



UNIVERSIDAD DE BURGOS

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

**ULTRAFILTRACIÓN MICELAR APLICADA A LA
RECUPERACIÓN DE BETAÍNA**

TESIS DE MASTER

BEATRIZ BARRIUSO GARCÍA

Julio 2007



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 DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DE BURGOS

Y

DRA. DÑA. MARÍA ISABEL ESCUDERO BARBERO,
PROFESOR TITULAR DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICAN:

Que Dña. Beatriz Barriuso 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 MICELAR APLICADA 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 Europeo en Seguridad y Biotecnologías Alimentarias, dentro de la línea de investigación “Procesos híbridos de separación”.

Consideramos que dicho trabajo reúne los requisitos exigidos para su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Burgos a 2 de julio de 2007.

Fdo. Dra. Dña. María Olga Ruiz

Fdo. Dra. Dña. Isabel Escudero

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS	5
3. DESARROLLO TEÓRICO	6
3.1 Betaína: importancia y propiedades.	6
3.2 Tensioagentes	7
3.2.1 Tensioagentes aniónicos	8
3.2.2 Tensioagentes catiónicos	10
3.2.3 Tensioagentes anfóteros	13
3.2.4 Tensioagentes no iónicos	14
3.3 Tecnología de membranas	16
3.3.1 Definición y tipos de membranas	16
3.3.2 Ventajas y desventajas de la tecnología de membranas	18
3.3.3 Ultrafiltración	19
4. PARTE EXPERIMENTAL	20
4.1 Productos utilizados	20
4.2 Ensayos de ultrafiltración centrífuga	21
4.2.1 Selección del pH y del tipo de tensioagente	22
4.2.2 Selección del tensioagente	23
4.2.3 Determinación de las curvas de extracción micelar de betaína con SDS	23
4.3 Ensayos de conductividad	24
4.4 Procesos de ultrafiltración tangencial	24
4.4.1 Experiencias con recirculación total	26
4.4.2 Experiencias de concentración en discontinuo (batch)	26
4.4.3 Limpieza de la membrana	27
4.5 Métodos analíticos	27
4.5.1 Determinación de pH	27
4.5.2 Determinación de la concentración de betaína	28
4.5.3 Determinación de la concentración de SDS	28
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	29
5.1 Ensayos de ultrafiltración centrífuga	29
5.1.1 Selección del pH y del tensioagente	29

5.1.2	Determinación de las curvas de extracción micelar de betaína con SDS	32
5.2	Ensayos de conductividad	35
5.2.1	Determinación de la CMC: SDS en agua a pH natural.	35
5.2.2	Determinación de la CMC: SDS+agua+betaína (2000 y 4000 ppm) pH =1	36
5.3	Procesos de ultrafiltración tangencial	38
5.3.1	Experiencias con recirculación total	38
5.3.2	Experiencias a concentración en discontinuo (Batch)	40
6.	CONCLUSIONES	45
7.	BIBLIOGRAFÍA	47

1. INTRODUCCIÓN

La melaza es un líquido denso y negrozco constituido por el residuo que permanece en las cubas después de la extracción de la mayor parte de los azúcares de remolacha y caña por cristalización y centrifugación. En el caso de la remolacha, se obtienen unos 4 kg. de melaza por cada 100 kg. de remolacha tratados.

En general, las melazas son un concentrado de hidratos de carbono. Los azúcares representan el 80% de su contenido en materia seca, debido a ellos son muy palatables y su contenido energético es elevado. Las melazas de remolacha tienen un valor nutritivo superior al de caña debido a su alto contenido de sacarosa (44% vs. 32%) y menor contenido de oligosacáridos (rafinosa) y ácidos orgánicos (málico, oxálico, láctico, acotínico y cítrico). En cuanto al contenido proteico es también mayor en las melazas de remolacha que en las de caña (9% vs. 4%). En ambos casos, la fracción nitrogenada es totalmente soluble, estando constituida en un 50 % por nitrógeno no proteico y en un 50% por aminoácidos o derivados tales como: ácido aspártico, glutámico, serina o betaína.

La melaza de remolacha es particularmente rica en betaína (N,N,N-trimetilglicina), un compuesto nitrogenado donador de grupos metilo en diversas reacciones metabólicas [6]. Este biocompuesto de amplio uso biotecnológico tiene aplicación en la industria farmacéutica y alimentaria por su capacidad para reducir los niveles de homocisteína en sangre, para evitar trastornos hepáticos y infecciones renales, se emplea como potenciador en el desempeño deportivo, como sustituto del S-adenosilmetionina en tratamientos de osteoartritis y depresión y como complemento nutricional sustituto de la metionina. Es un protector de la mucosa gástrica, se utiliza en preparados vitamínico-minerales para la reducción de la acidez gástrica y como aditivo en pastas de dientes para evitar la sequedad bucal. 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. [5, 6, 11, 23].

La betaína se encuentra de manera natural en alimentos como: granos, nueces, semillas y en carnes, en baja concentración. Sin embargo, la mayoría de la betaína de los alimentos se destruye en la cocción o procesado, de manera que los alimentos no son una fuente fiable de la dosis terapéutica de metil-donadores del organismo [22, 23].

El interés de su recuperación de las melazas de azucarera se centra en su reutilización industrial por ser un biocompuesto de alto valor biotecnológico, a la vez que se eliminan riesgos de contaminación medioambiental debido a que su vertido puede producir la eutrofización del cauce receptor [16]. En bibliografía se recogen pocos estudios de recuperación de betaína. Alguno de los métodos de separación empleados son la cromatografía (en capa fina y de

gases con derivatización; HPLC; de par iónico con fase estacionaria polar o apolar) [3, 5, 16, 18] o la extracción con disolventes [3].

Como alternativa a los procesos convencionales de separación, en este trabajo de investigación se ha estudiado la tecnología de **ultrafiltración micelar**, novedosa tecnología híbrida que combina en un sólo paso y utilizando una sola fase (sin el uso de disolventes orgánicos) la separación del soluto por formación de micelas con el tensioagente y su posterior concentración con membranas de ultra/nanofiltración. Esta tecnología está englobada dentro de las “tecnologías limpias” que conlleva bajo consumo energético y de reactivos, recirculación de todas las corrientes y evita el uso de disolventes orgánicos. Se ha empleado con éxito en la recuperación de aminoácidos [4] y de algunos iones metálicos de corrientes acuosas [12, 13, 19].

Los tensioagentes o tensioactivos son sustancias cuya estructura molecular consta de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. La parte hidrofóbica es normalmente un hidrocarburo (lineal o ramificado), mientras que la parte hidrofílica está formada por grupos iónicos o fuertemente polares. Debido a esta estructura característica, tienen una propiedad especial, denominada actividad interfacial, que les distingue de los compuestos orgánicos en general. En disolventes como el agua, las moléculas de tensioactivo se distribuyen de forma que su concentración en las interfases es mayor que en las regiones internas de la disolución. En los límites de las fases tiene lugar un alineamiento orientado de las moléculas de tensioactivo. Esto provoca un cambio en las propiedades del sistema; por ejemplo, una disminución de la tensión interfacial entre el agua y la fase adyacente. Dentro de la disolución, y en exceso de una determinada concentración de tensioactivo, conocida como concentración micelar crítica (CMC), se forman agregados del mismo, llamados micelas que atrapan o adsorben al soluto de interés y luego posteriormente estas micelas pueden ser retenidas y concentradas por las membranas, mientras que los tensioagentes y el soluto que no han formado la micela (monómeros) pasan a través de los poros [4] [7]. Finalmente, provocando la desestabilización micelar se puede separar el soluto eficientemente si se alcanza una concentración del soluto suficientemente alta en fase micelar.

Este proyecto de investigación se centra en el estudio y evaluación de la tecnología de ultrafiltración micelar encaminado a la concentración de disoluciones acuosas diluidas de betaína, estudio necesario para proceder a su recuperación de melazas de azucarera. Se ha investigado el efecto sobre la extracción micelar de betaína de parámetros como el pH, la fuerza iónica del medio, la concentración y el tipo de tensioagente y la concentración de betaína en la disolución acuosa. Bajo las condiciones óptimas de operación, previamente seleccionadas, se ha estudiado la viabilidad técnica del proceso de concentración de betaína utilizando una unidad de ultrafiltración tangencial (planta piloto) con dos tipos distintos de funcionamiento: a recirculación total y con eliminación en continuo del permeado (batch). En estas experiencias se ha evaluado la velocidad de permeación, el grado de extracción micelar de betaína y el grado de rechazo del tensioagente.

2. OBJETIVOS

En el presente trabajo de investigación, se ha utilizado la técnica de ultrafiltración micelar o ultrafiltración de dispersiones micelares. En este tipo de procesos, la extracción del soluto y el rechazo de la fase micelar tienen lugar simultáneamente, por lo que la separación y concentración del soluto se realizará conjuntamente en una única etapa. La finalidad del proceso es alcanzar una concentración del soluto en fase micelar suficientemente alta como para que el proceso posterior de separación y purificación del soluto sea eficiente.

Por lo tanto, el objetivo general de este trabajo de investigación se centra en estudiar la tecnología de ultrafiltración micelar aplicada a la concentración de disoluciones acuosas diluidas de betaína, tratando de cubrir los objetivos parciales que se resumen a continuación:

1. Efecto del pH, fuerza iónica del medio, concentración y tipo de tensioagente (aniónico, catiónico, anfotérico, neutro) y concentración de betaína sobre el proceso de extracción micelar de betaína. Selección de las condiciones.
2. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) del tensioagente previamente seleccionado.
3. Estudio de las curvas de extracción micelar de betaína empleando ultrafiltración centrífuga con cantidad de betaína desde 500 a 8000 ppm y de tensioagente desde 5 a 250 mM, bajo las condiciones de operación anteriormente seleccionadas.
4. Estudio de la velocidad de permeación y del grado de extracción de betaína utilizando una unidad de ultrafiltración tangencial (planta piloto) que opera con recirculación total. Selección de condiciones: temperatura, presión transmembranal y flujo de recirculación en la planta.
5. Evaluación de la viabilidad técnica del proceso de concentración de betaína utilizando una unidad de ultrafiltración tangencial que opera eliminando de forma continua el permeado (proceso de concentración en discontinuo o batch). Determinación del flujo de permeado, del grado de extracción de betaína y del grado de rechazo del tensioagente.

3. DESARROLLO TEÓRICO

3.1 **BETAÍNA: IMPORTANCIA Y PROPIEDADES.**

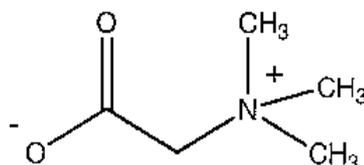


Fig. 1- Estructura de la betaína

La betaína (Fig.1), también conocida como N,N,N-trimetilglicina, es un derivado del aminoácido esencial glicina. Es un compuesto anfotérico cuyas propiedades de solubilidad, extracción y adsorción dependen enormemente del pH del medio. Al igual que cualquier aminoácido o derivado, es posible su separación del medio acuoso mediante modificación y control riguroso de las características que configuran las fases del proceso de separación.

Este biocompuesto está presente en los residuos industriales de las azucareras, hasta un 7% en las melazas de remolacha y hasta un 4% en las vinazas de fermentación. Aunque la melaza de azucara es ampliamente utilizada como sustrato en gran variedad de fermentaciones industriales, como por ejemplo en alcoholes, ácidos y producción de células [16] es interesante estudiar la recuperación de betaína de estos residuos por el valor de aplicación que el propio compuesto presenta.

La betaína es un protector de la mucosa gástrica y, tanto la betaína pura como el clorhidrato de betaína y el palmitato de betaína, se utilizan en la industria farmacéutica en preparados vitamínico-minerales, para la reducción de la acidez gástrica y como aditivo en pastas de dientes para evitar la sequedad bucal. Los compuestos lauril-propil betaína y cocamidopropil betaína (amida del ácido graso del coco) se utilizan en la industria de cosmética en champús, geles y preparados de limpieza de la piel, especialmente recomendados para personas y bebés sensibles a la dermatitis alérgica.

Funciona conjuntamente con la colina (tetrametilglicina), el ácido fólico, la vitamina B12 y la S-adenosilmetionina (SAME). Todos estos compuestos actúan como "donantes de grupos metilo", transportando y donando moléculas de metilo que facilitan los procesos químicos [21]. La donación de grupos metilo es muy importante para un funcionamiento hepático correcto, la replicación celular y las reacciones de desintoxicación.

La betaína también participa en la síntesis de carnitina y como protector que evita infecciones renales. [22, 23, 11]. Juega un papel importante reduciendo los niveles de homocisteína, tóxico que se produce por el mal

funcionamiento del metabolismo de los aminoácidos y que promueve la arterosclerosis y la osteoporosis [6]. Otros compuestos como el ácido fólico, la vitamina B6 y la vitamina B12 disminuyen también los niveles de homocisteína pero en caso de niveles altos no los disminuyen como la betaína.

