeado (140-P30) obtuvo una pureza del 89.5%. Este aumento de la pureza es debido a la aplicación previa de la diafiltración con la membrana de 10 kDa, eliminando la mayoría de los compuestos no deseados. Finalmente, **se obtuvo también como producto un retenido diafiltrado procedente de la membrana de 30 kDa (140-R30-DF) formado únicamente por pectinas y hemicelulosas, alcanzando una pureza del 100%.**

En cambio, si se estudia la pureza para el hidrolizado de 180 °C los resultados fueron completamente distintos. **Los productos obtenidos presentaron los siguientes porcentajes: 67.1 y 100% para el permeado y retenido de la membrana de 30 kDa, respectivamente, y 66.8% para el retenido diafiltrado en la membrana de 1 kDa.**

La aplicación de la primera membrana de 10 kDa, generó una mayor cantidad de polisacáridos en el permeado obtenido que en el caso de operar con la temperatura inferior. Aunque dicho permeado alcanzó solo una pureza del 15.2 %, la cantidad de hemicelulosas que contiene de pesos inferiores a su salida provocó el interés por su recuperación. La mayor cantidad de ellas es consecuencia del aumento de la temperatura en la extracción, generando un mayor grado de hidrólisis. Cuanto menor sea los pesos moleculares de hemicelulosas y pectinas, más fácil es su separación en la membrana de 10 kDa y posterior aislamiento con la membrana de 1 kDa.



Con la membrana de 30 kDa (180-P30) el valor en el permeado fue menor, con un valor de 67.1%. Esto indicó la menor cantidad de hemicelulosas con pesos comprendidos entre 10 y 30 kDa, así como una cantidad considerable de producto no interesados. El retenido obtenido a la salida de la diafiltración con la membrana de 30 kDa alcanzó la máxima pureza (180-R30-DF). El retenido obtenido fue un producto compuesto únicamente por hemicelulosas y pectinas formadas en su gran mayoría por pesos moleculares superiores a los 30 kDa.

Por último, la membrana de 1 kDa, consiguió la recuperación de la mayoría de las hemicelulosas y pectinas contenidas en el permeado de la membrana de 10 kDa. El resultado a la salida de la UF/DF fue un permeado (180-P1) con una pureza mínima, 8.1%, asegurando que la mayoría de los compuestos eliminados son subproductos y azúcares libres. El retenido diafiltrado obtenido tuvo una pureza del 66.8%, consiguiendo así la recuperación de la mayor cantidad de polisacáridos tanto del permeado de la membrana de 10 kDa como de los diapermeados de las membranas utilizadas.

4.3.6. PORCENTAJE DE CADA GRUPO MOLECULAR EN LAS ALIMENTACIONES Y LOS PRODUCTOS FINALES

En las figuras 44 y 45 se muestra los porcentajes de los distintos grupos moleculares que conforman la muestra, expresado en porcentaje, permitiendo comprobar como la alimentación inicial se concentra, separa y purifica obteniendo productos con grupos moleculares concretos de pectinas y hemicelulosas.

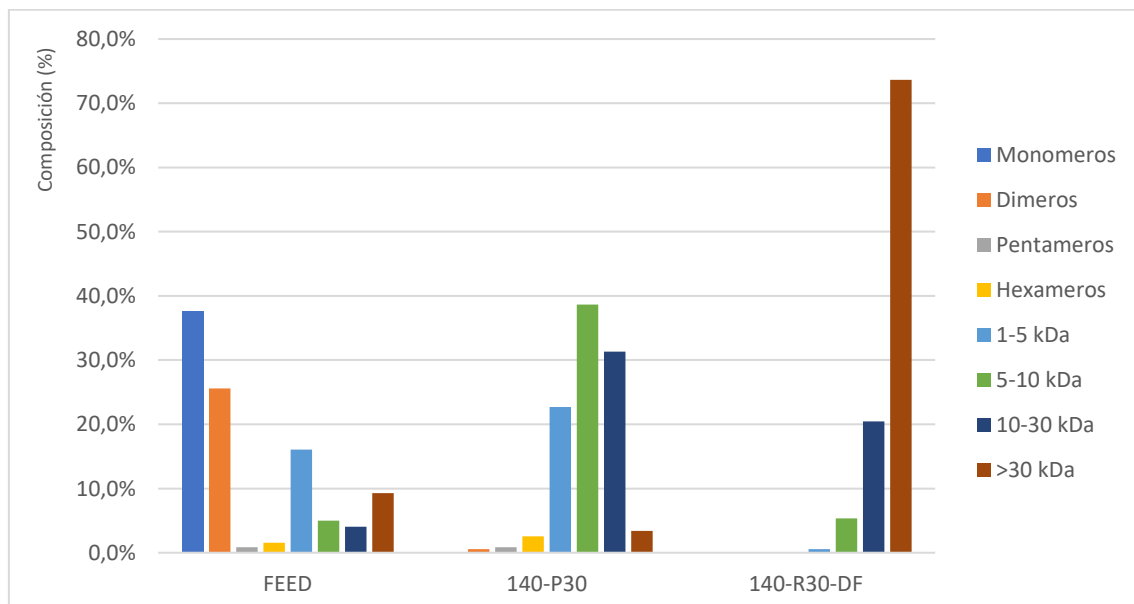


Figura 96. Composición de la alimentación y productos finales obtenidos en la UF/DF a 140 °C.

