



UNIVERSIDAD DE BURGOS
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ULTRAFILTRACIÓN EXTRACTIVA CON ÁCIDO DI-
NONILNAFTALENOSULFÓNICO APLICADO A LA
RECUPERACIÓN DE BETAÍNA**

TESIS DE MASTER

BEATRIZ MARTÍNEZ GUANTES

17 de Julio de 2008



UNIVERSIDAD DE BURGOS
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Dra. Dña. María Olga Ruiz Pérez
Profesor Contratado Doctor Fijo del Área de Ingeniería Química de la
Universidad de Burgos

Dra. Dña. María Isabel Escudero Barbero
Profesor Titular del Área de Ingeniería Química de la Universidad de
Burgos

Certifican:

Que Dña. Beatriz Martínez Guantes, ha realizado bajo nuestra dirección en el Área de Ingeniería Química del Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos de la Universidad de Burgos el trabajo descrito en la presente memoria y titulado «Ultrafiltración extractiva con ácido di-nonilnaftalenosulfónico aplicado a la recuperación de betaína», que se corresponde con el trabajo experimental de fin de estudios. La memoria presentada corresponde al desarrollo de la Tesis de Master del Master Europeo en Seguridad y Biotecnologías Alimentarias.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Burgos a 7 de julio de 2008.

Fdo. María Olga Ruiz Pérez

Fdo. María Isabel Escudero Barbero

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	3
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	7
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
6. CONCLUSIONES.....	22
7. REFERENCIAS.....	23

RESUMEN. En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de ultrafiltración extractiva de betaína de disoluciones acuosas con ácido di-nonilnaftalenosulfónico (DNNSA) disuelto en n-heptano a 30 y 40°C utilizando contactores de fibras huecas de polipropileno (Celgard X-50). Se ha analizado el proceso de re-extracción de betaína desde la fase orgánica cargada usando una disolución de hidróxido de sodio. Asimismo, se ha optimizado el proceso integrado de extracción- reextracción de betaína utilizando dos contactores de membrana dispuestos en serie, esta configuración asegura que no tenga lugar la saturación del agente extractante, ya que se regenera continuamente en el módulo de reextracción. La evaluación del proceso requiere la construcción de un modelo matemático que implica la resolución conjunta de los balances de materia en estado no estacionario a los tanques de mezcla y las ecuaciones cinéticas de transferencia de materia a través de los módulos de membranas. Esta modelización de los resultados permite cuantificar el coeficiente global de transferencia de materia, parámetro cinético necesario para el cambio de escala. En este estudio se examina la influencia de los siguientes factores sobre el coeficiente global de transferencia de materia: la concentración de DNNSA en la fase orgánica, la concentración de betaína en la fase acuosa, del pH, de la temperatura y la influencia de la velocidad de los flujos en el módulo.

Palabras clave: Ultrafiltración extractiva de betaína, contactores de membrana, fibras huecas, transporte facilitado, correlaciones de transferencia de materia, re-extracción

1. INTRODUCCIÓN

La betaína (N,N,N-trimetilglicina, Figura 1) es un compuesto nitrogenado donador de grupos metilo que está presente en los residuos industriales de las azucareras, hasta un 6-7% en las melazas de remolacha y hasta un 4% en las vinazas de fermentación [1-6]. Su recuperación de estos residuos tiene interés industrial por el valor de aplicación biotecnológico que el propio compuesto presenta en la industria alimentaria, de cosméticos y farmacéutica, a la vez que se eliminan riesgos de contaminación medioambiental debido a que su vertido puede producir la eutrofización del cauce receptor. Su espectro de aplicación es muy amplio, se utiliza para reducir los niveles de homocisteína en sangre, tóxico que promueve la arterosclerosis y la osteoporosis [9], evita trastornos hepáticos e infecciones renales [10] y se emplea como complemento nutricional en alimentación animal principalmente de pollos y peces [11]. Es un protector de la mucosa gástrica [12] y se usa como aditivo en pastas de dientes para evitar la sequedad bucal [13], y en productos cosméticos (champús, geles y preparados de limpieza de la piel) altamente recomendados en afecciones dermatológicas [14]. Además, los ésteres de betaína se emplean como materiales biodegradables de aplicación en la producción de papel, en sustitución de los ésteres catiónicos habituales, y en la formación de nuevos plásticos transparentes [15].

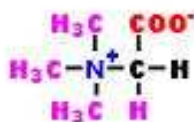


Figura 1. Fórmula estructural de Betaína.

El trabajo de investigación que configura la presente memoria de Tesis de Master se ha centrado en el estudio de la nueva tecnología híbrida de ultrafiltración extractiva empleando contactores de membrana de fibras huecas, consistente en un proceso de extracción reactiva con disolventes asistido con membranas y aplicado a la concentración y separación de betaína. La finalidad de esta investigación ha sido avanzar en el conocimiento científico y tecnológico, analizando no sólo la viabilidad técnica del proceso de recuperación de betaína,

sino la evaluación crítica de las ventajas tecnológicas que presenta para configurarse como un proceso alternativo a los procesos convencionales (intercambio iónico con resinas y procesos cromatográficos) empleados en su separación [1-8].

Los módulos o contactores de membrana de fibras huecas son unidades compactas de membranas ultraporosas que permiten poner en contacto la fase alimentación y el disolvente manteniendo la interfase inmobilizada en el interior de los poros (hidrofóbicos o hidrófilicos) de la membrana, como consecuencia de una diferencia de presiones a ambos lado de la misma, evitando así el contacto íntimo y la emulsión de las fases. En estos módulos una de las fases circula por el interior de las fibras huecas y la otra por la carcasa, al estilo de un intercambiador de calor. Los coeficientes de transferencia de materia son similares a los obtenidos con las técnicas de extracción convencional pero el mayor área interfacial por unidad de volumen permite trabajar con un equipo mucho más pequeño (unas 500 veces menor) alcanzando altas velocidades de separación. El rendimiento de la extracción puede ser del orden de 1200 veces los obtenidos con la extracción convencional, siempre que las condiciones de operación sean las adecuadas. Los parámetros a optimizar son tan sólo el tipo de material que configura la membrana, tipo y concentración de la solución extractante y del agente de re-extracción, el pH, la temperatura del proceso, los flujos de ambas corrientes y configuración de las mismas en corrientes paralelas o en contracorriente. Las limitaciones del proceso son las inherentes a la polarización de la concentración y al ensuciamiento de la membrana.

El interés de esta tecnología reside en las ventajas que aporta frente a los procesos convencionales, siendo capaz de reunir en un único proceso las ventajas de las técnicas de extracción con disolventes y de concentración con membranas, para aumentar la eficacia de la separación (procesos más selectivos) y reducir los costes de operación (varios procesos en uno) realizando separaciones a gran escala de forma continua. Además, está enmarcada dentro de la denominación de “tecnologías limpias”, que implica bajo consumo energético y de reactivos, lográndose la reutilización de todos los productos y la obtención de menos residuos y contaminantes, contribuyendo así a la sostenibilidad del medio ambiente.

Otra ventaja importante de esta tecnología es que la etapa de re-extracción se puede integrar al proceso de extracción incorporando un segundo módulo en serie, cuyas corrientes de entrada sean la fase orgánica cargada con el soluto procedente de la etapa de extracción y la solución de reextracción o stripping. Esta configuración asegura que no tenga lugar la saturación del agente extractante, ya que se regenera continuamente en el módulo de reextracción, lo que permite la reducción del volumen de fase orgánica o disolvente a utilizar.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación está enfocado en el estudio del proceso de recuperación de betaína de disoluciones acuosas empleando como técnica de extracción no dispersiva la tecnología híbrida de ultrafiltración extractiva con contactores de membranas de fibras huecas, tratando de cubrir los siguientes objetivos parciales:

1. Optimización de la velocidad de transferencia de materia del proceso de extracción de betaína empleando contactores de membrana de fibras huecas. Evaluación de la influencia de la hidrodinámica (número de Reynolds) de las fases, acuosa y orgánica, y de la concentración de betaína en la alimentación y de DNNSA en la fase orgánica.

2. Puesta en marcha del proceso de reextracción de betaína desde la fase orgánica, donde se encuentra como sal del ácido sulfónico, hacia la fase de reextracción (stripping) al objeto de obtener la mayor recuperación posible de la betaína.
3. Evaluación de la viabilidad del proceso integrado de extracción-reextracción de betaína utilizando dos contactores de fibras huecas en serie y con corrientes paralelas. Estudio del modo de operación: efecto del pH y de la temperatura.
4. Determinación de los coeficientes globales de transferencia de materia utilizando un modelo matemático sencillo aplicado tanto a las etapas de extracción y de reextracción de betaína por separado como al proceso integrado. Estimación de los valores de las resistencias a la transferencia de materia para cada una de las fases.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

Un *contactor o módulo de membrana* es un dispositivo que lleva a cabo operaciones de transferencia de materia líquido-líquido sin dispersión de una fase en la otra. La extracción con membranas sin dispersión se a cabo utilizando membranas ultraporosas, en este caso la interfase acuosa-orgánica se estabiliza en los poros de la membrana, aplicando una diferencia de presión entre ambas fases y evitando así la dispersión de una de las fases en la otra. En el caso de que la membrana sea hidrófoba (como sucede en esta investigación), la fase acuosa no penetrará en los poros, mientras que la fase orgánica tenderá a mojar la membrana, pasando a través de los poros. Este flujo de fase orgánica a través de los poros de la membrana puede evitarse aplicando un exceso de presión sobre la fase acuosa que circula por el otro lado de la membrana [16, 17].

Para asegurar que la extracción se realiza sin dispersión, la sobrepresión en la fase que no moja los poros no deberá exceder a un valor crítico (ΔP_{cr}). Este valor crítico de diferencia de presión es lo que se conoce como *presión crítica*. Si la membrana porosa está formada por un conjunto de poros cilíndricos y paralelos de radio r_p , entonces la presión crítica para la extracción líquido-líquido puede expresarse según la siguiente ecuación [16]:

$$\Delta P_{cr} = \frac{2\gamma_{wo} \cos \theta_c}{r_p} \quad (1)$$

donde γ_{wo} es la tensión interfacial del sistema acuoso-orgánico y θ_c es el ángulo de contacto medido desde el poro hasta la tangente de la interfase líquido-líquido. A partir de la Ec. 1 se observa que un ángulo de contacto grande conlleva una menor diferencia de presión. Un mayor ángulo de contacto indica una mayor diferencia de polaridad entre el fluido y la membrana, de lo que se puede esperar que será necesaria menos energía para sacar el fluido humectante del poro [18].

La extracción líquido-líquido con membranas es una tecnología híbrida que trata de reunir en una operación las ventajas de dos tecnologías de separación diferentes, como son la elevada capacidad y selectividad de la extracción con disolventes y la facilidad de operación de las tecnologías de membranas. Se trata además de una *“tecnología limpia”* englobada dentro de las tecnologías verdes por su bajo consumo energético y de reactivos químicos. La extracción en membranas porosas presenta las siguientes *ventajas sobre los diseños convencionales*:

1. Se evita la dispersión, evitando así la formación de espumas o emulsiones.
2. No es necesario que los fluidos tengan distintas densidades, como ocurría en los contactores convencionales con dispersión de las fases.