Además de estos beneficios, la betaína también se usa para mejorar el crecimiento de los animales (pollos, peces...) [5, 20] y para mejorar la adaptación de los peces a concentraciones salinas más elevadas. Asimismo, es de resaltar el uso potencial de los ésteres de betaína 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

3.2 TENSIOAGENTES

Los tensioagentes o tensioactivos son sustancias cuya estructura molecular consta de una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. La parte hidrofóbica, soluble en sustancias apolares, es normalmente un hidrocarburo (lineal o ramificado), mientras que la parte hidrofílica, soluble en agua o sustancias polares, está formada por grupos iónicos o fuertemente polares. [7, 20]. Según la naturaleza de los grupos hidrofílicos que posee los tensioagentes se clasifican en cuatro categorías [7][20]:

- Aniónicos
- Catiónicos
- Anfóteros
- No iónicos

Debido a esta estructura característica, tienen una propiedad especial, denominada actividad interfacial, que les distingue de los compuestos orgánicos en general. Se caracterizan fundamentalmente por disminuir la tensión superficial e interfacial y como consecuencia de ello, estas sustancias presentan las siguientes propiedades:

- Actúan como detergentes
- Son espumantes
- Tienen capacidad solubilizante
- Son emulsionantes
- Se comportan como humectantes
- Actúan como dispersantes.

En disolventes como el agua, las moléculas de tensioactivo se distribuyen de forma que su concentración en las interfases es mayor que en las regiones internas de la disolución. En los límites de las fases tiene lugar un alineamiento orientado de las moléculas de tensioactivo. Esto provoca un cambio en las propiedades del sistema; por ejemplo, una disminución de la tensión interfacial entre el agua y la fase adyacente. Dentro de la disolución, y en exceso de una determinada concentración de tensioactivo, conocida como

concentración micelar crítica (CMC), se forman agregados del mismo, llamados micelas que atrapan o adsorben al soluto de interés y luego posteriormente estas micelas pueden ser retenidas y concentradas si se combina con un sistema de nano o ultrafiltración con membranas, en donde el tensioagente y el soluto que no forme parte de la micela (monómeros) pasan a través de los poros de la membrana recogándose en el permeado [4, 7].

3.2.1 Tensioagentes aniónicos

Un tensioactivo es de tipo aniónico si la carga eléctrica presente en el grupo hidrófilo es negativa. Hay casos de tensioactivos, por ejemplo ácidos carboxílicos, que a bajo pH no presentan carga eléctrica neta, pero que a pH más elevados son aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos se clasifican en cinco familias que se detallan a continuación.

- **Acil-aminoácidos (y sales)**

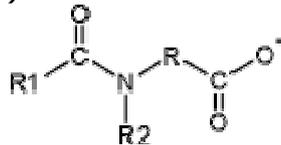


Fig. 2- Estructura tensioagente Acil-aminoácido.

Las sustancias que forman este grupo se preparan mediante la acilación del grupo amino de los α -aminoácidos. En el transcurso de la acilación los grupos aminos son neutralizados y el producto resultante es un tensioactivo aniónico, cuya estructura general se muestra en la Fig. 2.

Químicamente se pueden diferenciar cuatro tipos de acil-aminoácidos:

- Acil-glutamatos
- Acil-péptidos
- Sarcosinatos
- Tauratos

- **Ácidos Carboxílicos y sus sales**

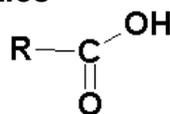


Fig. 3-Estructura tensioagentes carboxílicos.

La estructura general de los tensioagentes carboxílicos se muestra en la Fig. 3. Los tensioactivos de esta familia son ácidos débiles y su solubilidad en agua depende de la neutralización con una base. Sus

sales alcalinas son los denominados jabones. Este grupo es compatible con tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Esta familia se divide en las siguientes subfamilias:

- Ácidos de cadena saturada
- Ésteres de ácidos carboxílicos
- Éteres de ácidos carboxílicos

- **Ésteres del Ácido Fosfórico y sus sales**

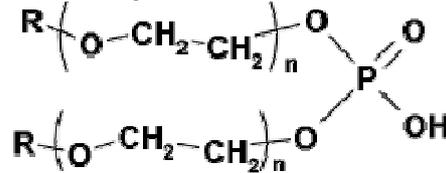


Fig. 4-Estructura tensioagente de ésteres de ácido fosfórico.

Este grupo comprende los mono- y di-ésteres del ácido fosfórico y sus sales. Los tri-ésteres son no iónicos y no se emplean comúnmente como tensioactivos. Su estructura básica se muestra en la Fig. 4.

Las propiedades lipofóbicas dependen de la naturaleza de la cadena esterificada pero en general se puede considerar que los di-ésteres son más lipóforos que los mono-ésteres.

Aunque los ésteres neutralizados suelen ser más solubles en agua, también presentan algo de solubilidad en disolventes no polares. Algunos ésteres de este grupo, por el contrario son dispersables en agua y principalmente solubles en soluciones orgánicas (apolares).

- **Ácidos Sulfónicos y sus sales**

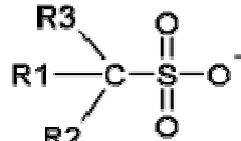


Fig. 5-Estructura tensioagente de ácidos sulfónicos

Los tensioactivos del tipo ácido sulfónico presentados en la Fig. 5 se distinguen por presentar un enlace del tipo C-S. Los ácidos sulfónicos son un grupo de ácidos fuertes usados en cosmética sólo en forma de sales.

En este grupo se pueden diferenciar cuatro subfamilias, según sea el radical R1 (R2 = R3 = H):

- Acil-isotionatos
- Alquil aril sulfonatos
- Alquil sulfonatos

- Sulfosuccinatos

• **Ésteres del Ácido Sulfúrico**

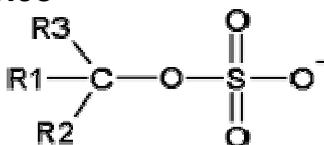


Fig. 6-Estructura tensioagente de Esteres del ácido sulfónico.

Los tensioactivos del tipo ésteres del ácido sulfúrico son sales o monoésteres del ácido sulfúrico (Fig. 6). Los ácidos libres no están disponibles comercialmente ya que sufren hidrólisis, en el momento en que haya trazas de agua, y otras reacciones de descomposición. Se dispone de dos tipos de ésteres del ácido sulfúrico según sea el radical R1 (R2 = R3 = H). Uno, los alquil sulfatos, se preparan por sulfatación de alcoholes con cadena alquílica larga; el otro, los alquil éter sulfatos, emplean alcoholes etoxilados (alquil éteres) como cadena hidrofóbica principal.

- Alquil éter sulfatos
- Alquil sulfatos

3.2.2 Tensioagentes catiónicos

Se caracterizan por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrófila. Las sustancias que a valores de pH básicos no presentan carga neta pero a ácidos son catiónicas también se incluyen en este grupo, como es el caso de las alquil- aminas.

Este tipo de tensioagentes se subdivide en las siguientes familias y subfamilias:

• **Alquil aminas**

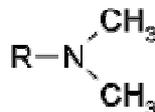


Fig. 7-Estructura tensioagente Alquil amina.

Las alquilaminas (Fig. 7) forman un grupo bastante amplio de tensioactivos cosméticos. Estas sustancias se pueden dividir en dos subfamilias:

- Alquilaminas y sus sales

Tienen como grupo funcional el grupo amino, que es responsable de sus propiedades tensioactivas y de su

solubilidad en agua. Poseen largas cadenas alquílicas que les dan un cierto carácter hidrófobo. Se suelen obtener por reducción de la correspondiente acilamida. También se incluyen en esta primera subfamilia sustancias con más de un átomo de nitrógeno, lo que hace que sean más polares que las anteriores y más usadas en cosmética como emulsionantes catiónicos. Se sintetizan haciendo reaccionar cloruro de ácido con un mol de diamina. Estos compuestos se conocen comúnmente como amido-aminas.

- Aminas etoxiladas:

Su principal característica es que su solubilidad en agua y su aplicación en la industria cosmética dependen en gran parte de la cadena de polietilenglicol. Estos compuestos precipitan con los tensioactivos aniónicos más usados. Las aminas libres son sólidos cerosos, mientras que las sales y las amido-aminas son sólidos de mayor punto de fusión. Presentan afinidad por las superficies cargadas negativamente.

• **Alquil imidazolinás**

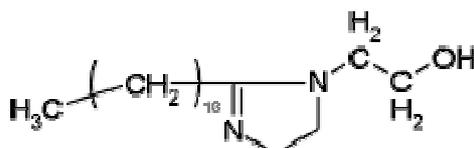


Fig. 8-Estructura tensioagente Alquil-imidazolinás.

Las alquil-imidazolinás mostradas en la Fig. 8 son un pequeño grupo de sustancias cíclicas. Se obtienen por reacción de aminoetil etanolamina con un ácido graso o derivado. En primer lugar se forma una amida no lineal que sufre una ciclación formándose un anillo de 5 átomos. El carbono del grupo carbonilo del ácido graso, pasa a formar parte de este anillo, por lo que la cadena alquílica que queda como ramificación tiene un átomo de carbono menos. Por convenio, se nombra el compuesto utilizando el nombre del ácido graso original.

El anillo de las alquil-imidazolinás puede abrirse mediante determinadas reacciones dando lugar a compuestos anfóteros del tipo acil-aminoácidos. Son sustancias líquidas y normalmente se usan en disolución acuosa. Se desconoce si la sustancia activa es la propia imidazolina o su producto de hidrólisis.

• **Aminas etoxiladas**

Las aminas etoxiladas dibujadas en la Fig. 9 constituyen un grupo de tensioactivos en el que la solubilidad en agua depende más del tipo y

grado de etoxilación que de la formación de la sal. La basicidad del grupo amino no se manifiesta realmente en estas sustancias.



Fig. 9-Estructura tensioagente Aminas etoxiladas.

Las aminas etoxiladas simples se obtienen por etoxilación de alquilaminas lineales. En algunos casos, la alquilamina se convierte en diamina antes de ser etoxilada. Un tipo más complejo son las polioxaminas que se sintetizan por la reacción de etilendiamina con óxido de propileno. En esta reacción se produce una etilendiamina tetra-sustituída, hidrófoba, que posteriormente es etoxilada para disminuir su carácter apolar.

La mayoría de las aminas etoxiladas son solubles en agua y compatibles con un gran número de tensioactivos, incluyendo los aniónicos. Son bases relativamente débiles, por lo que no requieren grandes cantidades de ácido para ajustar el pH del producto al rango habitual en cosmética.

- **Cuaternarios**

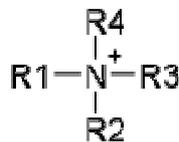


Fig. 10- Estructura tensioagente cuaternarios.

Esta familia (Fig.10) comprende un gran número de compuestos usados ampliamente como tensioactivos y agentes antimicrobianos.

Los compuestos cuaternarios son aquellos que poseen un átomo de nitrógeno unido a cuatro sustituyentes alquílicos o arílicos. El nitrógeno en esta situación posee una carga positiva, que se mantiene independientemente del pH del medio. Esta característica es precisamente la que distingue los compuestos cuaternarios de los anfóteros y de las sales de amina. Estos tensioactivos pueden causar irritación ocular y tópica, aunque su poder de penetración en la piel es bastante bajo. Para su aplicación en cosmética sin riesgos hay que hacer una selección cuidadosa del compuesto, así como de su modo de uso y concentración.

Se dividen en tres subfamilias:

- Sales de alquil bencil dimetil amonio
- Sales de amonio heterocíclicas
- Sales de tetraalquil amonio

3.2.3 Tensioagentes anfóteros

Estos tensioagentes tienen la particularidad de que la carga eléctrica de la parte hidrofílica varía con el pH del medio. En concreto, poseen carga positiva en medios fuertemente ácidos, carga negativa en medios fuertemente básicos y ambas cargas (forma intermedia híbrida) en medios neutros.

Los tensioagentes anfóteros se dividen en dos familias:

- **Acil-aminoácidos (y derivados)**

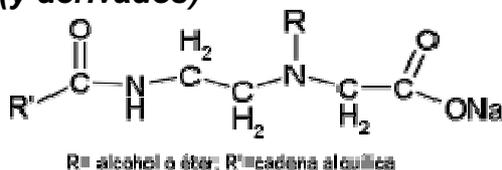
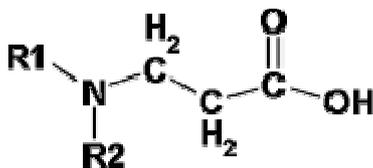


Fig. 11- Estructura tensioagente Acil-aminoácidos.