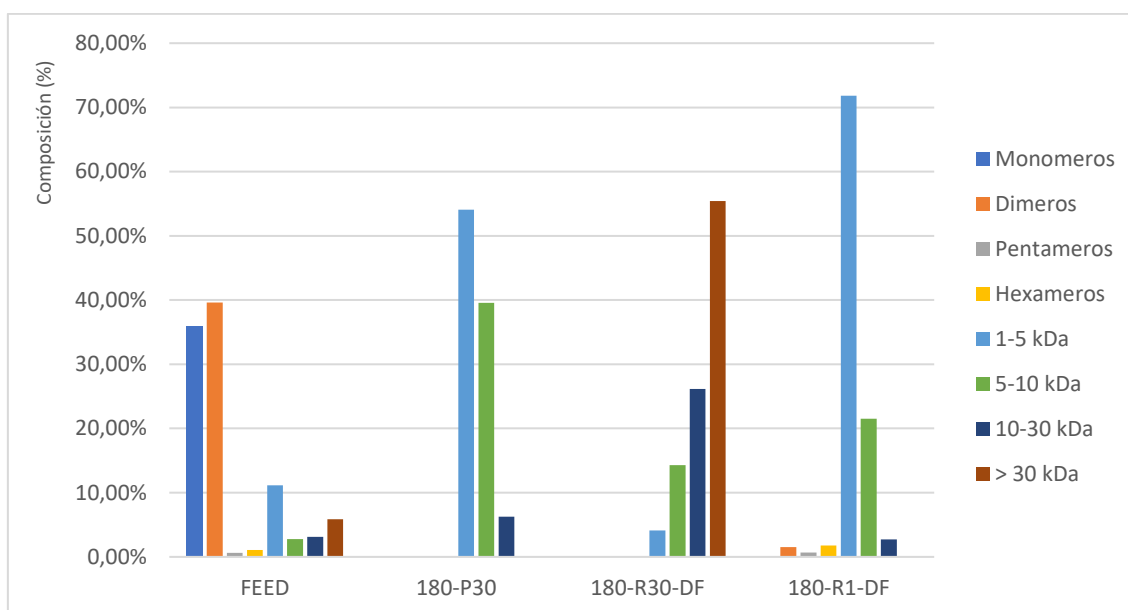


Figura 97 . Composición de la alimentación y productos finales obtenidos en la UF/DF a 180 °C.

Para ambas temperaturas, como se comentó en apartados anteriores, se partía de unas alimentaciones formadas en su mayoría por azúcares libres, así como un mayor porcentaje de polisacáridos comprendidos entre 1 y 5 kDa.

En el caso de la experiencia a 140 °C, los productos obtenidos fueron un permeado y retenido resultante de la membrana final de 30 kDa. El permeado se caracterizó por presentar polisacáridos con pesos comprendidos entre los 5-10 kDa, con un porcentaje del 38.6% de la composición. En menor proporción también separó aquellos comprendidos entre 10-30 kDa, con un valor de 31.3%. La presencia de compuestos menores de 10 kDa a la salida de la membrana de 30 kDa se debe a la ausencia de una fuerza impulsora no provocando una separación perfecta. El retenido que se obtiene destacó por la cantidad de polisacáridos mayores de 30 kDa, con un valor de 73.6%. Al igual que ocurre en el permeado, la separación no es perfecta, reteniendo una pequeña cantidad de compuestos de menor peso.

En estos dos productos obtenidos se consiguió uno de los objetivos buscados: la separación de ciertos grupos moleculares. La alimentación inicial, como se citó anteriormente, partió de una polidispersión de 19.2, para terminar con unos valores inferiores de 2.1 y 2.4, para el permeado y el retenido, respectivamente, tabla 5.



Para la operación a 180 °C, se implementó la membrana de 1 kDa, obteniéndose más productos finales. Los productos finales fueron el permeado y retenido obtenido en la membrana de 30 kDa, y el retenido obtenido con la membrana de 1 kDa.

El permeado de la membrana de 30 kDa se caracterizó por su gran contenido en los grupos moleculares de 1-5 kDa y 5-10 kDa. Al igual que ocurre con la temperatura inferior, esta separación se debe a la ausencia de una fuerza impulsora en el proceso. No obstante, la separación también resultó algo menor como consecuencia de la ausencia de la etapa de ultrafiltración con la membrana de 30 kDa, debido a las altas concentraciones que presentaba.

El retenido resultante de la membrana de 30 kDa presentó un alto valor de compuestos mayores de 30 kDa con un valor de 55.43%. El resto de su composición fueron arabinogalactanos y pectinas de pesos moleculares menores.

Finalmente, la membrana de 1 kDa permitió obtener un producto, el retenido diafiltrado. En él se retuvo los polisacáridos comprendidos entre 1-5 kDa y entre 5-10 kDa, con porcentajes del 71.83 y 21.52 %, respectivamente. De esta manera, a diferencia que ocurre en la operación a 140 °C, el permeado de la membrana de 10 kDa fue aprovechado para evitar perder una mayor cantidad de hemicelulosas y pectinas.

4.3.7. OPERACIÓN CON LA MEMBRANA, ENSUCIAMINETO

Durante las etapas de ultrafiltración y diafiltración se estudiaron los valores resultantes con respecto a la presión, expresada en bares, que se ejerce en la membrana, y los valores del flujo de permeado, expresado en ml/m²min, normalizando así los valores de flujo obtenido en función del área de filtración de la membrana. Esta área de filtración es de 0.1 m² para las membranas de 10 y 30 kDa, y un área de 0.23 m² para la membrana de 1 kDa. Todos los valores se representan en función del tiempo de operación.



Ultrafiltración

Para la primera etapa durante el uso de la membrana se tomaron los valores de presión y flujo de permeado, siendo para la experiencia de 140 °C tanto para la membrana de 10 kDa como la membrana de 30 kDa, y en el caso de trabajar con el hidrolizado a 180 °C, al no realizar la ultrafiltración en la membrana de 30 kDa, se tomaron los valores para la membrana de 10 kDa. Para la operación a 140 °C se representa la membrana de 10 kDa en la Fig. 46 y la membrana de 30 kDa en la Fig.47. La membrana de 30 utilizada en la operación a 180°C se representa en la Fig. 48.