3. Permiten la variación de los flujos en el proceso de forma independiente, evitando así los problemas de carga, acanalamiento e inundación.
4. El cambio de escala del equipo se realiza fácilmente al tratarse de sistemas modulares.
5. Es posible realizar operaciones asépticas. Esta característica es ventajosa en procesos como fermentación.
6. El área interfacial es conocida y constante, lo que permite realizar predicciones más exactas que con los contactores de fase dispersa convencionales [18].
7. La eficacia, medida como la altura de la unidad de transferencia, es substancialmente mayor para los contactores de membrana que con contactores convencionales [18].
8. Permiten trabajar con pequeñas cantidades de disolventes.
9. Las membranas de fibra hueca tienen un área interfacial por unidad de volumen superior a muchos equipos convencionales de absorción o extracción, lo que produce una mayor transferencia de materia. El rendimiento de la extracción en módulos de fibras huecas puede ser del orden de 1200 veces el obtenido con la extracción convencional [19].

Por otro lado, también existen *inconvenientes* [18]:

1. Aparece una nueva resistencia para la transferencia de materia: la resistencia de la propia membrana. Generalmente, esta resistencia no es importante y puede ser minimizada.
2. Las membranas sufren ensuciamiento. Este fenómeno es más acusado en procesos conducidos por gradientes de presión, que en los conducidos por gradientes de concentración, como es el caso de los contactores de membrana.
3. Las membranas tienen una vida limitada.

Estas desventajas son generalmente contrarrestadas por las numerosas ventajas citadas anteriormente.

3.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA

Considerando un proceso de extracción líquido-líquido reactiva en un módulo de fibras huecas hidrofóbicas, donde la fase acuosa circula por el interior de las fibras huecas y la fase orgánica circula por la carcasa, y la interfase acuosa-orgánica está inmovilizada en la boca del poro, siendo la fase orgánica la que ocupa los poros, la transferencia del soluto desde la fase acuosa hacia la fase orgánica tiene lugar mediante las siguientes etapas:

- Difusión del aminoácido a través de la fase acuosa hacia la membrana.
- Reacción química en la interfase acuosa-orgánica, del aminoácido con el agente extractante (sal de amonio).
- Difusión del aminoácido como sal de amonio a través de la membrana.
- Difusión del aminoácido extraído desde la membrana hacia el seno de la disolución orgánica.

En la Figura 2. se muestra el perfil de concentración de las especies, para la *extracción reactiva de betaína en módulos de fibras huecas*. C_w y C_o son las concentraciones de betaína en fase acuosa y de sal del ácido sulfónico-betaína en fase orgánica respectivamente, d_i y d_e son los diámetros internos y externos de la fibra hueca respectivamente.

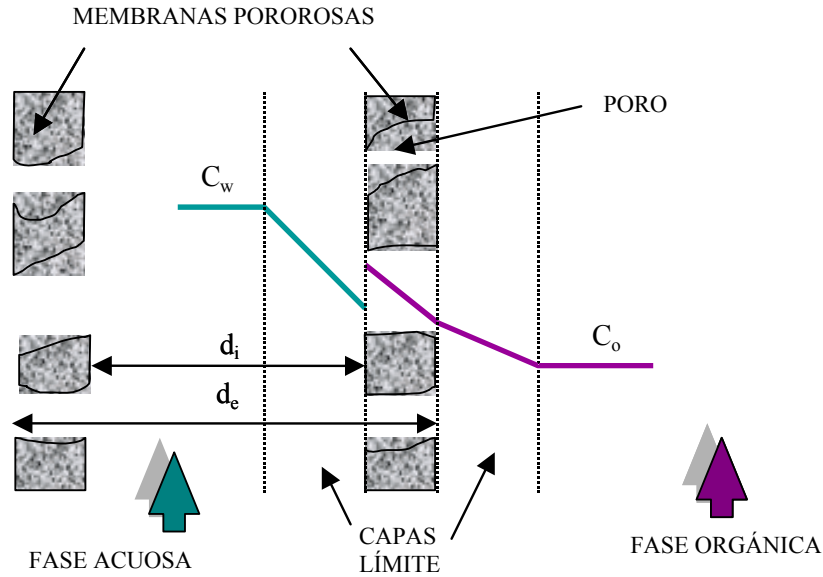


Figura 2. Perfiles de concentración para la extracción líquido-líquido de betaína en contactores de fibra hueca.

3.1.1. Coeficientes de transferencia de materia: membranas hidrófobas

El flujo de soluto, J_A , desde la fase acuosa hacia la orgánica, a través de los poros de la membrana se puede expresar en función del coeficiente global de transferencia de materia. Si el coeficiente global de transferencia de materia está basado en la fase acuosa, el flujo de soluto vendrá dado por la siguiente ecuación:

$$J_A = K_w A_m (C_{Aw} - C_{Aw}^*) \quad (2)$$

donde K_w es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase acuosa, A_m es el área de la membrana, C_{Aw} es la concentración de soluto en fase acuosa para un tiempo t , y C_{Aw}^* es la concentración en fase acuosa en el equilibrio en ese mismo tiempo.

Asumiendo *un modelo de resistencias en serie* y considerando que la etapa de reacción química es instantánea, el coeficiente global de transferencia de materia puede expresarse como la suma de tres términos, la resistencia a la transferencia de materia en la capa límite de la fase acuosa, a través de la fase orgánica que rellena los poros de la fibra y en la capa límite orgánica. Cuando la fuerza impulsora está basada en la fase acuosa:

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{k_w} + \frac{d_i}{D d_{lm} k_m} + \frac{d_i}{D d_e k_o} \quad (3)$$

donde D es el coeficiente de distribución del soluto entre las fases orgánica y acuosa, k_w , k_m y k_o son los coeficientes individuales de transferencia de materia en la fase acuosa, en la membrana y en la fase orgánica respectivamente, y d_i , d_e y d_{lm} son los diámetros interno, externo y medio logarítmico respectivamente. El primer término de la derecha de la ecuación (3) representa la resistencia a la transferencia de materia en la fase acuosa, el segundo término representa la resistencia en la membrana y el tercer término es la resistencia en el disolvente orgánico de extracción.

Si la fuerza impulsora está basada en la fase orgánica, el flujo de soluto vendrá dado por:

$$J_A = K_o A_m (C_{Ao}^* - C_{Ao}) \quad (4)$$

donde K_o es el coeficiente global de transferencia de materia basado en la fase orgánica, C_{Ao} es la concentración del soluto de interés en fase orgánica y C_{Ao}^* es la concentración de equilibrio en dicha fase. En este caso la inversa del coeficiente global de transferencia de materia viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{K_o} = \frac{d_i}{k_o d_e} + \frac{d_i}{k_m d_{lm}} + \frac{d_i D}{k_w d_i} \quad (5)$$

Se puede considerar que la velocidad de transferencia de materia no se ve influenciada por las cinéticas de reacción ya que la reacción de intercambio iónico interfacial entre el aminoácido y la sal de betaína del ácido sulfónico puede ser considerada como instantánea.

Por tanto, las Ecs. 3 y 4 asumen las siguientes condiciones [16, 18]:

- Estado estacionario en el sistema.
- En la interfase líquido-líquido se alcanza el equilibrio.
- El tamaño de poro y la penetración de la fase orgánica en el poro son uniformes a lo largo de toda la membrana.
- La velocidad de transferencia de materia, la distribución del aminoácido en el equilibrio y el área interfacial, no se ven afectadas de forma significativa por la curvatura de la interfase acuosa-orgánica.
 - No es necesario ninguna corrección al flujo en el seno de la disolución, es decir, la velocidad de transferencia de materia se describe adecuadamente mediante el coeficiente individual en la capa límite.
 - El transporte de soluto tiene lugar únicamente a través de los poros de la membrana.
 - La fase acuosa y la fase orgánica son inmiscibles.
 - La distribución del soluto en el equilibrio es constante en el intervalo de concentraciones de interés práctico.

Considerando el modelo de película, el coeficiente individual de transferencia de materia en la membrana puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$k_m = \frac{D_{Am} \varepsilon}{\delta \tau} \quad (6)$$

donde D_{Am} es el coeficiente de difusión de la sal betaína-ácido sulfónico en la membrana, ε es la porosidad, δ es el espesor de la membrana y τ es la tortuosidad del poro. La validez de la ecuación (6) ha sido demostrada para membranas de fibras huecas [16, 20-22], pudiendo ser utilizada en los siguientes casos [16]:

- Cuando la difusión del soluto es libre y ocurre cuando sus dimensiones son sobre dos órdenes de magnitud inferior a las del poro de la membrana.
- La membrana ha de ser simétrica y estar completamente mojada por la fase humectante.
- No tienen lugar efectos bidimensionales. Despreciables en membranas con porosidad >5%.

La resistencia de la membrana será mínima cuando los poros de las fibras huecas estén ocupados por el disolvente en el que el soluto es más soluble. Tal como refleja la ecuación (6), el coeficiente de transferencia en la membrana no depende de la hidrodinámica de las fases, ya que sólo depende de las propiedades de la membrana y de los coeficientes de difusión del soluto en el disolvente que ocupa los poros [22].

Los coeficientes individuales de transferencia de materia en cada una de las fases pueden estimarse a partir de ecuaciones de correlación para el flujo por el interior de las fibras.

En general la ecuación de correlación que expresa la relación entre el coeficiente de transferencia de materia en la fase acuosa, que circula por el interior de las fibras (módulo X-50), y las variables del sistema será una ecuación potencial cuya expresión es la siguiente:

$$\frac{k_w d_i}{D_{Aw}} = Sh_w = \alpha (Sc_w)^{b_w} (Re_w)^{c_w} \left(\frac{d_i}{L} \right)^{1/3} \quad (7)$$

El valor de los parámetros α , b_w y c_w se pueden encontrar en la bibliografía para sistemas similares o se calculan experimentalmente. Los números adimensionales del Reynolds (Re) y del Schmidt (Sc) se definen en las Ecs. 8 y 9, respectivamente.

$$Re = \frac{d_h u \rho}{\mu} \quad (8) \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Ai}} \quad (9)$$

El flujo por la carcasa del módulo, en comparación con el del interior de las fibras, no está bien establecido. En general la ecuación de correlación que expresa la relación entre el coeficiente de transferencia de materia en la fase orgánica, que circula por la carcasa, y las variables del sistema será una ecuación potencial cuya expresión es la siguiente:

$$\frac{k_o d_h}{D_{Ao}} = Sh_o = \beta (Sc_o)^{b_o} (Re_o)^{c_o} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (10)$$

donde los parámetros β , b_o y c_o se pueden encontrar en la bibliografía para sistemas similares o se deben determinar experimentalmente.