Esta familia también se denomina como familia de las acil/dialquil etilendiaminas y derivados y su estructura se muestra en la Fig. 11. Son sustancias que pueden usarse en forma de sales (normalmente sódicas) o como ácidos libres. No son químicamente puras, sino que contienen una serie de compuestos formados durante su síntesis, como jabones de aminas, productos de la alquilación de la amina inicial y varias aminas secundarias complejas. A pesar de estas impurezas, los acil-aminoácidos se comportan como anfóteros en sus distintos usos. A pH próximos a la neutralidad presentan su forma zwitteriónica o anfotérica. En general, los acil-aminoácidos son solubles en agua, y se comercializan en forma de disoluciones acuosas o pastas.

- **N-alquil-aminoácidos**



R1: cadena alquílica; R2: amina, amida, ácido....

Fig. 12- Estructura tensioagente N-alquil-aminoácidos.

En la Fig. 12 se muestra la estructura de los tensioagente N-alquil-aminoácidos que derivan de distintos aminoácidos. Carecen del

grupo hidroxietil que suele aparecer en los aminoácidos que actúan como surfactantes. La mayoría de los tensioagentes de este grupo son derivados de la β -alanina o de la β -N (2 carboxietil)-alanina. Sólo unos pocos tienen estructuras similares a las de los α -aminoácidos naturales.

Se utilizan normalmente como ácidos libres o formando sales. Cuando se neutralizan totalmente con una base, se comportan como las aminas secundarias y terciarias. El carácter anfotérico se manifiesta a un pH ligeramente ácido, próximo a $\text{pH}=6$. Las sales sódicas son bastante solubles en agua, mientras que las formas anfotéricas lo son menos.

Son compuestos sólidos, pero se suelen comercializar en solución.

3.2.4 Tensioagentes no iónicos

Son moléculas tensioactivas que no poseen carga eléctrica neta. Una característica común en muchos de ellos es la etoxilación (o polietoxilación) Como consecuencia, muchos tensioactivos no iónicos podrían ser clasificados como éteres o alcoholes. Este tipo de tensioactivos se divide en las seis familias siguientes:

- **Alcoholes:**



La cadena puede tener de 8 a 18 C

Fig. 13- Estructura tensioagente Alcohol.

Los tensioactivos de tipo alcohol representados en la Fig. 13 son derivados hidroxílicos de alcanos de cadena larga. Solamente los alcoholes primarios con cadenas de 8 a 18 átomos de carbono poseen propiedades tensioactivas aunque también se pueden emplear como co-emulsificantes (bajo HLB). Son generalmente sólidos cerosos o líquidos, dependiendo de su pureza.

Altamente utilizados en la industria de cosméticos debido a que son químicamente inertes y no reaccionan durante la preparación del producto cosmético aunque tienden a cristalizar en las emulsiones terminadas a menos que sean cuidadosamente formuladas. La obtención se suele realizar por hidrogenación de los correspondientes ácidos grasos naturales.

- **Alcanolamidas**

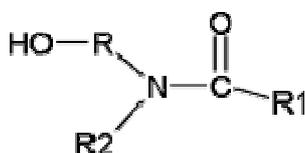


Fig. 14- Estructura tensioagente Alcanolamidas.

Las alcanolamidas (Fig. 14) son un grupo de tensioactivos que contiene compuestos muy diversos. Se dividen en amidas derivadas de las alcanolaminas y amidas etoxiladas. Las amidas derivadas de las alcanolaminas se forman por la unión de una alcanolamina y un ácido graso. En estado puro son insolubles en agua. Las amidas etoxiladas varían su solubilidad en agua dependiendo del número de grupos etoxi- a los que están unidos.

- **Óxidos de aminas**

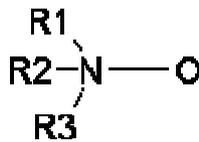


Fig. 15- Estructura tensioagente Oxido de aminas.

Los óxidos de amina mostrados en la Fig. 15 se obtienen por oxidación de aminas terciarias con peróxido de hidrógeno. La amina utilizada puede ser lineal o cíclica. A valores de pH ácidos pueden captar protones, de modo que se comportan como tensioactivos catiónicos, similares a las N-alkil-aminas. Otros factores que favorecen este comportamiento catiónico son las impurezas presentes en los óxidos de amina comerciales, que pueden estar formadas por aminas terciarias no oxidadas. Por otro lado, es posible que se formen iones hidroxilamonio. Los óxidos de amina tienen buenas propiedades tensioactivas y son compatibles con toda clase de tensioagentes.

- **Ésteres**

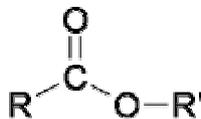


Fig. 16- Estructura tensioagente ésteres.

La familia de los ésteres es muy variada y su estructura se representa en la Fig. 16. Los más importantes son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena saturada formados por reacción con óxido de etileno, sorbitol, glicerina, etc. Sufren hidrólisis en condiciones altamente ácidas o básicas, por lo que se recomienda su uso sólo a pH próximos a la neutralidad. Hay que apuntar que los ésteres de ácidos carboxílicos con insaturaciones en su cadena sufren oxidación y esto puede afectar al color y al olor del producto. Los ésteres se pueden dividir en ocho grupos:

- Ácidos carboxílicos etoxilados
- Glicéridos etoxilados
- Ésteres de glicol y derivados
- Mono-glicéridos
- Poligliceril ésteres
- Ésteres y éteres de polialcoholes
- Ésteres del sorbitan/sorbitol
- Triésteres del ácido fosfórico

- **Éteres**

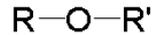


Fig. 17- Estructura tensioagente éteres.

En la Fig. 17 se muestra la estructura básica de los tensioagentes del tipo éteres. En esta familia se tratarán sólo aquellos compuestos que no poseen ningún grupo funcional a parte del grupo éter. También se han incluido los derivados etoxilados de la lanolina, aunque ésta es en realidad una mezcla de ésteres con grupos OH en sus cadenas.

La familia de los éteres se divide en cuatro grupos:

- Alcoholes etoxilados
- Derivados etoxilados de la lanolina
- Polisiloxanos etoxilados
- Éteres de PEG propoxilados

3.3 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

3.3.1 Definición y tipos de membranas

A pesar de que es difícil dar una definición de membrana, una membrana puede definirse de forma general como “una barrera selectiva entre dos fases”, donde el termino selectivo es inherente a la membrana o al proceso de membrana [14]. El papel principal de la membrana es el de actuar como barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo el resto. En este sentido una membrana puede ser definida como “una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases”, o como “una fase que actúa como barrera para evitar el movimiento global de materia, pero permite el paso restringido y/o regulado de una o más especies a su través”.

En base a lo expuesto anteriormente en Biofísica, Biología y Química el término membrana designa a un sistema sólido, líquido o gas o una combinación de ellos, cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie, y que separa dos fases fluidas microscópicas, verificando un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas [8].

En la Fig. 18 se muestra esquemáticamente un proceso de separación con membranas donde la corriente de alimentación se divide en dos corrientes: el perneado y el retenido [14].

Los procesos de membranas pueden ser considerados como métodos de separación relativamente nuevos. En los últimos años se han desarrollado diferentes materiales microporosos. Este hecho ha contribuido a la aparición de nuevas tecnologías de separación, con lo que los procesos de separación basados en la tecnología de membranas van aumentando en su importancia y

diversidad de aplicaciones. Asimismo, están englobadas dentro de las “tecnologías limpias” que conllevan bajo consumo energético, de reactivos y productos, generando la recirculación de todas las corrientes y que evita o minimiza el uso de disolventes orgánicos.

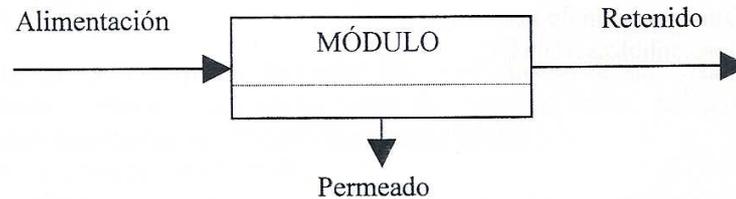


Fig. 18- Representación esquemática de un proceso de separación con membranas

El desarrollo de los procesos de membranas puede ser visto como una primera generación donde se encuentran la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), hiperfiltración (HF) o osmosis inversa (RO), electrodiálisis (DE) y diálisis, y una segunda generación donde aparecen la separación de gases (GS), pervaporación (PV), destilación con membranas (MD) y la separación mediante membranas líquidas (LM) [14].

Las membranas pueden clasificarse desde varios puntos de vista:

- Según el estado físico en el que se encuentra la membrana: gaseosas, líquidas, sólidas o combinaciones de estas.
- Naturaleza de la membrana: biológicas (vivas o sin vida) y sintéticas (orgánicas o inorgánicas). Las membranas biológicas difieren de las sintéticas tanto estructural como funcionalmente.
- Estructura de la membrana: porosa, no porosa, líquidas y con morfología específica.
- Aplicación de la membrana: separaciones en fase gaseosa, separaciones gas-líquido, separaciones líquido-líquido.
- Mecanismo de acción de la membrana: tamizado, disolución-difusión o ambos.
- Capacidad de modificar la naturaleza física y/o química del permeado: activas y pasivas (*Lloyd D.R., 1985*).

Las membranas sintéticas sólidas se dividen a su vez en orgánicas (poliméricas o líquidas) e inorgánicas (cerámicas, vidrios porosos, grafito, óxidos de metales).

Todos los procesos de separación con membranas tienen en común dos aspectos:

- La transferencia de materia se realiza por acción de una diferencia de potencial (químico, eléctrico, centrífugo, magnético, gravitatorio o combinación de varios) como fuerza impulsora.
- La membrana tiene la capacidad de modificar la composición de la mezcla. La velocidad de transferencia a través de la membrana es

diferente para cada componente dependiendo del grado de afinidad soluto-membrana. Esta propiedad es la más importante y confiere a la membrana atributos como medio selectivo de separación.

A los procesos con membranas, se les considera como procesos de separación técnicamente importantes y alternativos en la actividad industrial moderna, con los siguientes fines: [14]

- Concentración: el componente deseado está presente en baja concentración y se debe retirar el disolvente que le diluye.
- Purificación: se deben eliminar determinadas impurezas.
- Separación: fraccionamiento de dos o más componentes de una mezcla.

Es importante destacar que las membranas deben reunir al menos las siguientes características: [10]

- Alto grado de separación, mejorando al máximo la selectividad.
- La resistencia impuesta por la membrana a la transferencia de materia debe ser baja, por lo que se requieren materiales extremadamente delgados.
- Poseer adecuadas condiciones de resistencia mecánica, química y térmica.
- Proporcionar elevadas áreas de superficie de intercambio de materia.
- Coste reducido.

3.3.2 Ventajas y desventajas de la tecnología de membranas

Las ventajas de la tecnología con membranas pueden resumirse de la siguiente forma [14]:

- La separación tiene lugar en un proceso en continuo.
- El consumo de energía normalmente es bajo.
- Los procesos de separación con membranas son fáciles de combinar con otros procesos de separación.
- La separación se puede realizar bajo condiciones de operación suaves.
- El cambio de escala es fácil.
- Las propiedades de las membranas son muy variadas, por lo que podemos elegir el tipo de membrana más adecuado para cada proceso.
- En general no se requiere la adición de agentes externos.

En cuanto a las desventajas son las inherentes a los fenómenos de polarización por concentración y de ensuciamiento de la membrana que provocan largos ciclos de limpieza y pueden ocasionar la reducción de la vida útil de la membrana. Además, es interesante destacar que por lo general los procesos convencionales de separación con membranas son poco selectivos.

3.3.3 Ultrafiltración

Es una técnica empleada para la separación de partículas o macromoléculas de acuerdo a su tamaño (peso molecular). Los componentes que se separan son macromoléculas o pequeñas partículas no mayores de 0,3 μm de diámetro.

Las membranas utilizadas son de tipo asimétrico con un tamaño de poro comprendido entre 0,05 μm y 1 nm. La diferencia de presión aplicada varía entre 1 y 10 atm. La irregularidad de los poros de la mayoría de las membranas, y la habilidad de muchas moléculas de deformarse y pasar a través de las aberturas estrechas, hace que se pueda asignar a cada membrana un límite de peso molecular nominal (MWCO), es decir, el peso molecular a partir del cual la mayoría de las especies son retenidas eficientemente por la membrana (retención >90%). La mayoría de las membranas de ultrafiltración se caracterizan por su límite de peso molecular nominal y este varía dependiendo de las características químicas de la alimentación y las condiciones de operación.

El principal problema observado cuando se trabaja en micro, ultra o nanofiltración es la disminución temporal de flujo de permeado. Esta caída se puede deber a varios factores tales como a la polarización por concentración o al ensuciamiento (adsorción, formación de una capa de gel, colmatación de los poros de la membrana, etc.) o ambos a la vez.