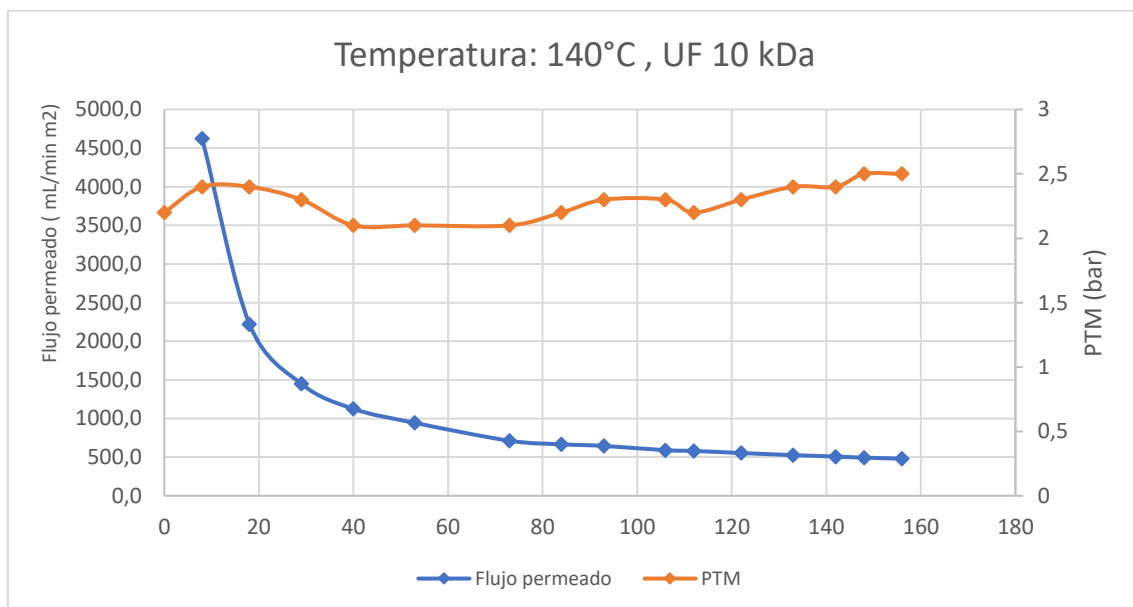


Figura 98. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 10 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

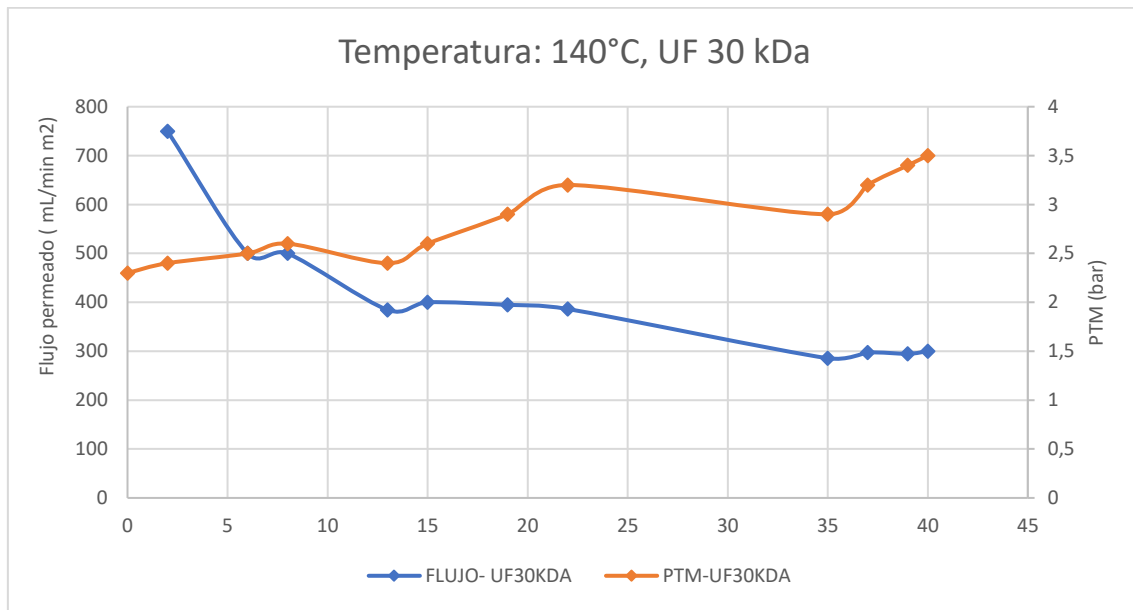


Figura 99. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 30 kDa con el hidrolizado de 140°C.

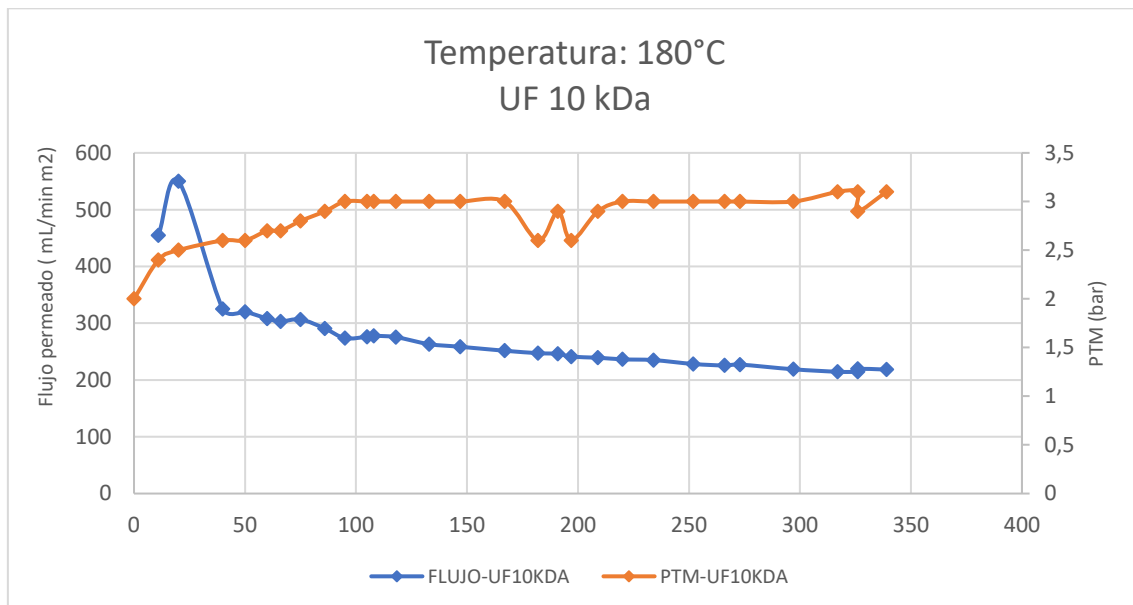


Figura 100. Flujo de permeado y presión transmembrana en la ultrafiltración de 10 kDa con el hidrolizado de 180°C.



Tanto el flujo de permeado como la presión transmembrana se comportaron de manera similar. **El flujo de permeado mostró la mayor de velocidad durante los primeros minutos de filtración.** Posteriormente disminuyó de manera brusca durante los primeros minutos hasta producir una disminución más progresiva estabilizándose finalmente. Este comportamiento es debido al ensuciamiento instantáneo de la membrana, la cual presenta inicialmente los poros limpios, impidiendo el desplazamiento de los compuestos de menor peso molecular, dificultando el paso al permeado de estos.

Para el caso de la PTM se comprobó para todas las membranas un aumento de este valor como consecuencia de la obstrucción de la membrana, lo que genera una mayor presión ejercida por parte de la alimentación alimentada a la membrana.