En el caso del proceso de reextracción del soluto cargado en la fase orgánica a la fase de reextracción, la velocidad de transferencia de betaína desde la fase orgánica a la fase de reextracción puede expresarse con la Ec. 11:

$$J_A = V_s \frac{dC_{As}}{dt} = K_s A_m (C_{As}^* - C_{As}) \quad (11)$$

donde K_s es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase de reextracción, C_s es la concentración de aminoácido en la fase acuosa de re-extracción con el tiempo y C_{As}^* es la concentración de betaína en la fase de re-extracción en el equilibrio. De forma análoga, asumiendo un modelo de resistencias en serie y considerando que la etapa de reacción química es instantánea, el coeficiente global de transferencia de materia (K_s) puede expresarse con la Ec. 3 si la fuerza impulsora está basada en la fase acuosa o con la Ec. 5 si está basado en la fase orgánica. Además, las Ecs. 6, 7 y 10 se pueden emplearse para estimar los coeficientes individuales de transferencia de materia (k_m , k_w , k_o) en el proceso de reextracción.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PRODUCTOS UTILIZADOS

Los productos fueron de grado reactivo y se emplearon sin purificación previa. Se utilizó agua Milli-Q para todos los ensayos. La distinta procedencia de cada uno de ellos, así como sus características se detallan en la siguiente relación:

- **Betaína.** Betaína anhidra (Fluka – BioChemika) con una pureza $\geq 98\%$. Su fórmula química es $C_5H_{11}NO_2$ y su peso molecular de $117,15 \text{ g.mol}^{-1}$. El límite de solubilidad es de $0,1 \text{ g/ml}$ en metanol. El valor de su constante de disociación es $pK_a=1.81$

- **Ácido di-nonilnaftalenosulfónico.** (DNNSA) (Aldrich) es una disolución del ácido di-nonilnaftalenosulfónico al 50% en heptano. La fórmula química del extractante es $C_{28}H_{44}O_3S$ y su peso molecular del DNNSA es 460 g.mol^{-1} . El DNNSA es el compuesto extractante que, diluido en n-heptano, forma la fase orgánica.
- **n-Heptano:** n-Heptano (LAB-SCAN) con una pureza $\geq 95\%$. Su fórmula química es C_7H_{16} y su peso molecular es $100,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Este alcano es empleado como diluyente del extractante formando parte de la fase orgánica.
- **Hidróxido sódico:** Lentejas de Sodio Hidróxido (Panreac Química) con una pureza de $\geq 98\%$. El peso molecular es de 40 g.mol^{-1} . El hidróxido sódico es diluido en agua destilada para dar lugar a la fase acuosa de reextracción o stripping. La concentración de la fase stripping ha sido constante para todas las experiencias con un valor de 1 mol.l^{-1} .
- **Ácido fosfórico (H_3PO_4):** Ácido fosfórico concentrado (Aldrich) al 85% disuelto en agua. El ácido fosfórico es empleado para acidificar la fase alimentación en las experiencias del proceso integrado extracción-reextracción.

4.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

4.2.1. Equipo utilizado en el proceso individual de extracción y de reextracción

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de extracción y de reextracción consta de un módulo de fibras huecas, dos tanques encamisados (Aldo Pyrex®) uno para la fase acuosa de alimentación o de reextracción y otro para la fase orgánica de extracción, dos agitadores magnéticos de HANNA Instruments, modelo HI 303-N, con velocidad de agitación regulable entre 100 y 1000 rpm, para mantener la homogeneidad de ambas fases, y dos bombas magnéticas micropump integral series® para la impulsión de los fluidos. Estas bombas son bombas, catalogadas como microbombas de engranajes externos con accionamiento magnético y que comunican al fluido un flujo constante, sin pulsaciones. La presión en el sistema se controló instalando manómetros (Wika) a la entrada y salida del módulo de membranas en ambas fases, y para asegurar la sobrepresión de la fase acuosa se han instalado válvulas manuales (Teflón®) en las salidas del módulo.

En todos los experimentos la fase orgánica se preparó mediante dilución del DNNSA comercial con heptano hasta alcanzar una concentración de ácido di-nonilnaftalenosulfónico del 2.5% y del 5% en volumen. Se eligió heptano como diluyente tanto por su alta miscibilidad con el DNNSA como por su compatibilidad química con las fibras Celgard del contactor de membrana. La fase alimentación fue una disolución acuosa de betaína a pH natural (sin modificación) y a pH ácido (pH=1.5 y 0.7) modificado con adición de ácido fosfórico concentrado. La fase de stripping consistió en una disolución de hidróxido de sodio 1 N. Los caudales de las fases acuosa y orgánica se han medido a la entrada del módulo con rotámetros de Teflón® (Cole Palmer modelo 133-3217-72). Estos rotámetros son de alta resolución, con flotador de zafiro y disponen de una válvula de alta resolución para su regulación. Se calibraron con las fases acuosa y orgánica, en las mismas condiciones de operación que las experimentales, determinando el caudal (Q) para cada posición del caudalímetro (x), con la medida del tiempo de llenado de una probeta graduada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

El **módulo de membrana de fibras huecas** empleado contiene 10196 fibras Celgard® X-30 de polipropileno hidrófobo, con un área efectiva de 1.4 m^2 y fue suministrados por la casa comercial Liqui-Cel.. Las características se recogen en la tabla 2 y se representan de forma general en la Figura 3.

Tabla 1. Calibración de los rotámetros empleados para determinar el caudal de las fases. Q: caudal expresado en cm³/min. x: posición del flotador en el rotámetro.

Sistema	Ecuación de calibración	r
Fase orgánica DNNSA+heptano	$Q(\text{cm}^3/\text{min}) = 7.4942x - 16.488$	0.9990
Fase acuosa	$Q(\text{cm}^3/\text{min}) = 5.5966x - 35.424$	0.9985

Tabla 2. Características del módulo de flujo X-50

Módulo de Fibras Huecas Celgard X-50	
Material de la carcasa	Polipropileno
Resina	Polietileno
Longitud	20,3 cm
Diámetro interno	6,6 cm
Diámetro externo	7,7 cm
Fibras Huecas	
Material	Polipropileno
Número de fibras	10196
Longitud efectiva	19,8 cm
Diámetro interno	220 μm
Diámetro externo	300 μm
Área superficial efectiva	1,4 m ²
Área interfacial/volumen	29,3 cm ² /cm ³
Tamaño del poro medio	0,03 μm
Porosidad de la membrana	0,40

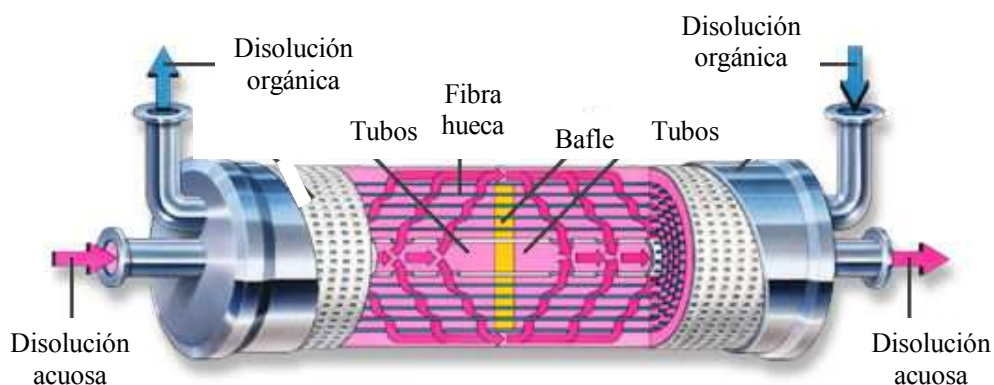


Figura 3. Representación de un módulo de fibras huecas de flujos paralelos.

Para termostatar el sistema se ha utilizado un baño termostático de agua (J.L. Selecta). La temperatura de operación se midió con un termómetro introducido en los tanques de alimentación y fase orgánica, con una precisión de $\pm 0,1$ °C. Todas las conducciones de la fase acuosa son de silicona (Masterflex®), mientras que las de la fase orgánica son de Vitón® (Maxterflex®), debido a la incompatibilidad de otros materiales con el tolueno.

Se han instalado dos pH-metros Crison con electrodo de pH tipo 52-02 (± 0.01) en los tanques de las fases acuosas (alimentación y stripping) para la evaluación continua del pH del medio. El sistema de referencia empleado por el electrodo es de Ag/AgCl, y el electrolito: Crisolyt-A (KCl 3M + AgCl). El esquema del dispositivo experimental del proceso individual de extracción se muestra en la Figura 4.

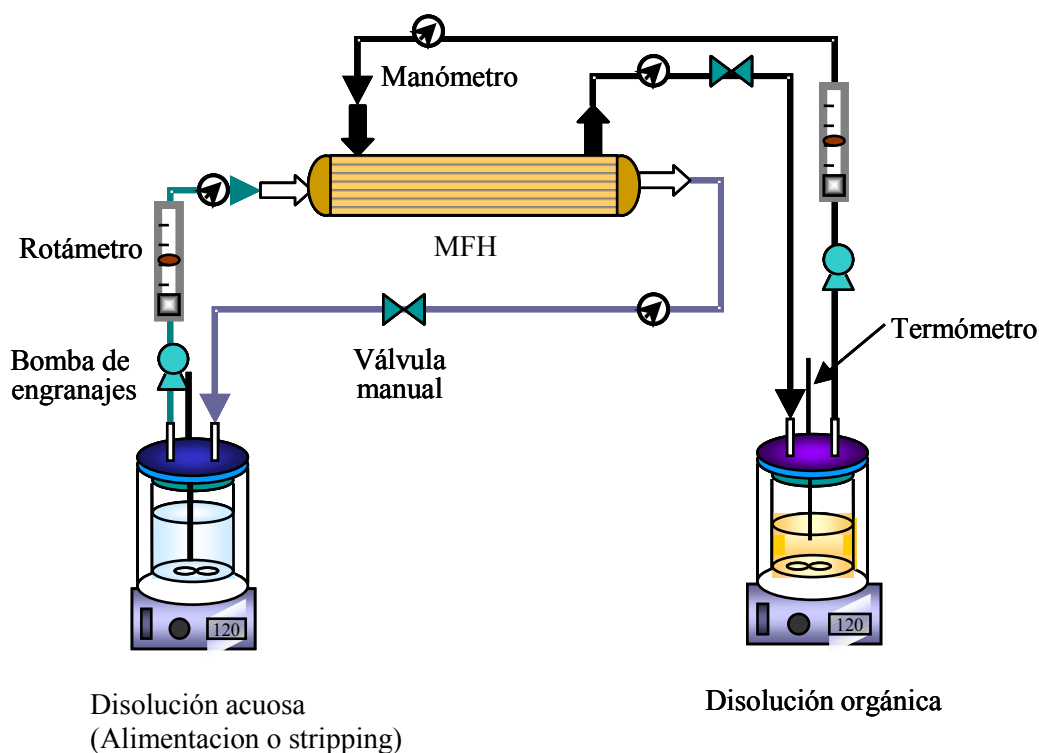


Figura 4. Dispositivo experimental del proceso individual de extracción o de reextracción

4.2.2. Equipo utilizado en el proceso integrado de extracción - reextracción

El equipo experimental consta de dos módulos X-50 dispuestos en serie, tres tanques encamisados (Aldo Pyrex®), tres agitadores magnéticos (Hanna Instrumens HI 303-N) y tres bombas para la impulsión de los fluidos (Micropump Integral Series®, HG DRIVE-30). La presión de las fases en cada uno de los módulos de membrana se controló con manómetros (Wika) instalados a la entrada y salida del módulo de membranas. Se han colocado válvulas manuales de Teflón® a la salida de cada módulo para poder controlar la sobrepresión de las fases acuosas necesaria para estabilizar la interfase orgánica-acuosa en los poros de la membrana.