Para disminuir estos efectos indeseables se suele operar con flujo tangencial, es decir, cuando el flujo de alimentación es paralelo a la superficie de la membrana, por lo que se reduce el efecto de acumulación de partículas (solutos) sobre la superficie de la membrana (Fig. 19). En esta situación las condiciones hidrodinámicas del flujo son parámetros importantes de diseño debido a su efecto sobre la acumulación de materia encima o dentro de la membrana.

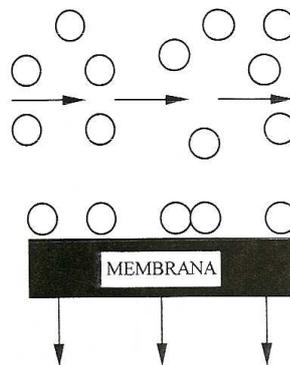


Fig. 19- Ultrafiltración tangencial.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PRODUCTOS UTILIZADOS

El agua utilizada en la consecución de este trabajo de investigación es agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q de Millipore.

Todos los productos utilizados en este trabajo fueron de grado reactivo y se emplearon sin purificación previa. La distinta procedencia de cada uno de ellos, así como sus características se detallan en la siguiente relación:

- **Betaína:** también conocida como trimetilglicina cuya fórmula molecular es $C_5H_{11}NO_2$ y su peso molecular es de 117,15 g/mol. Es un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Fluka con una pureza mayor al 98%.
- **Tensioagentes:**
 - Dodecilsulfato sódico (SDS): es un tensioagente aniónico de fórmula molecular $C_{12}H_{25}O_4S.Na$ y el peso molecular de 288,38 g/mol. Es un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Sigma-Aldrich con una pureza mínima del 99,0%.
 - Dodecilbencenosulfonato sódico (SDBS): es un tensioagente aniónico de fórmula molecular $C_{18}H_{29}NaO_3S$ y el peso molecular de 348,48 g/mol. Es un sólido de color amarillo claro, soluble en agua. Fue suministrado por Fluka con una pureza del 80%.
 - 1-decanosulfonato sódico (DSS): es un tensioagente aniónico de fórmula molecular $C_{10}H_{21}NaO_3S$ y el peso molecular de 244,33 g/mol. Son pequeños cristales de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Fluka con una pureza mayor al 99,0%.
 - 1-dodecanosulfonato sódico (DDSS): es un tensioagente aniónico de fórmula molecular $C_{12}H_{25}NaO_3S$ y el peso molecular de 272,38 g/mol. Es un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Fluka con una pureza mayor al 99,0%.
 - Taurodeoxicolato sódico hidratado (TDOSH): es un tensioagente aniónico de fórmula molecular $C_{26}H_{44}NNaO_6S.H_2O$ y el peso molecular de 521,69 g/mol (anhidro). Es un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Sigma con una pureza mayor al 97,0%.
 - Tween80®: es un tensioagente no iónico con peso molecular de 1310 g/mol. Es un líquido viscoso de color amarillo, soluble en agua. Fue suministrado por Sigma.
 - N-dodecil-N,N-dimetil-3-amonio-1-propanosulfonato (SB3-12): es un tensioagente anfotérico de fórmula molecular $C_{17}H_{37}NO_3S$ y el peso molecular de 335,55 g/mol. Es un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Sigma.
 - Bromuro de cetiltributilamonio (CTAB): es un tensioagente catiónico de fórmula molecular $C_{19}H_{42}N.Br$ y el peso molecular de 364,46 g/mol. Es

un sólido de color blanco, soluble en agua. Fue suministrado por Sigma con una pureza mayor al 99,0%.

- **Ácido fosfórico:** ácido ortofosfórico, de fórmula molecular H_3PO_4 . Es un sólido cristalino, pero generalmente se encuentra en soluciones concentradas. Tiene un peso molecular de 88 g/mol. El ácido fosfórico utilizado tiene una pureza del 85% y fue suministrado por Aldrich.
- **Ácido clorhídrico:** ácido clorhídrico fumante, de fórmula molecular HCl. Líquido transparente. Tiene un peso molecular de 36,46 g/mol. Fue suministrado por Merck con una pureza del 37%.
- **Ácido nítrico:** de fórmula molecular HNO_3 y con peso molecular de 63 g/mol. Fue suministrado por Scharlau con una pureza del 60%.

4.2 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA

Estas experiencias se realizaron con el objetivo de estudiar el efecto sobre el grado de extracción de betaína del tipo y de la concentración tensioagente, del pH, de la fuerza iónica del medio, y de la concentración de betaína en la disolución acuosa, estimando la concentración de betaína tanto en el permeado como en el retenido y seleccionando el tensioagente y las condiciones óptimas de operación.

En estos ensayos se han utilizado unidades de ultrafiltración centrífuga Ultrafree-4 de Millipore que son tubos cerrados con un volumen máximo de 4 ml en cuyo interior hay una membrana y que permite trabajar con soluciones acuosas de 0,5 a 4 ml. Las dimensiones de los tubos que contienen estas unidades son de 17 mm x 120 mm con una capacidad máxima de 15 ml. Estas unidades pueden emplearse tanto con centrifugas con rotores de ángulos fijo o variable. Las unidades Ultrafree-4 utilizan membranas de ultrafiltración de diferentes cortes moleculares, las utilizadas en este estudio fueron de 5 kDa. El diseño novedoso de estas unidades y su configuración de membrana vertical consigue reducir la polarización por concentración. Esto permite velocidades de flujo lo más altas posibles, incluso en soluciones con altos niveles de partículas en suspensión.

Entre los factores que afectan a estas unidades de ultrafiltración centrífuga se pueden citar dos principalmente:

- **Velocidad de Flujo:** esta afectada por varios parámetros, incluyendo MWCO, concentración de soluto, viscosidad, fuerza centrífuga y temperatura. Para obtener el máximo de recuperación, la selección de la membrana de UF debe ser con un corte molecular (MWCO) al menos 3 veces más pequeño que el peso molecular de la molécula de interés (betaína). Se necesitan tiempos de centrifugación más largos para soluciones concentradas o que contienen un 5% en sólidos. Las velocidades de flujo son aproximadamente 1,5 veces más lentas cuando

se opera a 4 °C que a 25 °C. En este trabajo se operó a temperatura ambiente.

- Compatibilidad química: las unidades de ultrafiltración centrífuga Ultrafree-4 están diseñadas para un único uso y para soluciones acuosas. Entre los productos utilizados, no se encuentra ninguno que figure en la tabla de incompatibilidades o que presente problemas en ciertas condiciones o concentraciones de operación.

A continuación se citan las especificaciones generales de las unidades Ultrafree-4 utilizadas en este trabajo:

- Capacidad mínima de volumen: 0,5ml
- Capacidad máxima de volumen: 4 ml
- Volumen de concentrado final mínimo: 25 µl
- Fuerza centrífuga máxima: 7500 rpm
- Superficie de membrana activa: 2 cm²,
- Corte molecular MWCO: 5kDa
- Dimensiones: diámetro de tapa: 17,15 mm
diámetro del cuerpo: 14,8 mm
altura del concentrador: 76 mm

En todas las experiencias las muestras de 4ml se centrifugaron en una centrífuga (Eppendorf modelo 5804) a una velocidad de 7500 rpm durante 30 minutos las más diluidas y durante 2 horas las más concentradas. Se obtuvieron factores de concentración y recuperación altos. Las disoluciones se concentraron hasta que el volumen final de retenido fue de 30-50 µl.

4.2.1 Selección del pH y del tipo de tensioagente

Se prepararon disoluciones acuosas a pH natural y pH = 1 y 2 con 4000 ppm betaína y 20 o 60 mM de tensioagente. Se emplearon los 8 tensioagentes detallados en el apartado 4.1.

Las disoluciones acuosas a pH natural se prepararon pesando las cantidades necesarias de cada tensioagente para obtener la concentración de 20 o 60 mM y de betaína para una concentración de 4000 ppm con una balanza Sartorius Me614S (resolución de ± 0.0001 g.) en matraces de 10 ml y luego enrasados con agua ultrapura. De igual forma se prepararon las disoluciones a pH =1, 2 aunque el ajuste del pH se realizó con adición de ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido nítrico 0.1 M y posteriormente enrasados a 10 ml con agua ultrapura.

Una vez preparadas las disoluciones, un volumen de 4 ml de cada fase acuosa se introdujo en las unidades Ultrafree-4 y se centrifugaron a 7500 rpm durante 30 minutos hasta que el volumen final de retenido fue de aproximadamente 30 µl.

El pH de las disoluciones acuosas y del permeado se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de $\pm 0,01$ (apartado 4.5.1).

La concentración de betaína en las disoluciones acuosas iniciales (antes de centrifugación) y en el permeado se determinó por HPLC empleando el método analítico detallado en el apartado 4.5.2. La concentración de betaína en el retenido se calculó por balance de materia.

4.2.2 Selección del tensioagente

Se prepararon por pesada (balanza Sartorius Me614S con un resolución de ± 0.0001 g.) disoluciones acuosas a pH=1 con 4000 ppm de betaína y con concentración variable de 20 a 250 mM de los tres tensioagentes (Dodecilsulfato sódico (SDS), 1-dodecanosulfonato sódico (DDSS) y taurodeoxicolato sódico hidratado (TDOSH)) seleccionados con los experimentos realizados en el apartado 4.2.1. El pH se varió con adición de H_3PO_4 al 50% v/v.

Una vez preparadas las disoluciones, un volumen de 4 ml de cada fase acuosa se introdujo en las unidades Ultrafree-4 y se centrifugaron a 7500 rpm durante 30 minutos hasta que el volumen final de retenido fue de aproximadamente 30-800 μ l. Excepto las muestras con concentración elevada de tensioagente (100-250mM): las de SDS y TDSH se centrifugaron durante 90 min. y las DDSS a 9000 rpm durante 30 min.

El pH de las disoluciones acuosas y del permeado se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de $\pm 0,01$ (apartado 4.5.1). La concentración de betaína en las disoluciones acuosas iniciales (antes de centrifugación) y en el permeado se determinó por HPLC empleando el método analítico detallado en el apartado 4.5.2. La concentración de betaína en el retenido se calculó por balance de materia.

4.2.3 Determinación de las curvas de extracción micelar de betaína con SDS

Se prepararon por pesada (balanza Sartorius Me614S con un resolución de ± 0.0001 g.) disoluciones acuosas a pH=1 con concentración variable de betaína (500-8000 ppm) y de SDS (20-250mM). El pH se varió con adición de H_3PO_4 al 50% v/v.

Una vez preparadas las disoluciones, un volumen de 4 ml de cada fase acuosa se introdujo en las unidades Ultrafree-4 y se centrifugaron a 7500 rpm durante 30-90 minutos hasta que el volumen final de retenido fue de aproximadamente 30-60 μ l.

El pH de las disoluciones acuosas y del permeado se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de $\pm 0,01$ (apartado

4.5.1). La concentración de betaína en las disoluciones acuosas iniciales (antes de centrifugación) y en el permeado se determinó por HPLC empleando el método analítico detallado en el apartado 4.5.2. La concentración de betaína en el retenido se calculó por balance de materia.

4.3 ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD

A partir del estudio de la conductividad de las disoluciones de SDS se puede determinar la concentración micelar crítica (CMC) considerada como la concentración de tensioagente en la que se produce el cambio brusco de la propiedad medida, en este caso cambio en la pendiente que se observa al medir la conductividad eléctrica de las distintas disoluciones [13].

La CMC es la concentración mínima de tensioagente necesaria para la formación de la micela. Además de por conductividad se pueden medir otras propiedades de las soluciones para su determinación como son: la densidad, tensión superficial, solubilidad, medidas de fluorescencias, resonancia electro spin (ESR) o la resonancia nuclear magnética (NMR) [1, 13]. Para su estimación se prepararon disoluciones a pH natural de SDS con concentración variable entre 1 y 100 mM pesando las cantidades necesarias en matraces de 10 ml con una balanza Sartorius Me614S (resolución de ± 0.0001 g) y enrasado con agua ultrapura.

También se prepararon por pesada en matraces de 10 ml distintas disoluciones acuosas a pH = 1 con 2000 o 4000 ppm betaína y con concentraciones entre 1 y 100 mM de SDS. El pH se varió con adición de H₃PO₄ al 50% v/v. El pH de las disoluciones acuosas se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de $\pm 0,01$ (apartado 4.5.1).

Una vez preparadas todas las disoluciones se midió la conductividad con un conductímetro Basic30 Crison y célula de conductividad con una constante de celda de 1 cm^{-1} ($\pm 0.01\text{mS}$). La medida de la conductividad se realizó a temperatura ambiente.

4.4 PROCESOS DE ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL

La separación de los diferentes sistemas utilizados en este trabajo se ha llevado a cabo mediante procesos de ultrafiltración micelar denominados comúnmente como MEUF (Micellar-Enhanced Ultrafiltration). Su efectividad se ha demostrado en un gran número de procesos de separación, incluyendo la separación de materiales orgánicos solubles en agua, así como diferentes aniones y cationes de corrientes acuosas [4,12, 13, 19].