La mayor velocidad del flujo del permeado resultó ser para el caso de la ultrafiltración con el empleo de la membrana de 10 kDa en la experiencia de trabajar con el producto de extracción de 140 °C, debido a la menor cantidad de compuestos que presenta su alimentación en comparación a 180 °C. En ambos casos, los valores se estabilizaron en una diferencia menos notoria, teniendo un valor final de 480.8 mL/minm² frente a 218.28 mL/minm², para 140 °C y 180°, respectivamente.

En el caso de analizar la presión transmembrana el resultado es inverso; si se trabaja con el hidrolizado de 140 °C, se obtiene una presión final de 2.5 bar, siendo inferior a la presión con el producto de 180 °C, con un valor de 3.1 bar. Este resultado es lógico debido a que trabajando a mayor temperatura en la extracción tanto la variedad como cantidad de los compuestos extraídos va a ser mayor. Esto va a generar en la membrana un aumento mayor de la presión como consecuencia de la acumulación de ellos en la superficie de ella.

Se realizó un estudio de los valores que se obtienen cuando con un hidrolizado concreto, se utilizan distintas membranas. diferentes membranas. Este caso será el hidrolizado de 140 °C, donde se estudió su flujo de permeado y presión transmembrana con la membrana de 10 y 30 kDa. **La ultrafiltración con la membrana de 30 kDa, generó un flujo de permeado bastante menor al obtenido en el caso de utilizar la membrana de 10 kDa.** Los valores que se obtienen finalmente fueron 300 mL/minm² frente a 480.8 mL/minm² que se obtuvo con la membrana de 10 kDa.

La presión aumentó cuando se utilizó la membrana de 10 kDa, con un valor final de 3.5 bar frente a los 2.5 bar que se obtenía en la anterior membrana. Tanto el aumento de la presión como la disminución de la velocidad de filtrado se debe a que el diámetro de corte para la membrana es mayor, facilitando el paso de mayores moléculas a través de la membrana, pero resultando más fácil la obstrucción de la membrana con el paso de alimentación.

Diafiltración

Para las diafiltraciones también se realizó el estudio de la presión transmembrana, así como su flujo de permeado en función del tiempo. Estos valores se representan en las figuras 49 y 50 para la temperatura de 140 °C, y la figura 51 y 52 para la temperatura de 180 °C.

El flujo de permeado durante la operación disminuyó progresivamente, a diferencia de la ultrafiltración. La principal causa es debido a la alimentación introducida, la cual ha sido sometida a la ultrafiltración previamente, siendo más fácil su diafiltración en cuanto a compuestos se refiere. Mientras que la ultrafiltración se pretende separar y concentrar la alimentación, la diafiltración se emplea para purificar el producto obtenido en la ultrafiltración con esa misma membrana, por lo que este está cada vez más “limpio”.

La presión transmembrana, al igual que la diafiltración también fue aumentando a medida que se realizó la operación, como consecuencia de la acumulación de compuestos en la membrana.

No obstante, en alguna diafiltración con la operación a 180 °C, se tuvo que manipular la bomba que alimenta a la membrana debido a los elevados valores que alcanzaba la presión. Esto se refleja en los valores de la presión y flujo de permeado donde su representación temporal muestra ciertos picos.

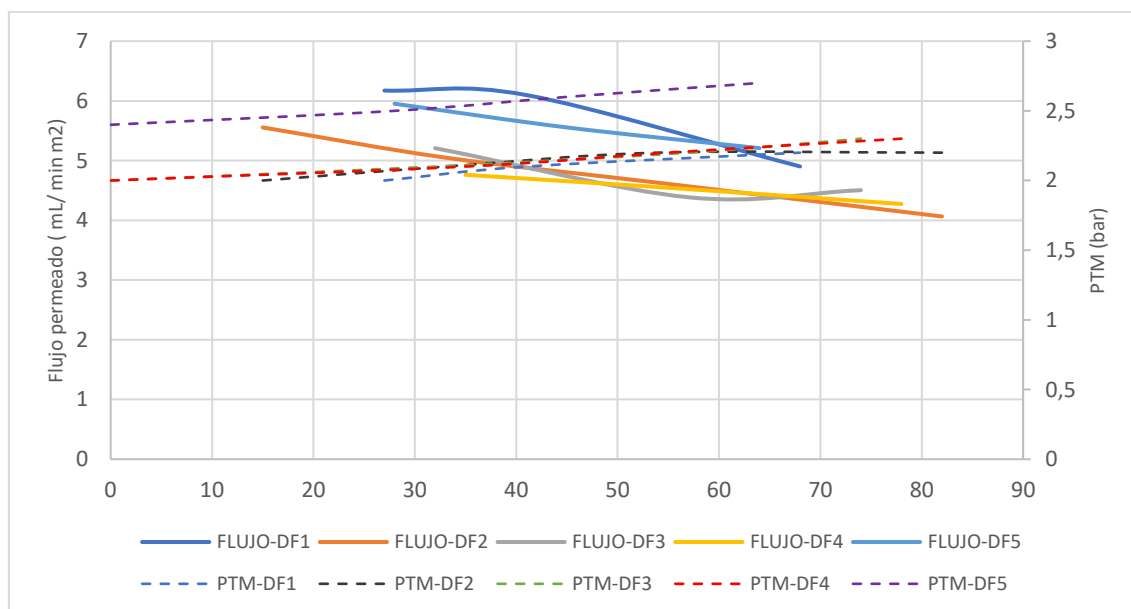


Figura 101. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 10 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