Los caudales de las tres fases se han medido a la entrada de los módulos con rotámetros de Teflón® (Cole Palmer modelo 133-3217-72). Las conducciones de las fases acuosas son de silicona (Masterflex®), mientras que las de la fase orgánica son de Vitón® (Maxterflex®).

Como en el caso anterior, se han instalado dos pH-metros Crison con electrodo de pH tipo 52-02 (± 0.01) en los tanques de las fases acuosas (alimentación y stripping) para la evaluación continua del pH del medio. El sistema de referencia empleado por el electrodo es de Ag/AgCl, y el electrolito: Crisolyt-A (KCl 3M + AgCl).

En la Figura 5 se representa un esquema del dispositivo experimental empleado en el proceso integrado de extracción-reextracción de betaína.

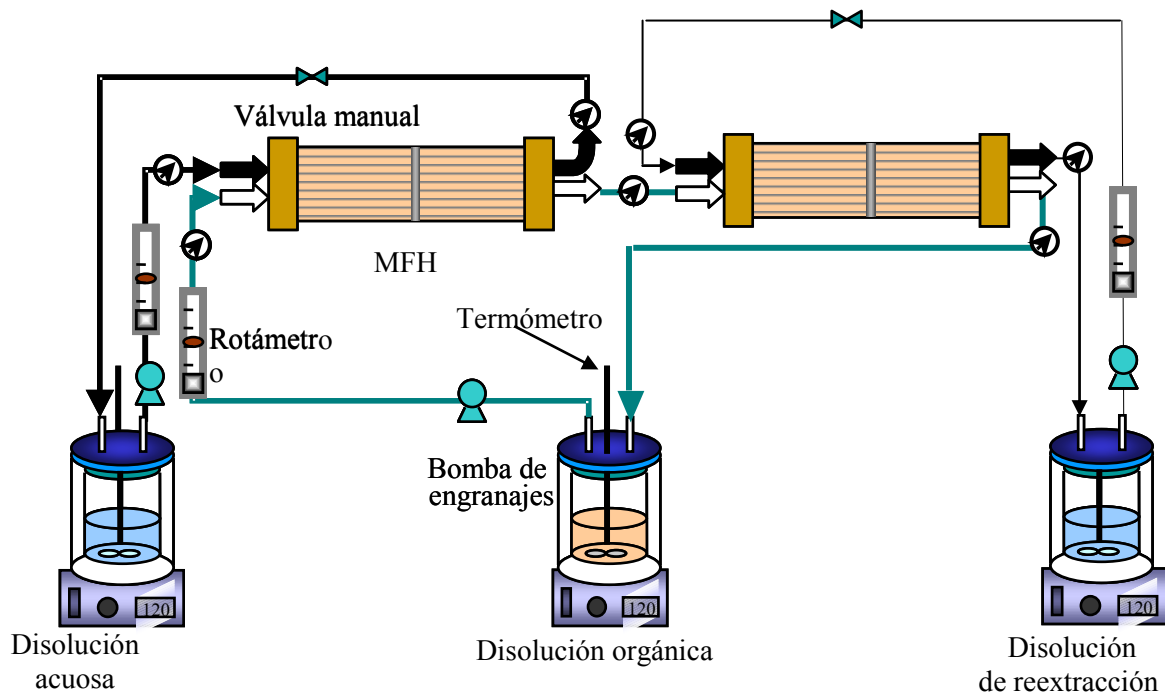


Figura 5. Esquema del dispositivo experimental del proceso integrado de extracción – reextracción.

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. Determinación de la concentración de betaína

La concentración de betaína en las disoluciones acuosas iniciales y en el tiempo (alimentación o de reextracción) se han determinado experimentalmente por *cromatografía líquida de alta resolución*. El equipo utilizado fue un HPLC (Beckman, modelo System Gold) con una bomba (modelo 126), un inyector y un detector UV-VIS diodo array (Diodearray Detector, modelo 168). La columna utilizada es una C-18 de fase reversa (GL Science Inc, Inertsil ODS-3V) con tamaño de poro de 99 Å. La fase móvil fue una disolución de ácido fosfórico del 0,1% en volumen con un flujo de 1 ml/min, y el análisis se realizó a una longitud de onda de 200 nm. Pevio a medir las muestras se realizó la medida de la recta de calibrado con disoluciones de betaína de concentración desde 100-10000 ppm (a partir de esta concentración se pierde la linealidad). La precisión del análisis se estimó en $\pm 0,25$ mg/l. Las muestras se midieron por triplicado bajo las mismas condiciones de operación. Las concentraciones de betaína en fase orgánica se estimaron en todos los casos por balance de materia con una desviación estándar no superior a ± 0.45 mol/m³.

La limpieza de la columna se realizó periódicamente con disoluciones de metanol + agua, al 30% en metanol y lavado posterior con agua.

4.3.2. Lavado y secado de los módulos de membrana

El lavado de la membrana se realizó haciendo circular a través de ella los disolventes puros (agua por el interior de las fibras y heptano por la carcasa) durante aproximadamente media hora. Con este lavado químico se eliminan los posibles restos de DNNSA y betaína que hayan podido quedar retenidos. Para la limpieza y secado de la membrana se utilizó un *compresor de diafragma*, suministrado por GAST. Este compresor arrastra los posibles restos que no se

hayan eliminado con el lavado y produce el secado de la membrana. Algunas especificaciones son (Gast Manufacturing Inc. <http://www.gastmfg.com/>). Al tratarse de membranas poliméricas, la etapa de lavado y secado de la membrana es fundamental, ya que si la membrana no se guarda limpia y seca, puede tener lugar el crecimiento de una biopelícula que puede dejar inservible al módulo.

4.3.3. Proceso de extracción de betaína

Se han realizado los experimentos de extracción y de reextracción de betaína utilizando el dispositivo mostrado en la Figura 4. La fase acuosa alimentación es una disolución de betaína a pH natural que circula por el interior de las fibras huecas, mientras que la fase orgánica es una disolución al 2.5% y al 5% en volumen de ácido di-nonilnaftalenosulfónico disuelto en heptano que circula en paralelo por la carcasa del módulo. Ambas fases se recircularon a sus respectivos tanques de forma continua a lo largo de todo el proceso de extracción. La betaína es extraída por reacción química por el DNNSA desde la fase acuosa hasta la fase orgánica, liberando el DNNSA protones a la fase acuosa. La concentración de betaína en estos experimentos osciló entre 1000 y 3500 ppm. La temperatura de operación fue de 30°C. La homogeneidad de las fases se consigue por agitación magnética de las disoluciones en el interior de los tanques. La velocidad de agitación fue de 150 rpm. Como las fibras son hidrófobas, la presión de la fase acuosa tendrá que ser en todo momento mayor que la de la fase orgánica. Experimentalmente se comprueba que una diferencia de presiones de 0,30 bar es suficiente para inmovilizar la interfase en la boca del poro, evitando así que la fase orgánica pase a través de los poros de la membrana dando lugar a la formación de emulsiones no deseables en el proceso. Esta diferencia de presión se ajusta con las válvulas manuales que hay a la salida del módulo de fibras huecas. Como se pretende concentrar el soluto empleando la menor cantidad de fase orgánica, el volumen acuoso empleado fue de 1 l mientras el volumen de disolución orgánica fue de 0,5 l.

En cada una de las experiencias se midió la evolución de la concentración de betaína y del pH en función del tiempo. Para ello se tomaron muestras periódicamente de la disolución acuosa, cuya concentración fue posteriormente medida mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) según el método descrito en el apartado 4.3.1.. Esta toma de muestras provoca una variación en el volumen inferior al 1.5% y fue considerada despreciable para el tratamiento de los datos experimentales. El proceso finaliza cuando la concentración de betaína permanece constante en el tiempo. Una vez finalizado el proceso se para el sistema y se procede a la limpieza y secado del mismo, como se indica en el apartado 4.3.2.

4.3.4. Proceso de reextracción de betaína

Se han realizado unos experimentos previos de reextracción líquido –líquido en celdas de equilibrio termostataadas a 30°C, con igual volumen de fase orgánica cargada de betaína y fase de reextracción utilizando distintos agentes de reextracción.

En los ensayos de reextracción en módulos de fibras huecas la fase orgánica utilizada se encuentra cargada con betaína y la fase acuosa de reextracción (seleccionada con las experiencias previas) fue una disolución 1N de NaOH. Los volúmenes de fase orgánica y acuosa empleados fueron de 0,5 l y 1 l respectivamente. Las experiencias se realizaron con flujos paralelos de ambas fases y a 30°C. El dispositivo y procedimiento experimental es el mismo que el detallado para el proceso de extracción del apartado 4.3.2, sólo que la alimentación es sustituida por la disolución de reextracción. En estos experimentos se midió la evolución del pH y de la concentración de betaína en la fase acuosa de reextracción en función del tiempo. Para ello se tomaron muestras periódicas de la disolución acuosa, cuya concentración fue posteriormente medida por HPLC según el método descrito en el apartado 4.3.2.

4.3.5. Proceso integrado de extracción - reextracción de betaína

Se han realizado los experimentos de extracción y de reextracción simultánea de betaína utilizando el dispositivo mostrado en la Figura 5. La fase acuosa es una disolución de betaína a pH = 0,7, 1,5 y pH natural que circula por el interior de las fibras huecas, la fase orgánica, una disolución al 2,5% en volumen de ácido dinonilsulfónico en n-heptano, que circula en paralelo por la carcasa del módulo, y para la fase stripping o de reextracción una disolución acuosa 1N de NaOH. Todas las fases se recircularon a sus respectivos tanques de forma continua a lo largo de todo el proceso de extracción-reextracción. Los volúmenes de las fases fueron de 1 l para las fases acuosas y 0.5 l para la fase orgánica. Los flujos de operación fueron los óptimos seleccionadas anteriormente ($Re_w = 5$, $Re_o = 5$). La temperatura de operación fue de 30°C y 40°C. La concentración de betaína en la fase alimentación fue de aproximadamente 2000 ppm en todos los experimentos realizados. En cada una de las experiencias se midió la evolución de la concentración de betaína en función del tiempo. Para ello se tomaron muestras periódicamente de las disoluciones acuosas, cuya concentración fue posteriormente evaluada mediante HPLC. Esta toma de muestras como se ha comentado anteriormente, provoca una variación en el volumen de fase alimentación y reextracción inferior al 1 % que se considera despreciable para el tratamiento de los datos experimentales. Una vez finalizado el proceso se procede a la limpieza y secado del mismo, con el procedimiento que se indica en el apartado 4.3.2.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PROCESO DE EXTRACCIÓN DE BETAÍNA: SELECCIÓN DE CONDICIONES

El estudio de la etapa de extracción de betaína empleando módulos de fibras huecas, tiene como objetivo optimizar la velocidad de transferencia de materia en dicho proceso. Para ello se estudiaron los siguientes aspectos:

- Influencia de la hidrodinámica de las fases acuosa y orgánica.
- Efecto de la concentración de betaína en la fase alimentación y de DNNSA en la fase orgánica.