En un proceso de MEUF el soluto de interés es atrapado por las micelas formadas por la adicción a la solución de tensioagente en una concentración superior o al menos igual que su concentración micelar crítica (CMC). Las

micelas de tensioagentes son partículas cargadas que pueden intercambiar sus propios iones enlazados con los iones de la solución (soluto de interés). Las micelas que contienen el soluto de interés son luego fácilmente separadas por la membrana en un proceso de MEUF [4, 12, 19].

El proceso de MEUF es empleado en 2 tipos de configuraciones: filtración en flujo tangencial y filtración en torta. Aunque el MEUF en torta ha sido empleado en diversos procesos de separación, suelen presentar problemas como por ejemplo un aumento de la resistencia a la filtración causando una disminución del flujo de permeado debido a la acumulación de partículas que provocan los efectos indeseables de polarización por concentración y el ensuciamiento. Además, se debe parar periódicamente para poder eliminar los depósitos que se forman sobre la membrana. Por otra parte, con flujo tangencial se evita considerablemente la acumulación de sólidos sobre la superficie de la membrana de manera continua. Por ello, con esta configuración se podrá controlar el efecto de polarización por concentración y obtener flujos relativamente altos durante periodos de tiempo prolongados, siempre que las condiciones hidrodinámicas sean adecuadas.

En esta parte del trabajo se ha estudiado la separación de betaína del agua usando la técnica MEUF con flujo tangencial utilizando un tensioagente aniónico, dodecilsulfato sódico (SDS) a través de membranas cerámicas de oxido de titanio. El equipo utilizado para el estudio de la recuperación de betaína mediante procesos de MEUF esta representado esquemáticamente en la Fig. 20.

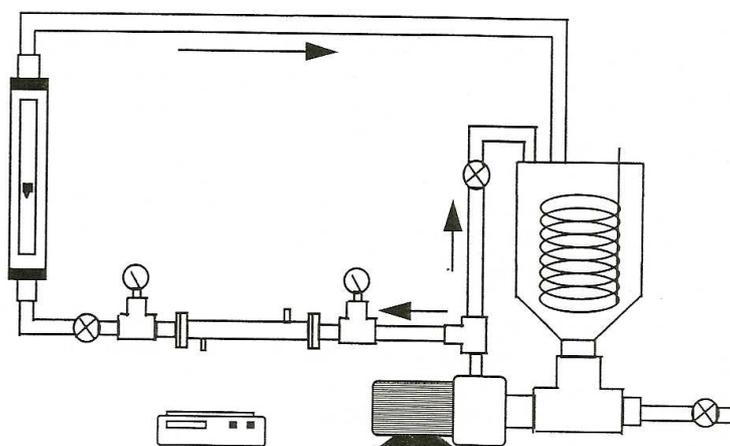


Fig. 20- Representación esquemática del equipo utilizado.

El equipo consta de un tanque de alimentación de acero inoxidable de aproximadamente 12 litros, en su interior hay un serpentín para controlar la temperatura del proceso. Esta es medida mediante un termopar de platino, situado a la salida del módulo de membrana. Dispone de una bomba centrífuga que aporta un caudal máximo de 0,4 MPa y que impulsa la alimentación tangencial sobre el módulo de membrana.

Dispone también de 2 medidores de presión situados a la entrada y a la salida del módulo de membrana. La caída de presión que se produce entre los

dos manómetros es pequeña y puede considerarse lineal a través del módulo de membrana, por lo que la presión transmembranal se determinó como la media de las dos lecturas.

A la salida de la membrana se encuentra un rotámetro que mide el caudal que pasa a través de ella. El flujo de permeado se evaluó por pesada con una balanza electrónica Sartorius LA620s, con un error de ± 0.001 . Los valores de la presión transmembranal y de la velocidad de flujo de la alimentación se ajustaron al valor deseado mediante un bypass, situado a la entrada de la membrana y de una válvula de regulación.

La membrana utilizada es de óxido de titanio en un soporte de titania. Es una membrana tubular de un solo canal. Sus dimensiones son: 10 mm de diámetro externo y 6 mm de diámetro hidráulico; 254 mm de longitud y 47 cm² de área de membrana.

4.4.1 Experiencias con recirculación total

Se pretende estudiar el efecto de la presión y de la composición de la alimentación sobre el flujo de permeado y sobre el grado de extracción.

Se realizaron experiencias de permeabilidad con agua y con el sistema SDS (200mM)+agua+betaína (2000 ppm) a pH = 1. En estas experiencias a concentración constante o de recirculación total tanto el retenido como el permeado fueron recirculados al tanque de alimentación. Se operó a temperatura constante igual a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El intervalo de presiones transmembranales ensayadas está comprendido entre 0,5 y 4 bar. Las muestras de permeado se fueron tomando cada 0,5 bar. Una vez tomada la muestra del permeado se cambió el valor de la presión transmembranal por otro superior manteniendo constante tanto la temperatura como la velocidad de la alimentación. Los experimentos se realizaron con una velocidad de recirculación en el módulo de membranas de 400 y 500 l/h.

Durante la filtración, el caudal, la presión transmembranal, la temperatura y el flujo de permeado se ajustaron al valor deseado y se controlaron durante todo el proceso. Las muestras de permeado a diferentes presiones fueron coleccionadas para su posterior análisis cuantitativo (pesada y determinación de la concentración de betaína según los procedimientos analíticos mostrados en el apartado 4.5). Así mismo, también, se tomó muestra de la alimentación para la determinación de la concentración inicial de betaína.

4.4.2 Experiencias de concentración en discontinuo (batch)

Se pretende analizar el flujo de permeado y el grado de extracción alcanzado a lo largo del tiempo, así como la influencia de la concentración de betaína en el proceso.

Se realizaron experiencias de concentración en discontinuo en donde el retenido se recircula al tanque de alimentación y el permeado se elimina continuamente. Con este modo de operación se consigue una concentración de la disolución de betaína. Se utilizó como alimentación el sistema SDS (200mM) +agua+betaína (2000 y 4000 ppm) a pH = 1. En estas experiencias se trabajó con el mismo equipo y la misma membrana que en el apartado anterior, con un caudal de 400 l/h, una presión transmembranal de 3,5 bar y a 25 °C.

Se operó retirando el permeado continuamente del equipo y recirculando el retenido al tanque de alimentación. Durante la filtración, el caudal, la presión transmembranal, la temperatura y el flujo de permeado se ajustaron al valor deseado y se mantuvieron constantes durante todo el proceso.

Las muestras de los permeados a diferentes tiempos fueron recogidas y coleccionadas para su posterior análisis cuantitativo (pesada, pH y determinación de la concentración de betaína y de SDS según los procedimientos analíticos mostrados en el apartado 4.5). Así mismo también se tomo muestra de la alimentación para la determinación de la concentración inicial de betaína.

4.4.3 Limpieza de la membrana

Después de cada experiencia se realizo una limpieza química de la membrana, procediendo de la siguiente forma:

- a) Aclarado con agua para eliminar parte de la espuma formada debido al SDS.
- b) Lavado básico con una disolución de NaOH (20g/l) a 60 °C durante 30 min. Se daba presión (3 bares) de vez en cuando para la limpieza de los poros de la membrana.
- c) Aclarado con agua hasta la neutralidad.
- d) Lavado ácido con una disolución de ácido fosfórico al 75% (1ml/l) a 60 °C durante 15 min. Se daba presión (3 bares) de vez en cuando para la limpieza de los poros de la membrana.
- e) Aclarado con agua hasta la neutralidad.
- f) Se medía el flujo con agua ultrapura para comprobar que la limpieza era correcta.

4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1 Determinación de pH

El pH de las disoluciones acuosas iniciales y de las muestras de permeado se determinó con un pH-metro de sobremesa CRISON GLP22 con un electrodo tipo 52-08 para medios acuosos (precisión ± 0.01).

4.5.2 Determinación de la concentración de betaína

La concentración de betaína en las disoluciones acuosas iniciales y en el permeado fue medida por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo utilizado ha sido un HPLC (Beckman System Gold model) con una bomba (modelo 126), un inyector y un detector diodo array (modelo 168). La columna utilizada es de fase reversa (GL Sciences, Inertsil[®] ODS-3V) de partículas de 5 µm de silica y tamaño de poro 99 Å. Las dimensiones de la columna son: 250 mm de longitud x 4,6 mm de diámetro interno. La fase móvil utilizada fue una solución del 0,1% de ácido fosfórico y el análisis se realizó a 200 nm. Previo a medir las muestras se realizó la medida de la recta de calibrado con soluciones de betaína de concentraciones desde 100 hasta 10000 ppm (a partir de 10000 ppm se pierde la linealidad) para la posterior determinación de la concentración de betaína en las muestras.

4.5.3 Determinación de la concentración de SDS

En las experiencias realizadas en el sistema de UF-tangencial (planta piloto) se determinó la concentración de SDS en el permeado mediante el método del violeta de etilo. En este método el violeta de etilo forma complejos par-iónico con los tensioagentes aniónicos y son extraídos por un disolvente orgánico. La extracción de los complejos par-iónico coloreados de la fase orgánica es la base del análisis de tensioagentes aniónicos mediante espectrofotometría.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

- En embudos de decantación de 125 ml se introducen 50 ml de muestra y 5 ml de una solución de tampón acetato (pH=5) preparada previamente mezclando: 12 ml de una solución de ácido acético 0,2 M, 28 ml de otra solución de acetato sódico 0,2 M, 5,68 g de Na₄SO₃ y 0,3 g de EDTA y enrasado a 50 ml.
- Añadir 2 ml de una solución de violeta de etilo 0,001 M y 5 ml de tolueno.
- Agitar y después de 10 min. extraer la fase del tolueno en matraces de 10 ml y enrasar con tolueno.
- Medir las absorbancias de los extractos a 615 nm.

Paralelamente se realiza el calibrado preparando una solución madre de SDS de concentración 100 mg/l y a partir de ella un rango de soluciones estándar de SDS comprendidas entre 0-2 mg/l. El tratamiento de las muestras del calibrado y del blanco es el mismo que el de las muestras de permeado.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA

5.1.1 Selección del pH y del tensioagente

A pH natural la extracción micelar de betaína en todos los casos fue despreciable (%E=0), esto puede deberse a que se necesite un pH inferior al pK de la betaína para que encuentre predominantemente es su forma catiónica y favorecer por intercambio iónico su retención en la micela.

Los resultados obtenidos en los ensayos (procedimiento experimental del apartado 4.2.1) utilizando los 8 tensioagentes con una concentración de 20 mM a pH=2 con una concentración de betaína de 4000 ppm se encuentran recogidos en la tablas 1. En estos experimentos la variación del pH se realizó utilizando HCl 0,1 N.

El % de extracción se ha calculado utilizando la siguiente expresión:

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{bp}}{C_{bi}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Tabla 1 Efecto del tipo de tensioagente en el grado de extracción micelar de betaína a pH=2. Concentración inicial de: tensioagente = 20 mM, betaína=4000 ppm.

Tensioagente	pH	%E (Ec. 1)
SDS (1)	2,00	9,71
SDBS (2)	2,01	0,00
DSS (3)	2,03	0,00
DDSS (4)	1,99	6,57
TDOSH (5)	2,00	9,10
TWEEN80 (6)	2,01	0,00
SB3-12 (7)	2,03	0,00
CTAB (8)	2,00	0,00

En la Fig. 21 se ha representado el grado de extracción micelar de betaína para cada uno de los tensioagentes estudiados a pH=2. Estos resultados muestran que sólo se consigue micelar la forma catiónica de la betaína, predominante a pH=2, con los tensioagentes aniónicos SDS, DDSS y TDSOH. Un análisis más detallado indica que la extracción es ligeramente superior al utilizar SDS (9,71%) que con DDSS (6,57%) o con TDSOH (9,10%). En cualquier caso, se puede concluir que se necesitan concentraciones de

tensioagente superiores a 20 mM debido a que al bajo grado de extracción micelar de betaína, inferior al 10%.

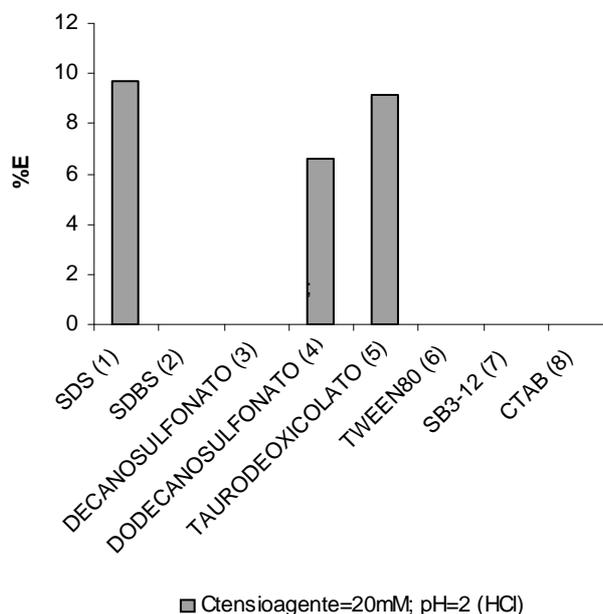


Fig. 21- Grado de extracción micelar de betaína a pH = 2 para cada uno de los tensioagentes estudiados. Concentración inicial de: tensioagente=20 mM, betaína=4000 ppm.