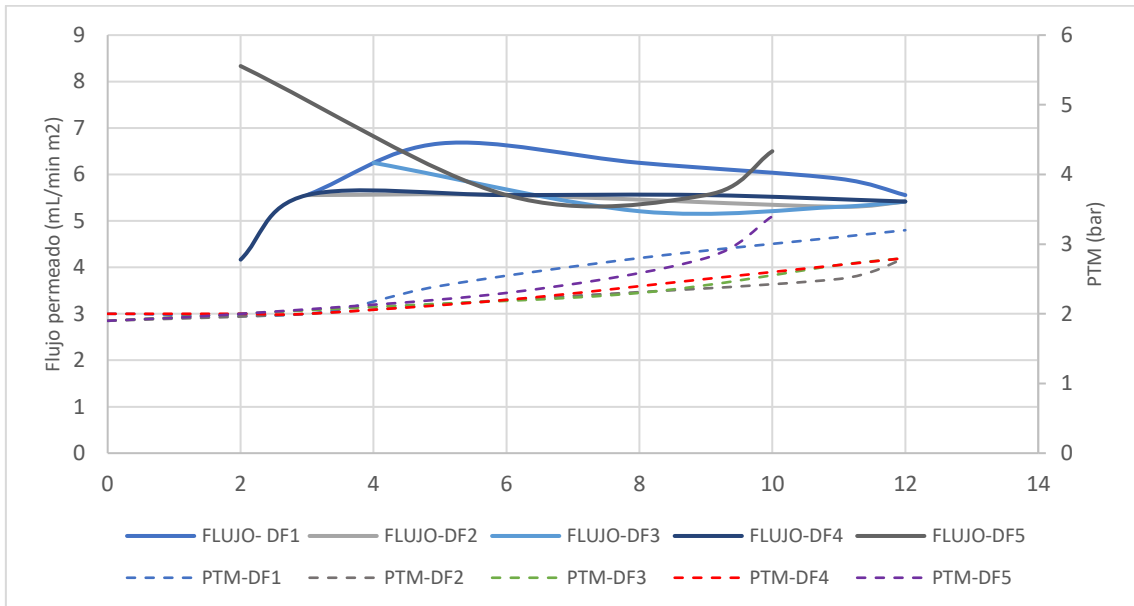


Figura 102. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 30 kDa con el hidrolizado de 140 °C.

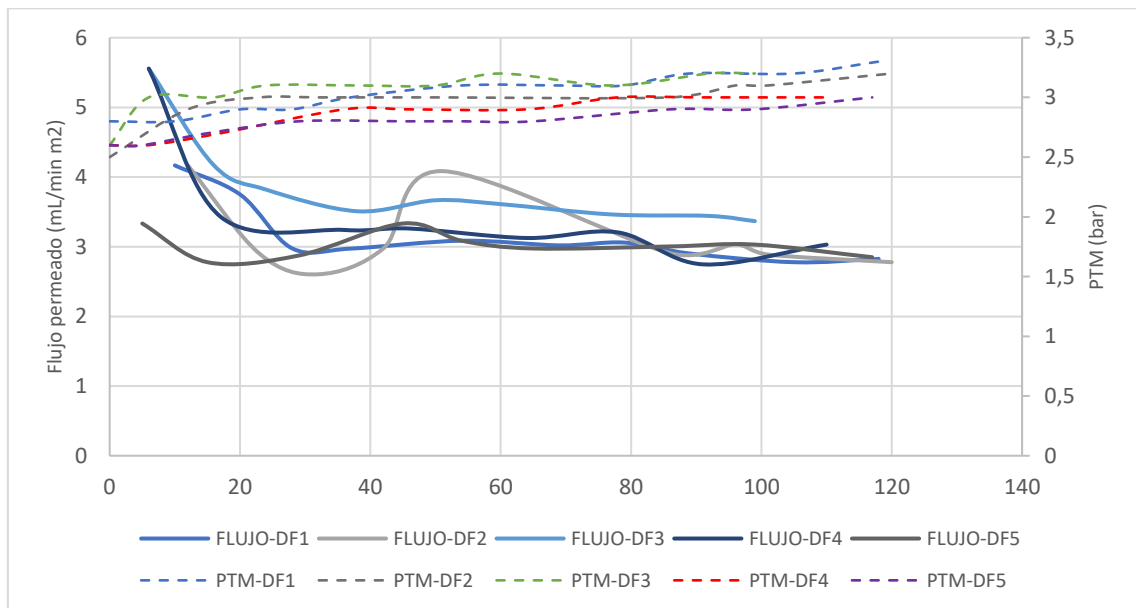


Figura 103. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 10 kDa con el hidrolizado de 180 °C.

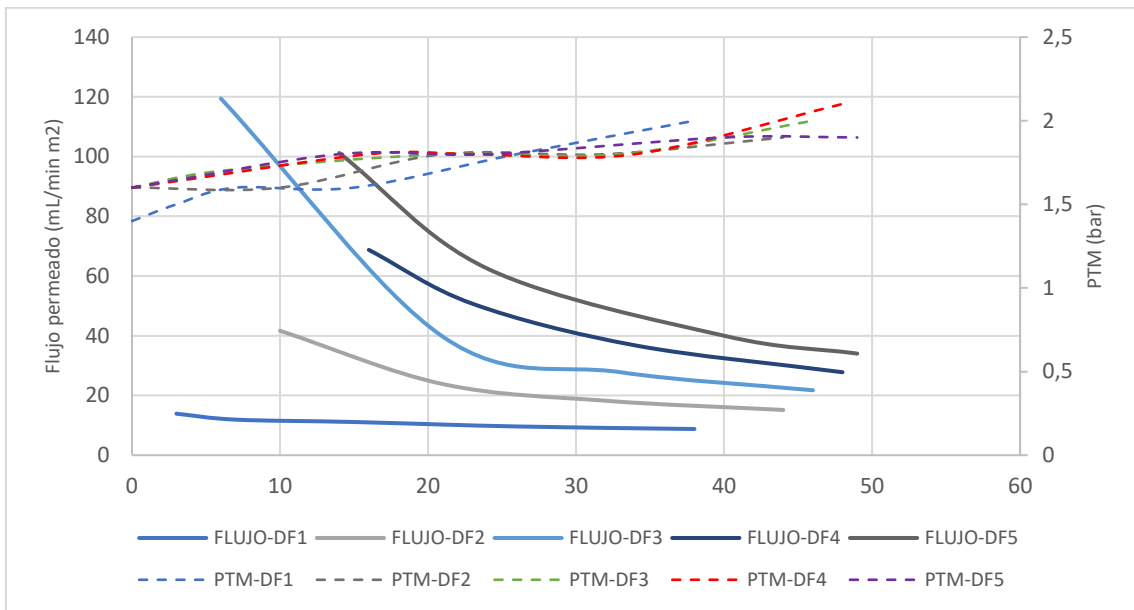


Figura 104. Flujo de permeado y presión transmembrana del agua de diafiltración en la membrana 30 kDa con el hidrolizado de 180 °C.



5. CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Para el desarrollo de este trabajo lo primero que se realizó fue la caracterización de los descartes de zanahoria utilizados en el proceso. Esto permitió comprobar, a mayores de la gran humedad que presenta la pulpa de zanahoria, la gran presencia de extractivos en agua, con un porcentaje del 65.03% en base seca. Estos extractivos en agua incluyen sobre todo sacarosa, glucosa y fructosa. El contenido en hemicelulosas fue de un 8.58% mientras que las pectinas un 5.88%, ambos valores en base seca.