5.1.1. Influencia de la hidrodinámica de las fases acuosa y orgánica

Con objeto de estudiar la influencia de la hidrodinámica en el proceso de extracción de betaína se realizaron dos tipos de experimentos utilizando como fase orgánica una disolución al 2.5% en volumen de DNNSA disuelto en heptano y como fase acuosa alimentación una disolución de 24.89 ± 1.15 mM (3000 ppm) de betaína a pH natural. En primer lugar, se tomó un valor fijo del caudal de fase orgánica ($Re_o = 2.21$), variándose el caudal de la fase acuosa. En una segunda tanda de experimentos, se fijó un valor del número de Reynolds para la fase acuosa ($Re_w = 5.00$), y se varió la hidrodinámica de la fase orgánica. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en las Figuras 6 y 7.

El coeficiente de distribución (D) definido en la Ec. 12 se calculó para cada experimento. Los resultados medios obtenidos para estos experimentos de extracción fueron: $D = 0.88 \pm 0.21$.

$$D = \frac{C_{Ao}^*}{C_{Aw}^*} = \frac{(V_w^0 C_{Aw}^0 - C_{Aw}^* V_w^*)}{C_{Aw}^*} / V_o \quad (12)$$

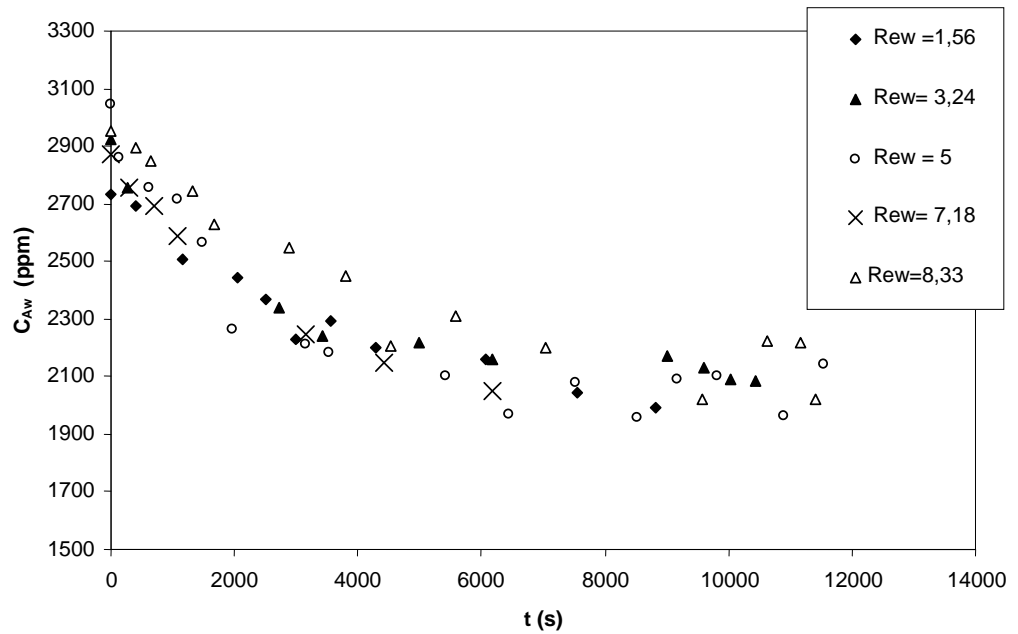


Figura 6. Variación en el tiempo de la concentración de betaína en la fase acuosa (C_{Aw}) para los experimentos con $Re_o = 2,21$ ($1,56 < Re_w < 8,33$). $C_{Aw}^0 = 3000$ ppm; $C_{DNNSA} = 2,5\%$; pH natural y 30°C .

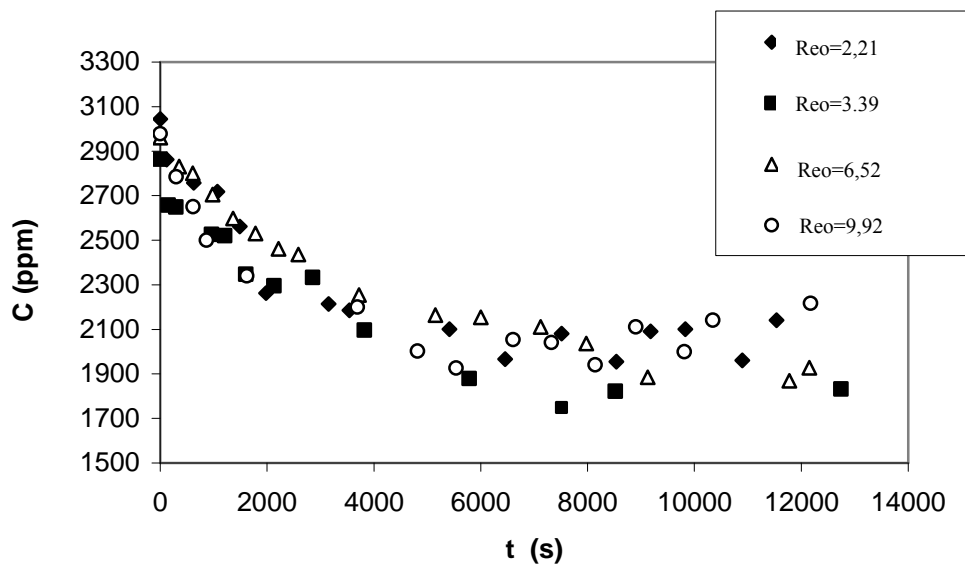


Figura 7. Variación en el tiempo de la concentración de betaína en la fase acuosa (C_{Aw}) para los experimentos con $Re_w = 5,00$ ($2,21 < Re_o < 9,92$). $C_{wi} = 3000$ ppm; $C_{DNNSA} = 2,5\%$; pH natural y 30°C .

El flujo de soluto, J_A , desde la fase acuosa hacia la orgánica, a través de los poros de la membrana se puede expresar en función del coeficiente global de transferencia de materia. Si el coeficiente global de transferencia de materia está basado en la fase acuosa, el flujo de soluto vendrá dado por la siguiente ecuación:

$$J_A = -V_w \frac{dC_{Aw}}{dt} = K_w A_m (C_{Aw} - C_{Aw}^*) \quad (2)$$

donde V es el volumen de la fase acuosa alimentación, K_w es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase acuosa, A_m es el área de la membrana, C_{Aw} es la

concentración de soluto en fase acuosa para un tiempo t , y C_{Aw}^* es la concentración en el tiempo que tendría la fase acuosa en el equilibrio estimada con la siguiente expresión:

$$C_{Aw}^*(t) = \frac{C_{Ao}(t)}{D} = \frac{(V_w^0 C_{Aw}^0 - C_{Aw}(t) V_w)}{D} / V_o \quad (13)$$

El coeficiente global de transferencia de materia, K_w , se estimó por integración numérica de la Ec. 2 con los resultados experimentales de la concentración de betaína frente al tiempo y con las Ec. 13 y 14, empleando el programa estadístico Scientist (MicroMath Scientific Software, USA) que permite ajustar los datos experimentales y simultáneamente resuelve la ecuación diferencial (Ec. 2). Los valores de K_w se obtuvieron asumiendo que el coeficiente de distribución, D , es constante durante todo el tiempo que dura el experimento. En todos los casos se obtuvo un valor de regresión superior a 0.999. El porcentaje de error se estimó con la Ec.14 como el cociente entre la desviación estándar (σ) y el valor estimado del coeficiente global de transferencia de materia (K_w). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8 y en la Tabla 3

$$\%error = \frac{\sigma}{K_w} \quad (14)$$

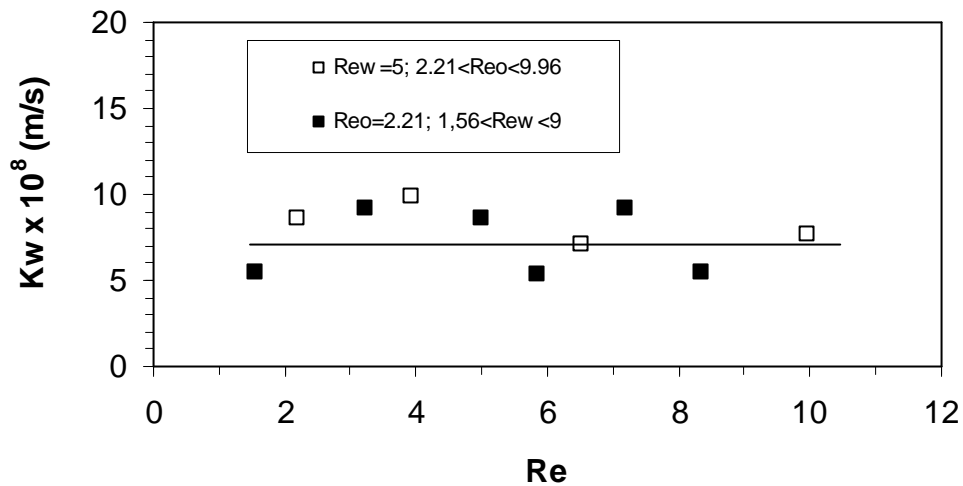


Figura 8. Coeficiente global de transferencia de materia, K_w , frente al número de Reynolds.

Tabla 3. Valores del coeficiente global de transferencia de materia K_w . $C_{Aw}^0 = 3,00 \pm 0,14$; $C_{DNNSA} = 2,5$ %; pH natural y 30°C .

Re_o	Re_w	K_w (m/s)	% Error (Ec.14)
2,21	1,56	$5,42 \cdot 10^{-8}$	5.60
2,21	3,24	$9,17 \cdot 10^{-8}$	8.14
2,21	5,00	$8,65 \cdot 10^{-8}$	11.80
2,21	7,18	$9,23 \cdot 10^{-8}$	7.31
2,21	8,33	$5,51 \cdot 10^{-8}$	10.82
5,07	2,21	$8,65 \cdot 10^{-8}$	10.08
5,00	3,93	$9,89 \cdot 10^{-8}$	9.20
5,00	6,52	$7,12 \cdot 10^{-8}$	3.92
5,00	9,96	$6,64 \cdot 10^{-8}$	14.03

Los valores de K_w ($5-9 \cdot 10^{-8}$ m/s) son constantes e independientes del número de Reynolds. Esta constancia de K_w indica, que bajo las condiciones experimentales ensayadas, no hay efecto de la hidrodinámica en el proceso de extracción de betaína. Se seleccionó como

número de Reynolds óptimo $Re_w = Re_o = 5$ debido a que a esos caudales se opera en la zona central de cada caudalímetro, lográndose una mejor medida del mismo y minimizándose sus fluctuaciones durante el proceso.