En la tabla 2 y en la Fig. 22 se recogen los resultados obtenidos en el estudio del efecto del tipo de ácido inorgánico (fuerza iónica del medio) utilizado para ajustar el pH a un valor de 1 y 2. Estos experimentos se realizaron con disoluciones acuosas de 4000 ppm de betaína y 60 mM de SDS. El grado de extracción micelar de betaína se calculó con la Ec. (1).

Tabla 2 Efecto sobre el grado extracción micelar de betaína del tipo ácido inorgánico añadido para obtener un pH= 1 y 2. Concentración inicial de: SDS=60 mM, betaína=4000 ppm.

Ácido	pH	%E (Ec.1)
HCl	2,00	27,39
H ₃ PO ₄	2,00	31,70
HCl	1,01	35,54
H ₃ PO ₄	1,01	37,72

Los resultados mostrados en la Tabla 2 y en la Fig. 22 indican que el %E es ligeramente superior a pH=1 y utilizando en el ajuste del pH ácido fosfórico (37,72% frente al 35,54 % con HCl y al 31,70% y 27,39 a pH 1 con H₃PO₄ y HCl respectivamente). Este resultado puede ser debido a que a pH=1 toda la betaína está en forma catiónica y especie que produce el intercambio iónico de micelización con el surfactante, además, el ácido fosfórico al ser un ácido débil

aumenta la fuerza iónica del medio efecto que parece favorecer la micelización de la betaína y consiguientemente, su retención con las membranas.

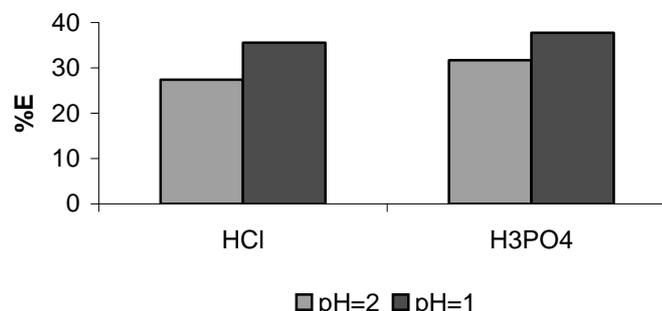


Fig. 22- Grado de extracción micelar de betaína de disoluciones acuosas de 4000 ppm de betaína y 60mM de SDS a pH=1 y 2 variando el pH con HCl o H₃PO₄

En base a estos resultados, para los experimentos de selección del tensioagente se eligieron disoluciones de acuosas de 4000 ppm de betaína con cantidades variables de los tensioactivos SDS; DDSS y TDOSH a pH=1 y con la adición de ácido fosfórico para la variación del pH (procedimiento experimental detallado en el apartado 4.2.2). En la tabla 3 y en la Fig. 23. se recogen los resultados experimentales de estos ensayos.

Tabla 3 Grado extracción micelar de betaína de disoluciones acuosas a pH=1 con 4000 ppm de betaína y cantidades variables de los tensioactivos SDS; DDSS y TDOSH.

Tensioagente	C _T (mM)	pH	%E (Ec.2)
SDS	20	1,02	17,51
	40	1,06	31,33
	60	1,01	42,78
	100	1,09	48,69
	150	1,06	54,82
	200	1,05	60,36
	250	0,99	67,16
DDS	60	1,1	15,45
	100	1,02	22,04
	150	1,01	26,10
TDOSH	60	0,98	27,75
	100	1,04	30,40
	150	1,01	31,60

En estos experimentos de ultrafiltración centrífuga aunque se modificó el tiempo y la velocidad de centrifugación, los volúmenes de retenido en las unidades Ultrafree-4 oscilaron entre 30 y 800 µl, aumentando el volumen de

retenido al aumentar la concentración de tensioagente en la disolución. Para el tratamiento de datos se determinó experimentalmente el volumen inicial, el de retenido y permeado en cada experimento realizado. Por este motivo y para minimizar este efecto se procede al cálculo del porcentaje de extracción micelar empleando la siguiente ecuación:

$$\%E = \left(1 - \frac{C_{bp} \cdot V_p}{C_{bi} \cdot V_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

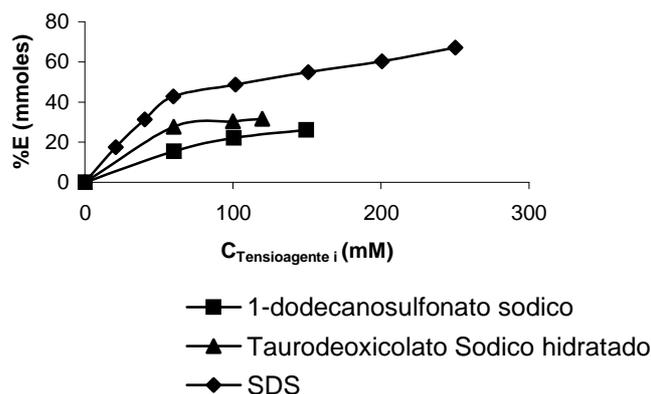


Fig. 23- Grado de extracción micelar de betaína de disoluciones acuosas de 4000 ppm de betaína frente a la concentración inicial de tensioagente y a pH= 1.

En la Fig. 23 se observa que el SDS proporciona el mejor grado de extracción micelar y se elige como tensioactivo para posteriores experimentos.

5.1.2 Determinación de las curvas de extracción micelar de betaína con SDS

Estos experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 4.2.3. Los resultados obtenidos para las distintas concentraciones iniciales de betaína y de SDS están tabulados en la tabla 4. El porcentaje de extracción, %E, se evaluó como en el caso anterior con la Ec. 2 y la concentración de betaína en el retenido se obtiene a partir del balance de materia mostrado en la Ec. 3.

$$C_{bi} \cdot V_i = C_{bp} \cdot V_p + C_{br} \cdot V_r \quad (3)$$

En la Fig. 24 se representa %E de betaína frente a la concentración inicial de betaína para las distintas concentraciones iniciales de SDS. En esta figura se observa que el %E de betaína aumenta al aumentar la concentración inicial de SDS, sin embargo, se mantiene más o menos constante al aumentar la concentración inicial de betaína, para todas las concentraciones iniciales de SDS evaluadas (20-250mM).

Tabla 4 Condiciones iniciales y resultados experimentales de las curvas de extracción micelar de betaína con SDS a pH=1 (con ácido fosfórico).

C_{bi} (ppm)	C_{SDSi} (mM)	pHi	C_{br} (mM)	% E (mmoles)
500	0		0,00	0,00
	20	0,92	3,86	3,08
	40	1,02	17,56	28,57
	100	1,04	16,13	47,23
	150	0,94	14,47	48,58
	200	1,08	10,78	55,73
	250	1,06	8,69	61,11
1000	0		0,00	0,00
	20	1,01	47,22	19,21
	40	1,01	35,85	27,76
	100	1,00	36,15	49,94
	150	1,02	27,61	53,39
	200	1,00	29,10	63,72
	250	1,00	17,91	72,01
2000	0		0,00	0,00
	20	1,01	107,75	15,70
	40	1,00	86,14	31,22
	100	1,00	72,62	51,13
	150	1,05	53,67	61,65
	200	1,06	44,92	68,73
	250	1,02	30,68	71,89
4000	0		0,00	0,00
	20	1,02	119,84	17,51
	40	1,06	123,78	31,33
	60	1,01	175,20	42,78
	100	1,09	169,16	48,69
	150	1,06	143,62	54,82
	200	1,05	134,12	60,36
	250	0,99	91,50	67,16
6000	0		0,00	0,00
	20	1,03	163,19	15,90
	40	1,00	185,84	22,53
	60	1,02	201,66	29,38
	100	1,00	184,63	44,54
	150	1,10	190,20	55,52
	200	1,00	157,31	60,52
	250	1,01	67,15	65,56
8000	0		0,00	0,00
	20	1,01	207,07	13,15
	40	1,01	239,78	30,49
	100	1,00	258,56	42,28
	150	1,02	200,82	46,70
	200	1,00	172,44	62,97
	250	1,00	111,02	72,79

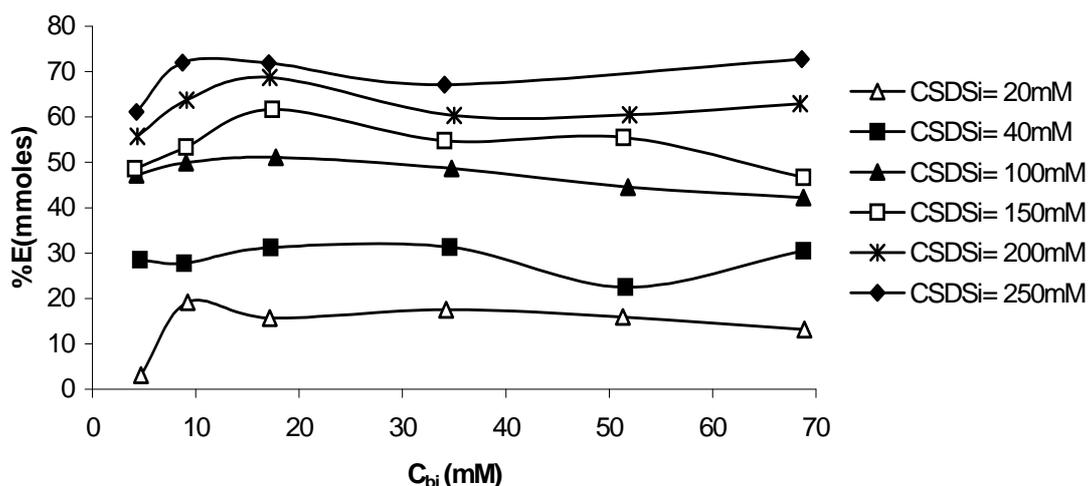


Fig. 24- Grado de extracción de betaína en función de su concentración inicial para las distintas concentraciones iniciales de SDS y a pH= 1.

En la Fig. 25 se representa la concentración de betaína en el retenido en función de la concentración de betaína en la disolución acuosa inicial para las distintas concentraciones iniciales de SDS y a pH=1.

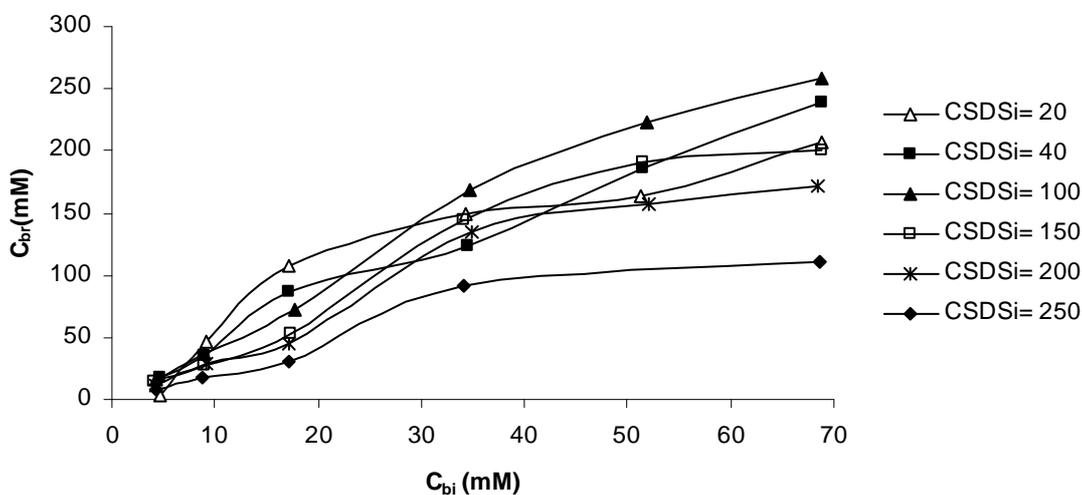


Fig. 25- Concentración de betaína en el retenido frente a su concentración inicial para las distintas concentraciones de SDS y a pH = 1.

La concentración de betaína en el retenido aumenta al aumentar su concentración en la disolución acuosa inicial aunque el grado de extracción es constante como se observa en las Figs. 24 y 25.