La primera etapa de extracción hidrotermal permitió estudiar la obtención de hemicelulosas, pectinas, azúcares libres y subproductos y la influencia de las variables de operación. Se vio que el aumento de la temperatura de extracción dio lugar a una mayor recuperación de los componentes en el extracto. No obstante, cuando se estudió el comportamiento individual de un reactor se comprobó como el grado de autohidrólisis de pectinas y hemicelulosas aumenta a medida que aumenta la temperatura de operación, lo que se acentúa en los últimos minutos de operación de cada reactor debido al agotamiento de la biomasa. El aumento del número de reactores provocó un aumento en la cantidad recuperada en el extracto. Finalmente se trabajó con reactores precalentados con agua a 90 °C y con reactores sin precalentar. La ausencia de agua precalentada mejoró el rendimiento de extracción sin modificar de forma importante el peso molecular. Ese mayor rendimiento es debido a que no se produce una disminución de temperatura debido a la mezcla. Esta mejora en la extracción tiene lugar tanto para pectinas y hemicelulosas como para azúcares libres y productos de duración, no resultando estos últimos de interés. Se obtuvo un rendimiento de extracción, en la operación a 140°C, de 73.18% para los arabinogalactanos y un 9.09% para las pectinas. En el hidrolizado de 180°C, los valores fueron 94.01% y 8.89%, para arabinogalactanos y pectinas, respectivamente

Esta extracción hidrotermal fue realizada en ciclos, trabajando con un máximo de tres reactores operando al mismo tiempo en serie. Esto permite la posibilidad de trabajar durante grandes periodos de tiempo, introduciendo en cada reactor materia prima fresca, permitiendo extraer durante los tiempos que se requieran y realizarse a gran escala, llegando a extraer grandes cantidades de productos.

Una vez terminada la extracción, ambos hidrolizados presentaron una composición muy heterogénea caracterizada por una amplia distribución de pesos moleculares donde los azúcares libres fueron los componentes mayoritarios. Para la mejora de las características del extracto se aplicaron varias etapas de ultrafiltración y diafiltración con membranas de 30, 10 y 1 kDa. La ultrafiltración dio lugar a la concentración de grupos moleculares gracias a la reducción de un 80 % del volumen de la alimentación.



La diafiltración por su parte permitió mejorar mucha la separación llevada sólo parcialmente en la ultrafiltración, y sobre todo permitió la purificación reduciendo el contenido de azúcares y de subproductos. La diafiltración mejoró mucho en consecuencia las características moleculares, incrementando el peso molecular medio de cada corriente y reduciendo el valor de la polidispersión a niveles casi comerciales, lo que hace adecuado estos productos para aplicaciones futuras.

Los productos de la diafiltración destacaron por su alto contenido en hemicelulosas y pectinas, obteniendo un retenido en la membrana de 30 kDa donde se retuvieron la mayor parte de compuestos más pesados. El permeado obtenido con esta misma membrana presentó unas purezas algo menores, pero consiguiendo agrupar hemicelulosas y pectinas comprendidas entre los 10 y 30 kDa. A la temperatura superior, 180°C, se implementó la membrana de 1 kDa y se reutilizaron parte de los diapermeados del resto de membranas, recuperando en el retenido un gran porcentaje de polisacáridos comprendidos entre 1 y 10 kDa. Finalmente, se consiguió recuperar el 28.82 y 43.55 % de las hemicelulosas y el 37.71% y 100 % el de las pectinas, a 140°C y 180°C, respectivamente.

Una vez obtenidos estos productos, en estado líquido, son ya adecuados para su secado y transformación en productos. El trabajo desarrollado por dos estudiantes del grupo consistió en dicho secado y en la transformación de las fracciones purificadas en films biodegradables con aplicaciones potenciales en la industria del envasado de alimentos.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



Universidad de Valladolid



6. BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

- Abadiano, L. (2013). Operaciones Unitarias: Ultra/nanofiltración. Diafiltración. Retrieved from <https://es.slideshare.net/Lauryj/ultrananodia-filtracin%0D>
- Arruda, I. R. S., Albuquerque, P. B. S., Santos, G. R. C., Silva, A. G., Mourão, P. A. S., Correia, M. T. S., ... Carneiro-da-cunha, M. G. (2015). Structure and rheological properties of a xyloglucan extracted from *Hymenaea courbaril* var . *courbaril* seeds. *International Journal of Biological Macromolecules*, *73*, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.001>
- Báez, J. E. (2007). *Generadores de Colores Naturales : Carotenos y Xantofilas*. *1*(7), 234–239.
- Blázquez, M. D. L. Á. (n.d.). *Los residuos agrícolas y de origen animal*.
- Cabeza, A., Sobrón, F., Yedro, F. M., & García-Serna, J. (2015). Two-phase modelling and simulation of the Hydrothermal fractionation of holm oak in a packed BEd reactor with hot pressurized water. *Chemical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.024>
- Cáceres, V. D. (2013). *Estudio de los parámetros del MBR de helados Alacant a través de la viscosidad del licor mezcla*. Univerdad de Alicante.
- Calvo, M. (n.d.). Pectinas. Retrieved from Bioquímica de los alimentos website: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/pectinas.html>
- Carranco Jáuregui, María Elena Calvo Carrillo, M. de la C., & Pérez-Gil Romo, F. (2011). Carotenoides y su función antioxidante: Revisión. Retrieved from Archivos Latinoamericanos de nutrición website: <https://www.alanrevista.org/ediciones/2011/3/art-1/>
- Carrazzoni, N. E. (1958). *Estudio de pectinas comerciales argentinas*. Universidad de Buenos Aires.
- Castillo-Urueta, P., García-Gómez, R. S., & Bazúa, D. De. (2003). *El consumo de fructosa*. 77–84.
- Cerón-Carrillo, T. G., Palou, E., & López-Malo, A. (2010). *Pulsos eléctricos: fundamentos y aplicaciones en alimentos*. 18.
- Christiaens, S., Uwibambe, D., Uyttbroeck, M., Droogenbroeck, B. Van, Loey, A. M. Van, & Hendrickx, M. E. (2015). LWT - Food Science and Technology Pectin characterisation in vegetable waste streams : A starting point for waste valorisation in the food industry. *LWT - Food Science and Technology*, *61*(2), 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.054>
- Clementz, A., Torresi, P. A., Yori, J. C., Molli, J. S., Cardell, D., & Mammarella, E. (2019). LWT - Food Science and Technology Novel method for valorization of by-products from carrot discards. *LWT - Food Science and Technology*, *100*(October 2018), 374–380. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.085>