En la Figura 9 se muestra la buena concordancia entre los resultados experimentales (símbolos) y los calculados con el valor de K_w (líneas) y demuestran que el coeficiente global de transferencia de materia puede considerarse constante a largo del experimento, pues el coeficiente de distribución se puede asumir constante y por tanto no varía con el tiempo.

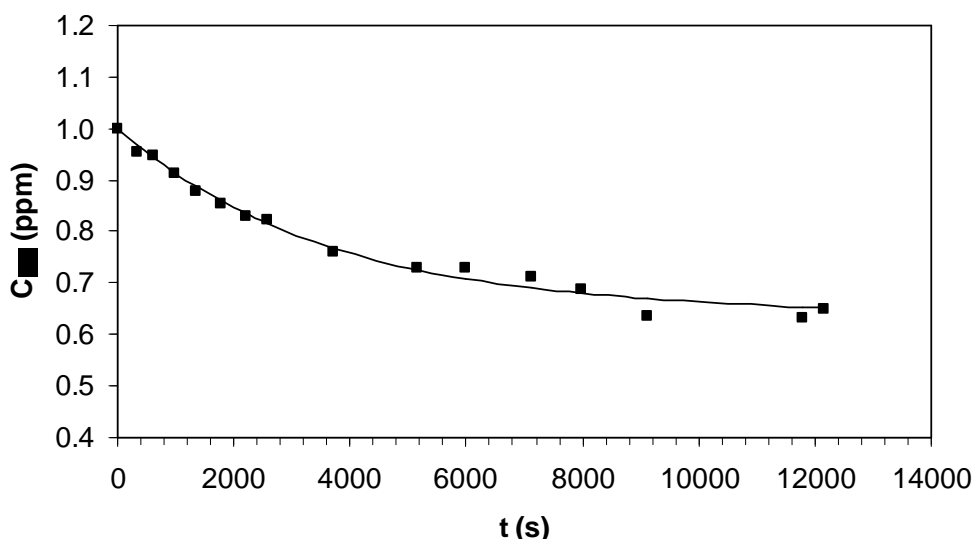


Figura 9. Concentración de betaína en el tiempo en la fase de alimentación para el experimento realizado con $Re_w = 5,00$ y $Re_o=6,52$. $C_{wi} = 3000$ ppm; $C_{DNNSA} = 2,5\%$; pH natural y 30°C Símbolos: resultados experimentales. Línea: resultados calculados con el modelo.

5.1.1. Efecto de la concentración de betaína

En la Figura 10 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la evolución temporal de la concentración de betaína en la fase acuosa a pH natural y 30°C para los experimentos en los que se varió la concentración inicial de betaína en la alimentación ($C_{Aw}^0=2000$ ppm y $C_{Aw}^0=4000$ ppm), bajo las siguientes condiciones experimentales: $Re_o = 2,21$, $Re_w = 3,50$, concentración de DNNSA en la fase orgánica = 5% en volumen.

Como se observa en la Figura 10 el perfil de concentración varía con la concentración de betaína en la alimentación y el grado de extracción crece al aumentar la concentración inicial de betaína en la fase acuosa alimentación.

De igual forma que en el apartado 5.1.1. se ha estimado el valor del coeficiente global de transferencia de materia, K_w , por integración numérica de la Ec. 2 con los resultados experimentales de la concentración de betaína frente al tiempo y con la Ec. 13, empleando el programa estadístico Scientist (MicroMath Scientific Software, USA) que permite ajustar los datos experimentales y simultáneamente resuelve la ecuación diferencial (Ec. 2). Los valores de K_w se obtuvieron asumiendo que el coeficiente de distribución, D , es constante durante todo el tiempo que dura el experimento. En los dos casos se obtuvo un valor de regresión superior a 0.999. El porcentaje de error se estimó con la Ec.14 como el cociente entre la desviación estándar (σ) y el valor estimado del coeficiente global de transferencia de materia (K_w). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10 y en la Tabla 4.

En la Figura 10 se muestra la buena concordancia entre los resultados experimentales (símbolos) y los calculados con el valor de K_w (líneas) y demuestra que como el coeficiente

de distribución es constante a largo del experimento también lo es el coeficiente global de transferencia de materia. Por otra parte es importante destacar que K_w es un orden de magnitud superior al aumentar la concentración de betaína en la alimentación indicando que no sólo aumenta el grado de extracción sino también la velocidad del proceso de extracción.

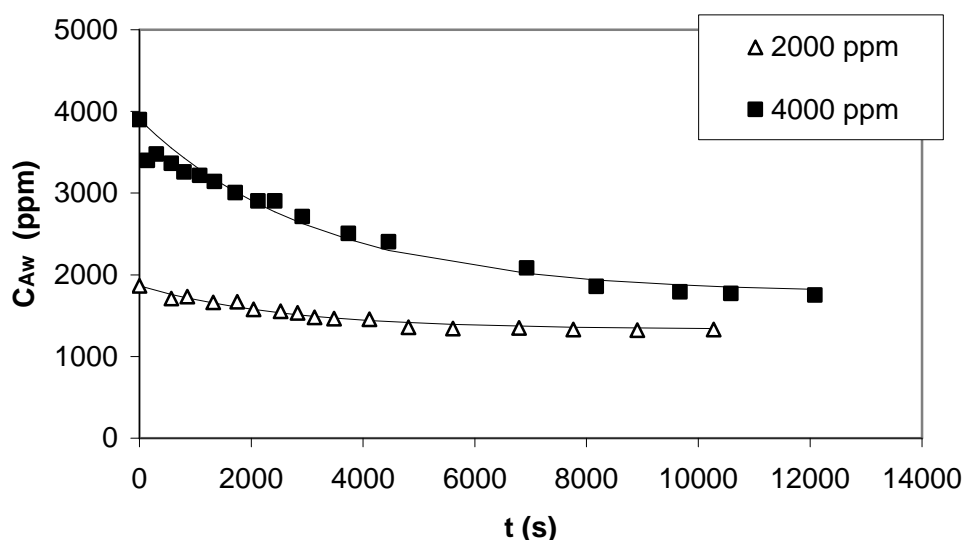


Figura 10. Efecto de la variación de la concentración de betaína de la fase alimentación bajo las siguientes condiciones de operación: $Re_o = 2,21$, $Re_w = 3,50$; $C_{DNNSA_0} = 5\%$; pH natural y $30^\circ C$. Símbolos: resultados experimentales. Líneas: resultados calculados con el modelo de estimación de K_w .

Tabla 4. Valores del coeficiente global de transferencia de materia K_w . pH natural y $30^\circ C$.

C_{Aw}^0 (ppm)	$C_{DNNSA_0}^0$ %	D	K_w (m/s)	% Error (Ec.14)
2000	5 %	0.80	$7,88 \cdot 10^{-8}$	5.77
4000	5 %	2.40	$1,22 \cdot 10^{-7}$	6.82
4000	2,5 %	1.70	$1,22 \cdot 10^{-7}$	6.11

5.1.2. Efecto de la concentración DNNSA en la fase orgánica

En la Figura 11 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la evolución temporal de la concentración de betaína en la fase acuosa a pH natural y $30^\circ C$ para los experimentos en los que se varió la concentración inicial de DNNSA en la fase orgánica (2,5% y 5% en vol.), bajo las siguientes condiciones experimentales: $Re_o = 2,21$, $Re_w = 3,50$, $C_{Aw}^0 = 4000$ ppm. En esta Figura se observa que el perfil de concentración varía con la concentración de DNNSA en la fase orgánica y el grado de extracción crece tan sólo un 15% al aumentar la concentración inicial de betaína en la fase acuosa alimentación.

K_w se estimó de igual forma que en los apartados anteriores. En la Tabla 4 se recogen los resultados de K_w para estos dos experimentos, demostrando que no varía al aumentar la concentración de DNNSA del 2,5% al 5%.

Debido al elevado precio del DNNSA comercial y al no aumentar considerablemente ni el grado de extracción, ni mejorar apreciablemente la velocidad del proceso de extracción de betaína con el aumento de la concentración de DNNSA, se seleccionó para posteriores experimentos 2.5% en vol. de DNNSA.

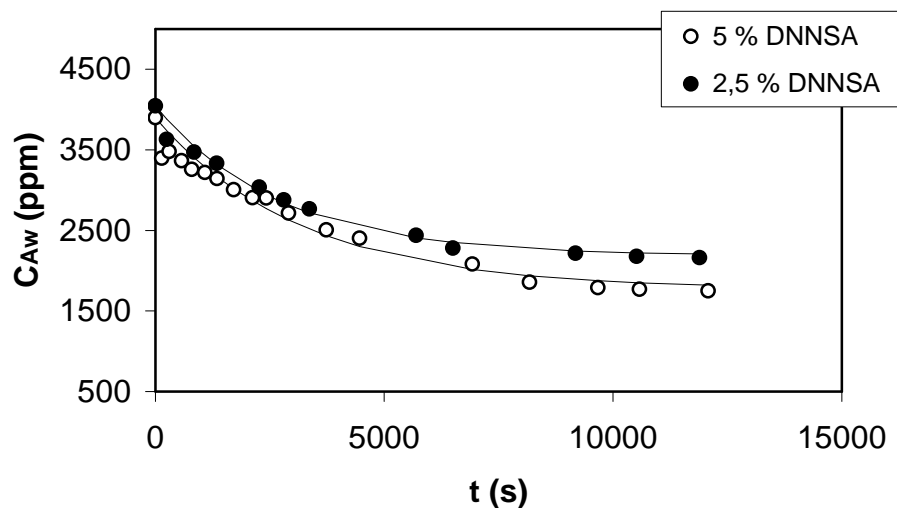


Figura 11. Efecto de la concentración de DNNSA de la fase orgánica bajo las siguientes condiciones de operación: $Re_o = 2,21$, $Re_w = 3,50$; $C_{Aw}^0 = 4000$ ppm; pH natural y 30°C . Símbolos: resultados experimentales. Líneas: resultados calculados con el modelo de estimación de K_w .

5.2. PROCESO DE REEXTRACCIÓN DE BETAÍNA

El objetivo fundamental de esta etapa es la puesta en marcha del proceso de reextracción de betaína desde la fase orgánica, donde se encuentra como sal del ácido sulfónico, hacia la fase de reextracción (stripping) obteniéndose la mayor recuperación posible de la betaína.