5.2 ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD

5.2.1 Determinación de la CMC: SDS en agua a pH natural.

Estos experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental mostrado en el apartado 4.3. Se midió la conductividad de soluciones acuosas de SDS desde 0 a 100 mM a pH natural. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5 y se representan en la Fig. 26.

Tabla 5 Datos de conductividad para el sistema SDS+agua a pH natural

C_{SDSi} (mM)	pH	Conductividad (ms/cm)
0	5,97	0,007
1	5,76	0,081
5	5,81	0,277
10	6,01	0,508
15	5,91	0,665
20	5,73	0,812
40	6,07	1,072
60	5,98	1,598
100	6,05	2,795

En la Fig. 26 se observa que hay un cambio de pendiente que nos indica la concentración micelar crítica (CMC). Se han extrapolado las dos rectas y el punto de corte entre ambas proporciona el valor de la CMC o concentración mínima de tensioagente para empezar a formarse micelas. En la Fig. 27 se muestra la zona de corte entre ambas rectas ampliada.

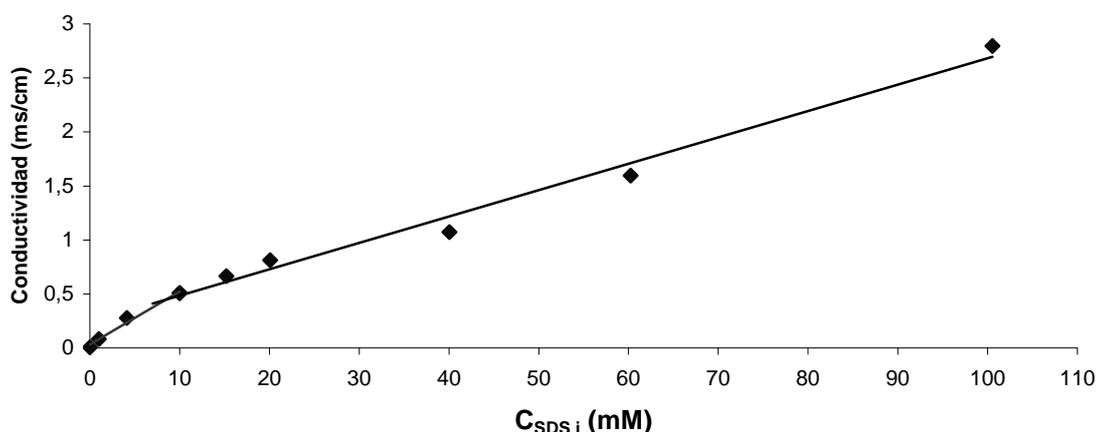


Fig. 26- Conductividad frente a la concentración de SDS para el sistema SDS+agua a pH natural

El ajuste de los datos experimentales desde 0 hasta 10 mM de SDS se muestra en la Ec. (4) y desde 10 hasta 100 mM de SDS en la Ec. (5) junto con sus regresiones lineales.

$$\text{Conductividad} = 0,0494 C_{\text{SDSi}} + 0,0314 \quad r = 0,991 \quad (4)$$

$$\text{Conductividad} = 0,0244 C_{\text{SDSi}} + 0,2393 \quad r = 0,992 \quad (5)$$

El valor obtenido para la CMC fue de 8,32 mM, análogo al encontrado en la bibliografía (7,8-8,3 mM en agua) [2, 9,17].

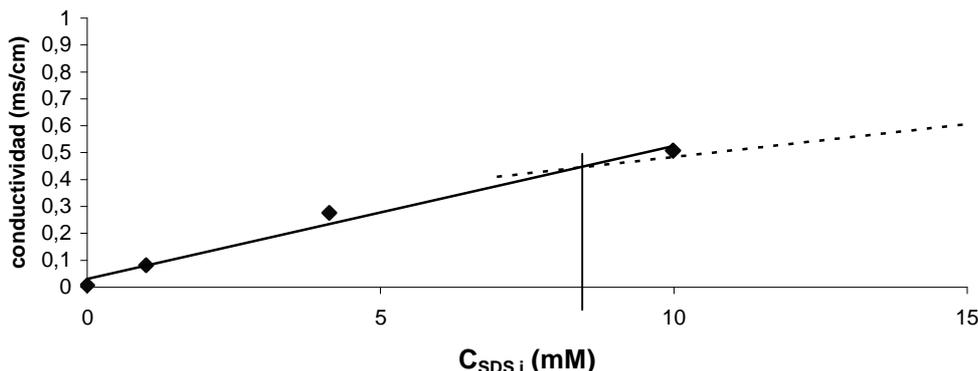


Fig. 27- Cálculo de la concentración micelar crítica para el sistema SDS+agua a pH natural. Símbolos: resultados experimentales. Líneas: ajustes. , _____ Ec. (4); Ec. (5).

5.2.2 Determinación de la CMC: SDS+agua+betaína (2000 y 4000 ppm) a pH=1

Estos experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental mostrado en el apartado 4.3. Al igual que en el ensayo anterior se midió la conductividad de soluciones acuosas a pH =1 con 2000 o 4000 ppm de betaína y con concentración de SDS desde 0 hasta 100 mM. Los resultados obtenidos se representan en la Fig. 28 y están recogidos en la tabla 6.

En la Fig. 28 se aprecia que no existen diferencias significativas en la conductividad al variar la concentración de betaína de 2000 a 4000 ppm, es decir, se obtiene la misma tendencia en los dos tramos lineales por lo que los valores pueden ser ajustados conjuntamente.

Como en el apartado anterior, el cambio de pendiente mostrado en la Fig. 28 proporciona la CMC. Extrapolando las dos rectas se obtiene el punto de corte entre ambas que proporciona el valor de la CMC que fue de 16,07 mM. Este valor es mucho mayor que el obtenido en el sistema SDS+agua a pH natural. Esto sugiere que la presencia de betaína y de las especies iónicas del ácido fosfórico provocan una variación de la fuerza iónica del medio que influye o más bien dificulta la formación de las micelas.

Tabla 6 Datos de conductividad para los sistemas SDS+agua+betaína a pH= 1

C_{bi} (ppm)	C_{SDSi} (mM)	pH	Conductividad (ms/cm)
2000	0		27,1
	1	1	28,0
	5	1,01	28,4
	10	1	28,1
	15	0,99	27,3
	20	1,03	25,9
	30	0,99	29,2
	35	0,99	28,6
	40	1,01	29,0
	50	1,03	28,4
4000	80	1,04	30,0
	0		28,2
	1	1,01	29,3
	5	1	26,7
	10	1,01	25,8
	15	1,01	26,6
	20	1	27,0
	30	0,99	27,6
	35	1,01	27,0
	40	1,01	28,4
	50	0,99	29,2
60	0,99	29,5	
100	1,01	34,1	

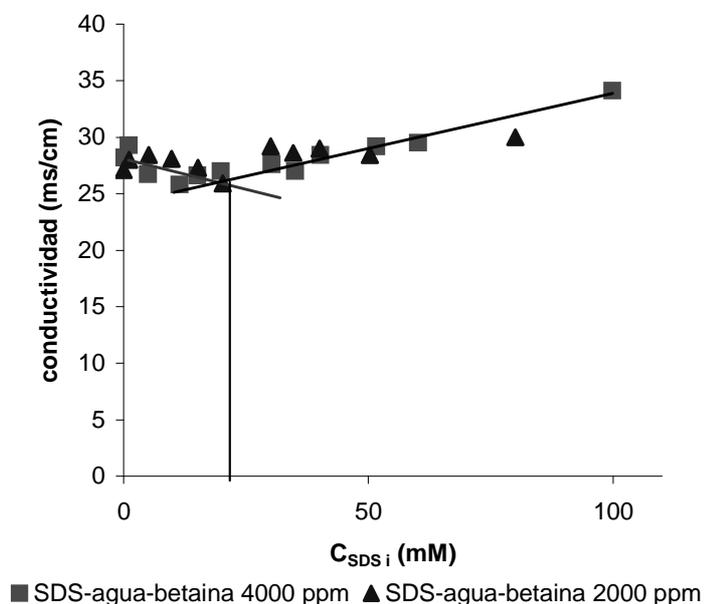


Fig. 28- Conductividad frente a la concentración de SDS para los sistemas SDS+agua+betaína a pH =1.

5.3 PROCESOS DE ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL

5.3.1 Experiencias con recirculación total

Estas experiencias se han llevado a cabo siguiendo el procedimiento experimental del apartado 4.4.1.

A) Permeabilidad del agua

Se midió la densidad de flujo de permeado de agua a 25 ± 0.1 °C. Operación que se repetirá después de cada limpieza y permite evaluar la eficacia de la operación de lavado. Los resultados experimentales trabajando con un caudal de 400 l/h se recogen en la tabla 7 y en la Fig. 29. La densidad de flujo de permeado se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

$$J_p = \frac{m_p}{t \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Tabla 7 Densidad de flujo de permeado del agua, J_p , a diferentes presiones transmembranales.

ΔP (bar)	m_p (g)	J_p (g/min m ²)
0,45	0,047	5,000
0,9	0,158	16,808
1,4	9,051	962,872
1,95	16,679	1774,362
2,4	23,794	2531,277
2,9	26,365	2804,787
3,35	31,676	3369,787
3,9	37,115	3948,404

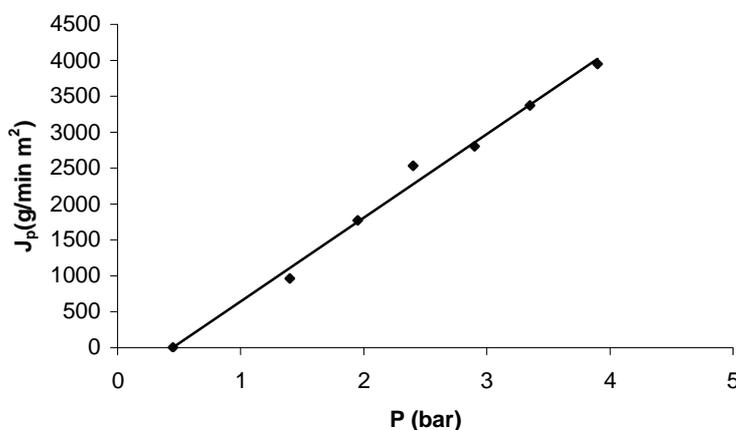


Fig. 29- Densidad de flujo de permeado de agua en función de la presión transmembranal aplicada.

En la Fig. 29 se observa el comportamiento lineal que presenta la densidad de flujo de permeado de agua con la presión transmembranal.

B) Permeabilidad del sistema SDS+agua+betaína a pH=1

Se midió la densidad de flujo de permeado y el grado de extracción de betaína del sistema SDS+agua+betaína a 25 ± 0.1 °C. La concentración inicial de tensioagente y de betaína fue de 200 mM y 2000 ppm, respectivamente. El porcentaje de extracción de betaína se determinó con la Ec. (1) y el flujo de permeado con la Ec. (6). Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8 Datos de densidad de flujo de permeado J_p y del %E de betaína para el sistema SDS+agua+betaína s. pH=1; caudal 400 l/h. Concentración inicial de betaína 1711,7 ppm.

ΔP (bar)	m_p (g)	J_p (g/min m ²)	C_{bp} (ppm)	%E
0,45	9,241	5,000	872,077	56,396
1	7,571	16,809	839,201	58,040
1,3	12,591	962,872	893,198	55,340
1,85	17,467	1774,362	1021,822	48,909
2,35	22,971	2531,277	960,802	51,960
2,75	32,148	2804,787	939,830	53,009
3,35	52,593	3369,787	869,282	56,536
3,85	37,020	3948,404	853,406	57,330

En la Fig. 30 se representa la densidad de flujo de permeado y en la Fig. 31 el porcentaje de extracción de betaína en función de la presión transmembranal aplicada para el sistema SDS+agua+betaína a 25 ± 0.1 °C.

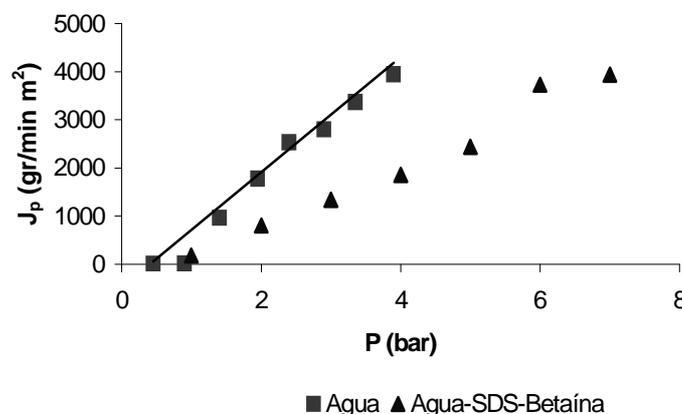


Fig. 30- Densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal aplicada.