- Combustible de zanahorias. (2013). Retrieved from El Mundo website:
<https://www.elmundo.es/elmundo/2013/04/02/natura/1364894573.html>
- Dansa, A. M., Bougardt, F., & Nocera, P. (2017). *Perfil del mercado de zanahoria*.
- Dey, S., & Rathod, V. K. (2013). Ultrasonics Sonochemistry Ultrasound assisted extraction of b - carotene from *Spirulina platensis*. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 20(1), 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.010>
- Domínguez, J. M. O. (2003). *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre Kluyveromyces marxianus*. Universidad Complutense de Madrid.
- Dranca, F., & Oroian, M. (2018). Extraction , purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. *Food Research International*, 113(February), 327–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.065>
- Ferreira Lazarte, Á. (2015). *Obtención de pectooligosacáridos derivados de pectinas ded cítricos y de manzana utilizando extractos enzimáticos comerciales*. Universidad de Madrid.
- Gabriel, J., & Mazín, L. (2008). *Control de la inversión de la sacarosa en el proceso de elaboración de jarabe simple de bebidas carbonatadas*. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Gallina, G., Alfageme, E. R., Biasi, P., & García-serna, J. (2018). Bioresource Technology Hydrothermal extraction of hemicellulose : from lab to pilot scale. *Bioresource Technology*, 247(July 2017), 980–991. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.155>
- Hiranvarachat, B., Devahastin, S., Chiewchan, N., & Raghavan, G. S. V. (2013). Structural modification by different pretreatment methods to enhance microwave-assisted extraction of b -carotene from carrots. *Journal of Food Engineering*, 115(2), 190–197.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.012>
- Houben, K., Jolie, R. P., Fraeye, I., Loey, A. M. Van, & Hendrickx, M. E. (2011). Comparative study of the cell wall composition of broccoli , carrot , and tomato : Structural characterization of the extractable pectins and hemicelluloses. *Carbohydrate Research*, 346(9), 1105–1111. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.04.014>
- Immerzeel, P. (2005). *Characterization of carrot arabinogalactan proteins*. Wageningen University, The Netherlands.
- Irezabal, L. C. (n.d.). *Filtración por membrana*. Retrieved from
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=2ahUKewib1Zarjt3iAhWv3OAKHcinDIAQFjABegQIABAC&url=http%3A%2F%2Fsgpwe.izt.uam.mx%2Ffiles%2Fusers%2Fuami%2Fmici%2Ffiltracion_por_membrana.pdf&usg=AOvVaw0EzNaI-3PsJxED1d5CK0uy
- Jafari, F., Khodaiyan, F., Kiani, H., & Saeid, S. (2017). Pectin from carrot pomace : Optimization of extraction and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1315–1322.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.013>



- Jin, Q., Yang, L., Poe, N., & Huang, H. (2018). Trends in Food Science & Technology Integrated processing of plant-derived waste to produce value-added products based on the biorefinery concept (Elsevier; Vol. 74). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.014>
- Labrador, A. M. (2016). *Caracterización de pectinas industriales de cítricos y su aplicación como recubrimientos de fresas Máster en Química Agrícola y Nuevos Alimentos*.
- Lara-Núñez, A., & Díaz-Pontones, D. M. (2011). *Movilización de mananos de reserva en semillas durante la germinación y post-germinación*. (Vol. 30). Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Lasheras, M. S. (2004). *Análisis de sistemas pectinolíticos y caracterización de las pectinasas PelA de Paenibacillus sp. BP-23 e YvpA de Bacillus subtilis* (Universidad de Barcelona). Retrieved from <https://es.slideshare.net/CamiloDominguezMesa/tesis-pectina>
- Leslie, B., & Bribiesca, C. (2013). Enzimas xilanolíticas bacterianas y sus aplicaciones industriales. *Revista Especializada En Ciencias de La Salud*, 16(1), 19–22.
- Mancilla, C. G. E., Rosas, T. M., Pérez, S. L. J., Castrejón, C. R., & Blanco, E. Z. (n.d.). *Extracción y separación de lípidos terpenicos carotenos* (Universidad del Valle de México). Retrieved from <https://es.scribd.com/doc/16675104/7-EXTRACCION-Y-SEPARACION-DE-CAROTENOS-DE-LA-ZANAHORIA>
- Molina, M. J. C. (2015). *Nuevos procesos catalíticos para la obtención de furfural*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Muñi, Á., Páez, G., Faría, J., Ferrer, J., & Ramones, E. (2005). *Eficiencia de un sistema de ultrafiltración/nanofiltración tangencial en serie para el fraccionamiento y concentración del lactosuero*. Universidad de Zulia (Venezuela).
- Mustapa, A. N., Manan, Z. A., Azizi, C. Y. M., Setianto, W. B., & Omar, A. K. M. (2011). Extraction of β -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. *Food Chemistry*, 125(1), 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.042>
- Negro, M. J., Martínez, J. M., Mañero, J., Sáez, F., & Martín, C. (1990). *Efecto del pretratamiento con explosión por vapor en la hidrólisis enzimática de madera de eucalipto y bagazp de sorgo*. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas.
- Neira, L. S. D. (2010). *Principios Básicos de la Química y Bioquímica de Alimentos* (E. U. de la Serena, Ed.). Retrieved from <https://books.google.es/books?id=RgBtDwAAQBAJ&pg=PA58&lpq=PA58&dq=hmf+degradacion+hexosas&source=bl&ots=juc2qKx0IE&sig=ACfU3U0JUcRLU7orxOoSPfHMCJqhPp7XlG&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiNob7ksM7oAhXn1uAKHVWYC6cQ6AEWAHoECAsQLg#v=onepage&q=hmf+degradacion+hexosas&f=false>
- Nicholas, C., Pérez-almeida, I., & Carpita, N. C. (2006). *Las β -Galactosidasa y la dinámica de la pared celular*.