5.2.1. Selección del agente de reextracción

En la Figura 12 se muestran los resultados de reextracción de betaína desde las fases orgánicas cargadas a la disolución de reextracción utilizando distintos agentes de reextracción, demostrando que el hidróxido de sodio es un buen agente de reextracción de betaína. Con estos resultados, seleccionamos hidróxido de sodio como agente de reextracción para posteriores experimentos.

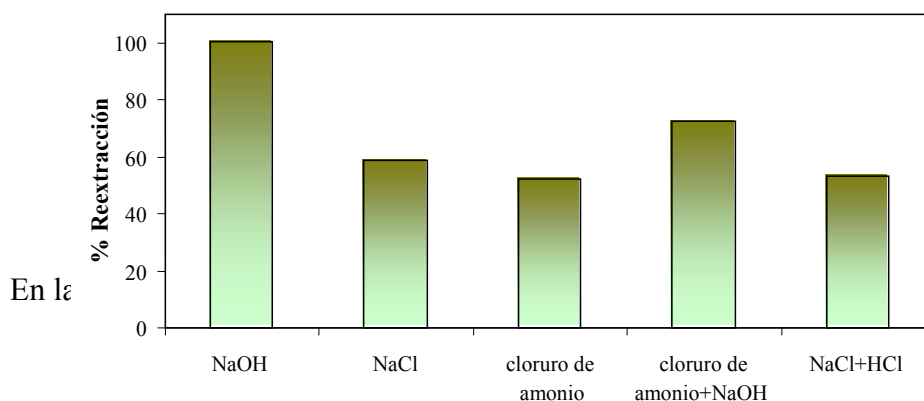


Figura 12. Porcentaje de reextracción de betaína en celdas de decantación utilizando distintos agentes de reextracción.

5.2.2. Reextracción utilizando un módulo de membranas X-50

En el experimento de reextracción individual de betaína a 30°C se utilizó como fase stripping una disolución de hidróxido de sodio 1N, como una fase orgánica una disolución al 2.5% de DNNSA disuelto en heptano cargada con 2635 ppm de betaína ($C_{Ao}^0 = 2635$ ppm).. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13. En esta Figura se observa que el proceso de reextracción con NaOH rápido y se consigue una reextracción del 95% en 3 horas de proceso.

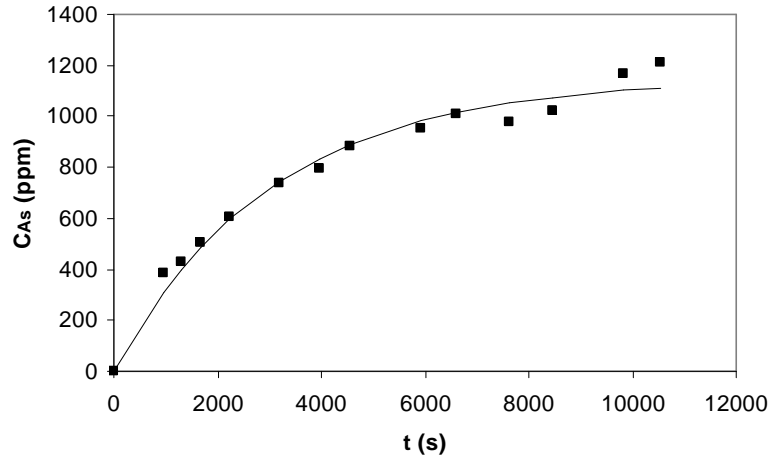


Figura 13. Variación con el tiempo de la concentración de betaína en la fase de reextracción. Condiciones experimentales: $Re_w = 1.59$; $Re_o = 3.07$; $C_{A_o}^0 = 2635$ ppm; $T = 30^\circ C$. Símbolos. Resultados experimentales. Líneas: resultados calculados con el modelo de estimación de K_s

Igual que en el proceso de extracción la modelización de resultados proporcionará la estimación del coeficiente de transferencia de materia. La velocidad de transferencia de betaína desde la fase orgánica a la fase de re-extracción puede expresarse con la Ec. 11:

$$J_A = V_s \frac{dC_{As}}{dt} = K_s A_m (C_{As}^* - C_{As}) \quad (11)$$

donde K_s es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase acuosa de reextracción, C_{As} es la concentración total de betaína con el tiempo, C_{As}^* es la concentración total de betaína en el equilibrio a ese mismo tiempo y el subíndice s hace referencia a la fase acuosa de reextracción (*fase de stripping*).

El coeficiente de distribución en el proceso de reextracción, D_s , se define como:

$$D_s = \frac{C_{A_o}}{C_{A_s}^*} \quad (15)$$

Donde $C_{A_s}^*$ se calcula con:

$$C_{A_s}^*(t) = \frac{C_{A_o}(t)}{D_s} = \frac{(V_o^0 C_{A_o}^0 - C_{A_w}(t) V_w)}{D_s V_o} \quad (16)$$

Asumiendo un coeficiente de distribución D_s constante calculado experimentalmente ($D_s = 2.29 \pm 0.10$) se estimó el valor de $K_s = 2.23 \cdot 10^{-7} \pm 2.29 \cdot 10^{-8}$ (% error (Ec.14)= 9.85) por integración numérica de la Ec.11, con los resultados experimentales de la concentración de aminoácido frente al tiempo y con las Ecs. 15 y 16, empleando el mismo programa estadístico Scientist. En la figura 13 se observa el buen ajuste existente entre los resultados experimentales (símbolos) y calculados con el modelo (Ecs. 11 y 15). Además, es importante destacar que K_s tan sólo es un orden de magnitud más grande que K_w y por tanto ambas es de presuponer que ambas serán etapas controlantes del proceso de transferencia de materia en el proceso integrado de extracción-reextracción de betaína.

5.3. PROCESO INTEGRADO DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE BETAÍNA

El objetivo de este estudio es evaluar la viabilidad técnica, así como estimar los coeficientes globales de transferencia de materia del proceso integrado de extracción-reextracción de betaína. Esta configuración experimental ofrece la ventaja de poder recircular las fases y operar en continuo, evitando la saturación de betaína en la fase orgánica ya que se regenera continuamente en el módulo de reextracción.

Se evaluó el *efecto del pH de la alimentación y de la temperatura*. Se trabajó una fase acuosa alimentación a pH natural y ácido (modificado con ácido fosfórico concentrado) por debajo del $pK=1.81$ de la betaína con una concentración inicial de betaína de $C_{Aw}^0 = 3000 \pm 15$ ppm. La fase orgánica fue una disolución al 2.5% en volumen de DNNSA en heptano. La fase de reextracción fue una disolución de NaOH 1N. Se operó a 30 y 40°C para estudiar el efecto de la temperatura. En todas las fases implicadas en estos experimentos se operó a Re constante e igual a 5 ($Re_w = Re_o = Re_s = 5$).

5.3.1. Efecto del pH

En el proceso integrado se ponen en contacto las tres fases, produciéndose un intercambio de cationes y aniones que pueden modificar el rendimiento de la extracción y reextracción. La modificación del pH inicial puede facilitar la transferencia de materia de betaína de una fase a otra en los módulos de fibras huecas. En la Figura 14 se muestran los resultados experimentales del proceso extracción-reextracción de betaína a 30°C llevado a cabo con fases acuosas de alimentación a $pH = 0.75, 1.5$ y a $pH =$ natural (sin modificación)

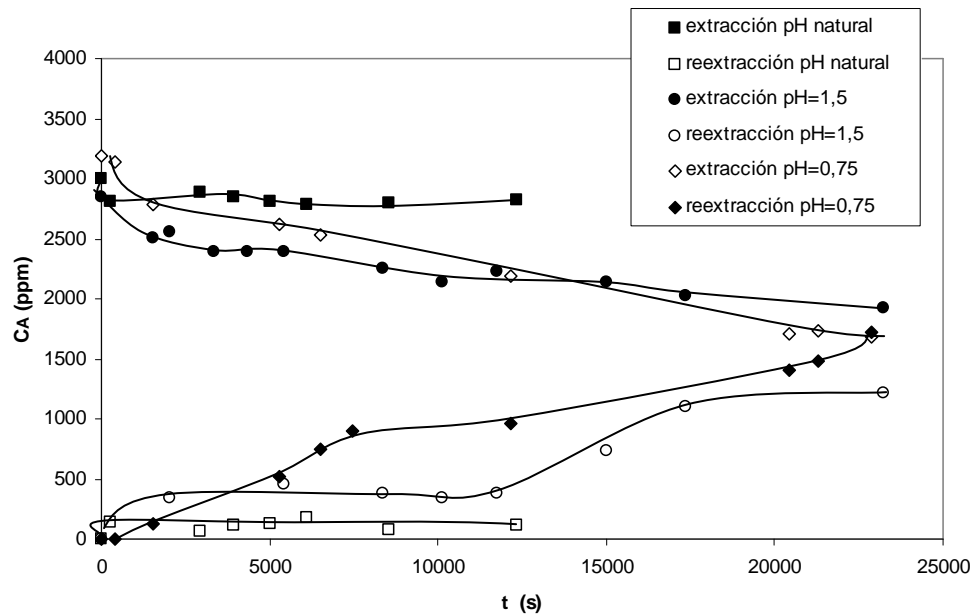


Figura 14. Efecto del pH en el perfil de variación de la concentración de betaína en la fase alimentación y en la fase de reextracción.

En la Figura 14 se observa que es necesario trabajar a pH inferior al $pK(=1.81)$ de la betaína para conseguir su extracción desde la fase acuosa alimentación. A medida que acidificamos se mejoran tanto el grado de extracción como el de reextracción, seleccionándose $pH=0.75$ para posteriores experimentos.

En el proceso integrado, se evaluaron los coeficientes globales de transferencia de materia referidos a las fases acuosas de alimentación (K_w) y de reextracción (K_s) utilizando Ecs. 2 y 11, respectivamente en el primer y segundo módulo X-50.

1. Módulo 1:módulo de Extracción de betaína

$$J_A = -V_w \frac{dC_{Aw}}{dt} = K_w A_m (C_{Aw} - C_{Aw}^*) \quad (2)$$

$$D = \frac{C_{Ao}^*}{C_{Aw}^*} \quad (12)$$

2. Módulo 2: módulo de Reextracción de betaína

$$J_A = V_s \frac{dC_{As}}{dt} = K_s A_m (C_{As}^* - C_{As}) \quad (11) \quad D_s = \frac{C_{Ao}}{C_{As}^*} \quad (15)$$

La concentración de betaína en la fase orgánica se calcula con el siguiente balance de materia:

$$C_{Ao} = \frac{C_{Aw}^0 V_w - C_{Aw} V_w - C_{As} V_s}{V_o} \quad (17)$$

Los coeficientes globales de transferencia de materia, K_w y K_s , se estimaron por integración de las ecuaciones 2 y 11 utilizando los resultados experimentales de la concentración de aminoácido frente al tiempo e incluyendo en el modelo las Ecs. 12, 15 y 17 (programa estadístico Scientist, MicroMath Scientific Software, USA). Los valores de K_w y K_s se obtuvieron asumiendo un coeficiente de distribución constante a lo largo de todo el experimento en los dos módulos. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Ccoeficiente global de transferencia de materia: K_w y K_s . $D=0.15\pm 0.08$; $D_s=1.48\pm 0.29$

pH	T (°C)	K_w (m/s)	% Error (Ec.14)	K_s (m/s)	% Error (Ec.14)
4.5 (natural)	30	$1,33 \cdot 10^{-7}$	3,50	$5,00 \cdot 10^{-7}$	14,61
1.5	30	$1,37 \cdot 10^{-8}$	28.40	$1,23 \cdot 10^{-6}$	6.82
0.75	30	$2,38 \cdot 10^{-8}$	26.11	$2,55 \cdot 10^{-8}$	6.11

En la Figura 15 se muestra la buena concordancia de los datos experimentales (símbolos) con el modelo (líneas) para el experimento realizado a pH=0.75 y 30°C.