- Nora Aimaretti, Carolina Ybalo, Mercedes Escorcía, A. C. (2012). *Revaloración de descartes agroindustriales para la obtención de bioetanol*. Universidad del Centro Educativo Latinoamericano.
- Palacio, L., & Prádanos, P. (1990). *Procesos de separación : membranas en el día a día*. 5–10.
- Pasandide, B., Khodaiyan, F., Mousavi, Z. E., & Hosseini, S. S. (2017). Optimization of aqueous pectin extraction from Citrus medica peel peels. *Carbohydrate Polymers*, 178(August), 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.098>
- Pectina. (n.d.). Retrieved from EcuRed website: <https://www.ecured.cu/Pectina>
- Peng, F., Peng, P., Xu, F., & Sun, R. C. (2012). Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, 30(4), 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>
- Pérez, F. N. R., & Vílchez, E. A. Z. (2007). *Efecto de diferentes residuos de origen vegetal y animal en algunas características física, química y biológica del compost*. UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA FACULTAD DE AGRONOMIA.
- Quero Maroto, H. (2007). *Comparativa de ampliación E.D.A.R. mediante reactor biológico convencional o MBR. Membranas (ultrafiltración)* (Universidad Politécnica de Cataluña). Retrieved from https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=2ahUKEwjuidqAkt3iAhWExoUKHTXmAVsQFjAlegQIBBAC&url=https%3A%2F%2Fupcommons.upc.edu%2Fbitstream%2Fhandle%2F2099.1%2F4432%2FAnejo%2520A%2520Membranas.pdf%3Fsequence%3D2%26isAllowed%3Dy&usq=AOvVaw1T8dL9Z_LX1hgnhFPoVh5s
- Quintana, A., Oliva, H., Hern, C., & Mechetnov, E. P. (2018). *Carotenoides . ¿Qué son y para qué se usan?* 64, 55.
- Rajinipriya, M., Nagalakshmaiah, M., Robert, M., & Elkoun, S. (2018). Industrial Crops & Products Homogenous and transparent nanocellulosic fi lms from carrot (Elsevier; Vol. 118). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.076>
- Renato, A., Mazzutti, S., Suzana, K., Vitali, L., Regina, S., & Ferreira, S. (2019). Optimization of green PLE method applied for the recovery of antioxidant compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L .) shell. *Food Chemistry*, 298(May), 125061. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125061>
- Ribas-Agustí, A., Van Buggenhout, S., Palmero, P., Hendrickx, M., & Van Loey, A. (2014). Investigating the role of pectin in carrot cell wall changes during thermal processing: A microscopic approach. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 24, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.09.005>
- Rivas Siota, S. (2014). *Valorización De Hemicelulosas De Biomasa Vegetal* (Universidad de Vigo). Retrieved from [http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/141/Valorización de hemicelulosas de biomasa vegetal.pdf?sequence=1](http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/141/Valorización%20de%20hemicelulosas%20de%20biomasa%20vegetal.pdf?sequence=1)



- Rodríguez Berdaguer, B. (2018). *Consumo de azúcares añadidos en la población española: repercusiones en la salud*. Universidad Complutense. Facultad de Farmacia.
- Rodríguez, J. F. (2014). *Fraccionamiento del licor gastado en pastado al sulfito ácido mediante ultrafiltración*. Universidad del País Vasco.
- Ruiz Aceituno, L. (2015). *Nuevos métodos de extracción y fraccionamiento de carbohidratos bioactivos*. 233.
- Saini, R. K., & Keum, Y. (2018). Carotenoid extraction methods : A review of recent developments. *Food Chemistry*, 240(April 2017), 90–103.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.099>
- Sánchez Riaño, A. M.; Gutiérrez Morales, A. I.; Muñoz Hernández, J. A. y Rivera Barrero, C. A. (n.d.). *Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos Bioethanol Production from agroindustrial lignocellulosic byproducts*. 61–91.
- Sanz Tejedor, A. (n.d.). Tecnología de la celulosa. La industria papelera. Retrieved from Química Orgánica Industrial website: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php>
- Sebasti, J. (2017). *Tecnología de membrana. Ultrafiltración*. Universidad del Valle (Colombia).
- Sebastián, Caparrós Jiménez Baldovín, F. L., Carmona, J. A., & Velasco, G. G. (2009). *Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos*. Universidad de Huelva.
- Stoklosa, R. J., Latona, R. J., Bonnailie, L. M., & Yadav, M. P. (2019). Evaluation of arabinoxylan isolated from sorghum bran , biomass , and bagasse for film formation ☆. *Carbohydrate Polymers*, 213(September 2018), 382–392.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.018>
- Surbhi, S., Rc, V., Deepak, R., Hk, J., & Kk, Y. (2018). *A review : Food , chemical composition and utilization of carrot (Daucus carota L .) pomace*. 6(3), 2921–2926.
- Uro, I. (2017). Food and Bioproducts Processing Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. *Food and Bioproducts Processing*, 6, 147–161.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.009>
- Ventrera, N. B., Guinle, V., & Tapia, O. (2013). *Caracterización por contenido de β - carotenos de ocho cultivares de zanahoria (Daucus carota L .) y su relación con el color Characterization β - carotene content of eight cultivars of carrot (Daucus carota L .) and its relation to the color*. 45(2), 211–218.
- Volumen de zanahorias producidas en España en 2017, por comunidad autónoma (en miles de toneladas). (n.d.). Retrieved from Statista website:
<https://es.statista.com/estadisticas/510964/produccion-de-zanahorias-en-espana-por-comunidad-autonoma/>



- Water and Environmental Engineering Group. (2015). *Filtración en membrana y ósmosis inversa* (Universidad da Coruña). Retrieved from <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=2ahUKEwib1Zarjt3iAhWv3OAKHcinDIAQFjAJegQIBxAC&url=https%3A%2F%2Fwww.wateractionplan.com%2Fdocuments%2F177327%2F558161%2FFiltraci%25C3%25B3n%2Ben%2Bmembrana%2B%25C3%25B3smosis%2Binversa.pdf%2Fc6e09095-3730-c07e-42e8-3f9db4f7e28b&usg=AOvVaw2R047Cr5Q5codHYNzSOdhZ>
- Yedro, F. M., Cantero, D. A., Pascual, M., García-serna, J., Cocero, J., Yedro, F. M., ... Cocero, M. J. (2015). Hydrothermal fractionation of woody biomass : lignin effect over sugars recovery. *Bioresource Tecnology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.004>
- Zanahoria. Origen y producción. (2019). Retrieved from Frutas y hortalizas. website: <https://www.frutas-hortalizas.com/Hortalizas/Origen-produccion-Zanahoria.html>
- Zapata Montoya, J. E. (2006). *Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membrana cerámicas de ultrafiltración*. Universidad de Granada. Instituto de Biotecnología.