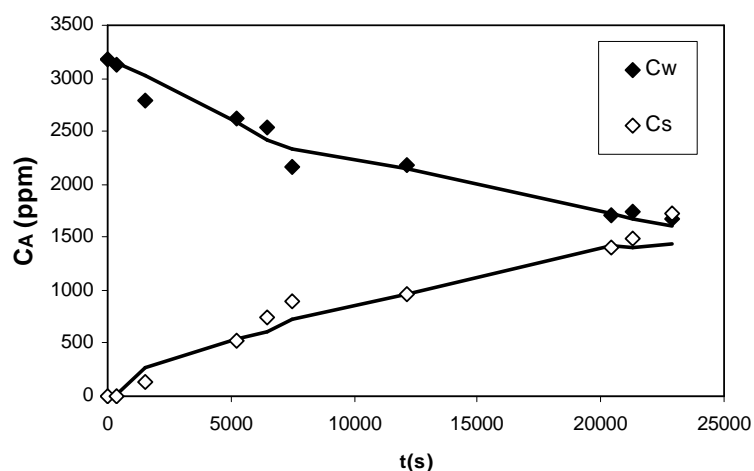


Figura 15. Variación de la concentración de betaína en la fase alimentación y en la fase de reextracción para el experimento realizado a pH=0.75 y 30°C. Símbolos: resultados experimentales. Líneas: resultados calculados con el modelo.

5.3.2. Efecto de la temperatura

En la Figura 16 se muestra el efecto de la temperatura bajo las mismas condiciones de concentración y de flujo que en el apartado 5.3.1 y a pH= 0,75. En esta Figura se observa que no hay variación en la etapa de extracción de betaína pero si hay una leve variación en el perfil de reextracción, aunque los coeficientes globales en ambos módulos resultaron similares en ambos experimentos.

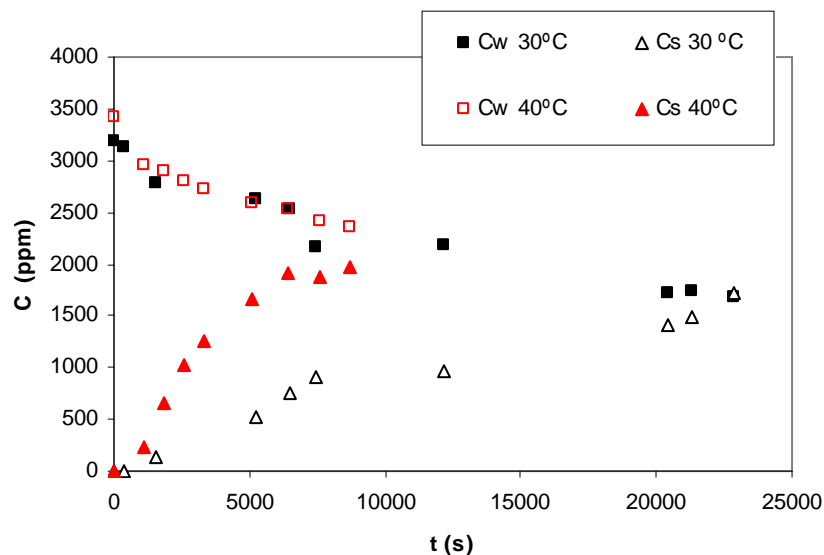


Figura 16. Efecto de la temperatura en el proceso integrado de extracción y reextracción de betaina.

6 CONCLUSIONES

En este apartado se presentan las conclusiones más relevantes alcanzadas en este estudio de extracción y de reextracción de betaina de disoluciones acuosas diluidas a pH natural y ácido utilizando la tecnología de ultrafiltración extractiva con contactores de membrana. Los resultados obtenidos de la experimentación han sido:

1. Es posible inmovilizar la interfase acuosa-orgánica en el interior de los poros de la membrana hidrofóbica en los módulos Celgard X-50 ejerciendo una leve sobrepresión, inferior a 0,3 bar, en el lado de la fase acuosa. De esta manera se evita la mezcla de las fases.
2. Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso de extracción y de reextracción de betaina utilizando módulos Celgard X-50 utilizando como fase orgánica una disolución al 2.5% en volumen de DNNSA disuelto en n-heptano y como agente de reextracción soluciones de hidróxido de sodio.
3. La evaluación del proceso de extracción y de reextracción así como del proceso integrado requiere la construcción de un modelo matemático que implica la resolución conjunta de los balances de materia en estado no estacionario a los tanques de mezcla y las ecuaciones cinéticas de transferencia de materia a través de los módulos de membranas. Se consideró en todos los casos que el coeficiente de reparto (D) es constante a lo largo del proceso. Esta modelización de los resultados permite cuantificar el coeficiente global de transferencia de materia, parámetro cinético necesario para el cambio de escala.
4. La transferencia de materia en el proceso de extracción de betaina está influenciada por la concentración de betaina en la alimentación y de DNNSA en la fase orgánica, sin embargo la hidrodinámica del sistema no afecta al proceso, manteniéndose constante el coeficiente global de transferencia de materia ($K_w=10^{-8}$ m/s).
5. La viabilidad técnica del proceso integrado de extracción y simultánea reextracción de betaina está garantizada previa acidificación de la fase acuosa alimentación por debajo del valor del $pK(=1.81)$ del soluto. Esta acidificación es necesaria para que predomine la forma catiónica de la betaina y se produzca la reacción de intercambio iónico del soluto con el extractante DNNSA, formándose en la fase orgánica la sal de betaina del ácido sulfónico. Posterior en el módulo de reextracción, se produce la reacción de intercambio iónico de la betaina por el catión sodio y debido al efecto del pH básico de la fase de

reextracción el catión de betaina se transforma directamente a la forma anfotérica que no es extraíble por el DNNSA.

6. El efecto de la temperatura es despreciable bajo las condiciones experimentales estudiadas.

7 REFERENCIAS

- [1] S. Giacobello, G. Storti, G. Tola, Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 23-35.
- [2] T.P. Chendrinada, M.G. Neto, G.M. Pesti, Determination of the betaine content of feed ingredients using high-performance liquid chromatography, *J. Sci. Food Agric.* 82 (2002) 1556-1563.
- [3] Bennett A. N., Recovery of betaine and betaine salts from sugar beet wastes. United States Patent Office. 2,375,164. May 1, 1945.
- [4] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for recovery of betaine from molasses. European Patent Application. 0 345 511 A2. Date of publication 13.12.89.
- [5] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for recovery of betaine from molasses. United States Patent. 5,127,957. July 7, 1992.
- [6] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for the fractionation of molasses. United States Patent. 6,093,326. July 25, 2000.
- [7] Paananen H., Kuisma J., Ravanko V., Nurmi N., Heillila H., Lewandowski J., A multistep process for recovering betaine, erythritol, inositol, sucrose, mannitol, glycerol and amino acids from a process solution using a weakly acid cation exchange resin. *European Patent Office*. EP 1 328 664 B1, Date of filing: 28.09.2001.
- [8] Paananen H., Pia S., Nurmi N., Method for separating betaine. *United States Patent Application Publication*. US 2007/0158269 A1, Publication Date: jul. 12, 2007.
- [9] A. Lawson-Yuen, H.L. Levy, The use of betaine in the treatment of elevated homocysteine, *Molecular Genetics and Metabolism* 88 (2006) 201-207.
- [10] S.K. Kim, Y.C. Kim, Y.C. Kim, Effects of singly administered betaine on hepatotoxicity of chloroform in mice, *Food. Chem. Toxicol.* 36 (1998) 655-661.
- [11] Esteve-Garcia E. and Mack S., The effect of DL-methionine and betaine on growth performance and carcass characteristics in broilers: *Animal Feed Science and Technology* 87 (2000) 85-93.
- [12] Zöllei, A. Szabó, J. Kaszaki, L. Tiszlavicz, M. Ghyczy, M. Boros, Betaine-palmitate reduces acetylsalicylic acid-induced gastric damage in rats, *Scand. J. Gastroenterol.* 36 (2001) 811-816.
- [13] J.A. Ship, J.A. McCutcheon, S. Spivakovsky, A.R. Kerr, Safety and effectiveness of topical dry mouth products containing olive oil, betaine, and xylitol in reducing xerostomia for polypharmacy-induced dry mouth, *J. Oral Rehabil.* 34 (2007) 724-732.
- [14] L. Carolei, I.G.R. Gutz, Simultaneous determination of three surfactants and water in shampoo and liquid soap by ATR-FTIR, *Talanta* 66 (2005) 118-124.
- [15] H. Granö, J. Yli-Kauhaluoma, T. Suortti, J. Käki, K. Nurmi, Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative, *Carbohydr. Polym.* 41 (2000) 277-283.
- [16] Prasad R. and Sirkar K.K., Membrane-Based Solvent Extraction, in *Membrane Handbook*, Eds. Ho W.S.W. and Sirkar K.K., Chapman & Hall, New York, 1992, pp. 727-763.
- [17] Kiani A., Bhave R.R. and Sirkar K.K., Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane, *J. Membr. Sci.*, 20 (1984) 125-145.
- [18] Gabelman A. and Hwang S-T., Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, 159 (1999) 61-106.
- [19] Cussler E.L., Hollow Fiber Contactors, en *Membrane Processes in Separation and Purification*, Eds. Crespo J.G. and Bøddeker K.W., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994, pp. 375-394.
- [20] Prasad R. and Sirkar K.K., Microporous Membrane Solvent Extraction. *Sep. Sci. Technol.*, 22 (2,3) (1987) 619-640.
- [21] Burgos L., Ruiz M.O., Cabezas J.L., Benito J.M., Escudero I. And Coca J., Mass transfer in extractive ultrafiltration of α -phenylglycine with TOMACI in a hollow fiber contactor, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005) 9-18.
- [22] Coelho I.M., Silvestre P., Viegas R.M.C., Crespo J.P.S.G. and Carrondo M.J.T., Membrane-Based Solvent Extraction and Stripping of Lactate in Hollow-Fibre Contactors, *J. Membr. Sci.*, 134 (1997-b) 19-32.