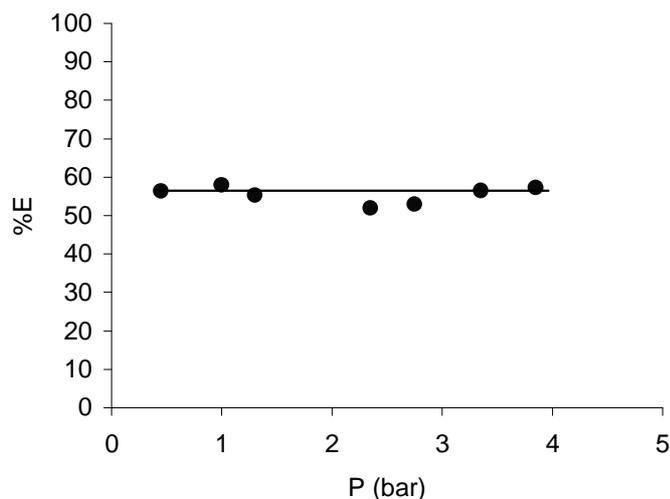


Fig. 31- Porcentaje de extracción micelar de betaína en función de la presión transmembranal aplicada.

En la Fig. 30 se observa que el valor de J_p es igual que el del agua y por tanto está minimizado el efecto indeseable de polarización por concentración para las condiciones de operación estudiadas.

Como se esperaba, en la Fig. 31, se observa que el grado de extracción de betaína es independiente de la presión transmembranal aplicada con un valor medio de $54,7\% \pm 3,1\%$. Resultado en concordancia con los experimentos de ultrafiltración centrífuga donde en estas condiciones de operación se obtuvieron similares porcentajes de extracción de betaína.

Con los resultados obtenidos se selecciona una presión transmembranal de de 3,5 bar, presión donde el flujo de permeado es elevado.

5.3.2 Experiencias a concentración en discontinuo (Batch)

Como se ha detallado en el apartado 4.4.2, en estas experiencias se elimina de forma continua el permeado y se recircula el retenido al tanque de alimentación. Los resultados experimentales de los 2 experimentos realizados a $25 \pm 0,1$ °C con disoluciones acuosas a pH=1 que contiene 200 mM de SDS y 2000 o 4000 ppm de betaína se muestran en las tablas 9 y 10, respectivamente.

En estos experimentos se determinó la densidad de flujo de permeado utilizando la Ec. (6) y el grado de extracción de betaína utilizando la Ec. (1).

El grado de rechazo del tensioagente SDS se define a continuación:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_{SDS_r}}{C_{SDS_i}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

La variación temporal de densidad de flujo de permeado para los dos experimentos realizados se muestra en la Fig. 32. Los resultados indican que la densidad de flujo de permeado disminuye durante los primeros minutos y luego permanece constante hasta la finalización del proceso (t=3h). Este tipo de tendencia es típica de la existencia del fenómeno indeseable de polarización por concentración, pero también puede deberse a un periodo inicial de acondicionamiento en la unidad de membranas ocasionada por la existencia volúmenes muertos, por ejemplo en la bomba.

En la Fig. 32 también se observa que el flujo de permeado es menor al aumentar el contenido de betaína en la disolución acuosa inicial. Este resultado puede deberse a que los agregados micelares que se forman sean distintos al haber más betaína en el medio.

Tabla 9 Resultados experimentales del experimento de concentración en discontinuo para la filtración de una disolución acuosas a pH=1 que contienen 200 mM de SDS y 2000 ppm de betaína. Presión transmembranal: 3,5 bar. Caudal: 400 l/h.

t(min)	m _p (g)	J _p (g/min m ²)	%E	%R
5	58,857	2504,553	36,695	91,049
10	90,127	1917,596	-	-
15	121,553	1724,156	50,042	92,488
20	152,918	1626,787	-	-
25	183,145	1558,681	51,849	92,974
30	213,1	1511,348	-	-
35	243,309	1479,082	46,013	94,564
40	271,41	1443,670	-	-
45	300,219	1419,475	46,900	97,594
50	329,84	1403,574	-	-
55	361,154	1397,114	52,205	93,979
60	392,899	1393,259	-	91,864
70	455,195	1383,571	52,630	91,262
80	515,472	1370,936	-	-
90	577,238	1364,629	54,817	95,817
100	640,088	1361,889	53,851	-
110	702,317	1358,447	54,113	97,369
120	764,682	1355,819	51,744	-
130	825,702	1351,394	51,073	96,108
140	890,99	1354,088	-	-
150	946,264	1342,218	50,419	91,907
160	1006,57	1338,524	-	91,478
170	1063,733	1331,330	53,274	96,745
180	1123,364	1327,853	54,752	98,396

Tabla 10 Resultados experimentales del experimento de concentración en discontinuo para la filtración de una disolución acuosa a pH=1 que contienen 200 mM de SDS y 4000 ppm de betaína. Presión transmembranal : 3,5 bar. Caudal: 400 l/h.

t (min)	m _p (g)	J _p (g/min m ²)	%E	%R
5	23,996	1021,106	53,079	99,163
10	46,984	999,660	-	-
15	70,342	997,759	-	-
20	93,958	999,553	51,800	99,393
25	117,81	1002,638	-	-
30	141,494	1003,504	55,158	99,267
35	165,67	1007,112	-	-
40	189,412	1007,511	59,824	99,450
45	213,182	1007,953	-	-
50	236,932	1008,221	61,184	99,341
55	262,042	1013,702	-	-
60	284,696	1009,560	59,739	98,981
70	332,611	1010,976	-	-
80	380,467	1011,880	57,904	99,454
90	428,217	1012,333	-	-
100	475,991	1012,747	59,962	99,653
110	523,11	1011,818	-	-
120	570,888	1012,213	50,801	98,955
130	619,657	1014,169	-	-
140	668,763	1016,357	60,484	99,623
150	717,535	1017,780	-	-
160	765,886	1018,465	59,979	99,523
170	814,357	1019,220	-	-
180	863,187	1020,316	52,893	99,662

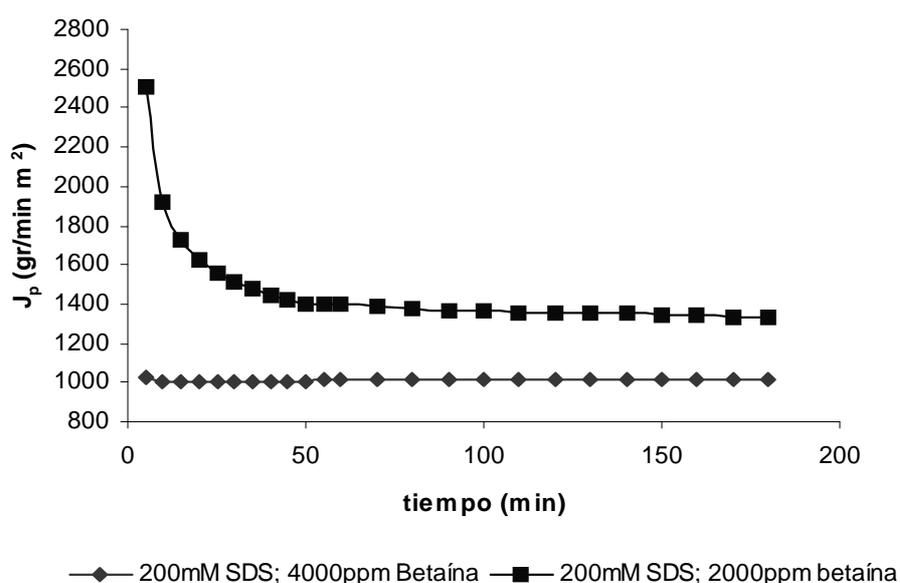


Fig. 32- Densidad de flujo de permeado, J_p, respecto del tiempo.

La Fig. 33 se representan el grado de extracción de betaína y el rechazo de SDS para los experimentos recogidos en las tablas 9 y 10.

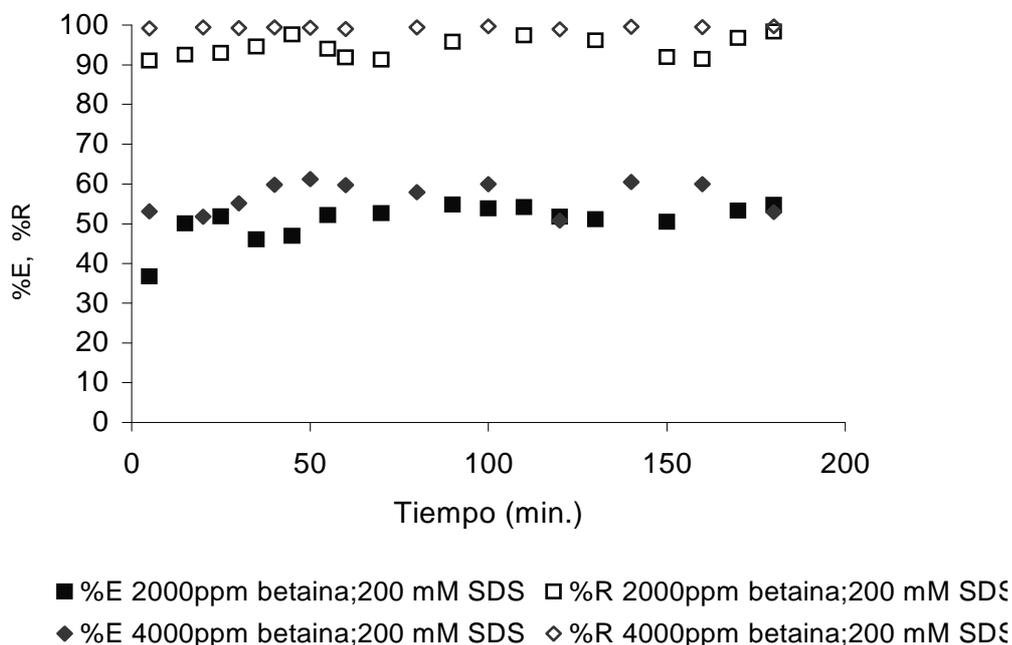


Fig. 33- Grado de extracción de betaína y de rechazo de SDS en función del tiempo.

Tanto la extracción de betaína como el rechazo de SDS permanecen constantes en el tiempo, como se observa en la Fig. 33. Además, el contenido SDS en el permeado es muy bajo en las dos experiencias, indicando que las pérdidas de tensioagente son despreciables lo que favorece el proceso tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

El grado de extracción de betaína fue del $51,7\% \pm 2,7$ y del $57,2\% \pm 3,8$ para el sistema con 2000 y 4000 ppm de betaína respectivamente. En cuanto al rechazo del SDS fue del $97,6\% \pm 2,6$ y del $99,7\% \pm 0,2$ para los sistemas de 2000 y 4000 ppm de betaína respectivamente. Estos resultados indican que no existen diferencias entre los valores del %E y %R al variar la concentración de betaína en la disolución acuosa inicial, resultado en concordancia con los obtenidos en los experimentos de ultrafiltración centrífuga.

NOMENCLATURA

- C_{bi} : concentración de betaína inicial (ppm)
- C_{bp} : concentración de betaína en el permeado (ppm)
- $C_{SDS\ i}$: concentración inicial de SDS (mM)
- $C_{SDS\ p}$: concentración de SDS en el permeado (mM)
- V_p : volumen de permeado (ml)
- V_i : volumen inicial (ml)

%E: extracción (%)

%R: retención (%)

J_p : flujo de permeado (g/min. m²)

m_p : masa de permeado (g)

P: incremento de presión transmembranal (bar)

6. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado podemos destacar las siguientes conclusiones:

A) Ensayos de ultrafiltración centrífuga:

1. El grado de extracción de betaína se ve modificado con el pH, con la fuerza iónica, con la concentración y tipo de tensioagente utilizado y con la concentración de betaína presente en la disolución acuosa inicial.
 2. En el proceso de ultrafiltración centrífuga la retención de betaína aumenta cuando se utiliza el tensioagente aniónico SDS, como agente acidificante ácido fosfórico y operando a pH=1. Este resultado puede deberse a que al estar en un pH inferior al pK de la betaína está se encuentra únicamente en su forma catiónica, lo que favorece el proceso de intercambio iónico con el SDS y su retención en la micela.
 3. El SDS, además de ser el que mayor porcentaje de extracción de betaína presenta, tiene menor coste económico, factor muy importante a tener en cuenta a la hora de su utilización a gran escala.
 4. La retención de betaína prácticamente no se ve modificada al aumentar la concentración inicial de betaína pero crece al aumentar la de SDS, siendo necesarias concentraciones elevadas de SDS superiores a 100 mM para obtener extracciones mayores del 50%.
-

B) Ensayos de conductividad:

5. La técnica de conductividad es un buen método para determinar la CMC obteniéndose un valor de 8,3 mM para el sistema SDS+agua, análogo al encontrado en la bibliografía (7,8-8,3 mM)
 6. La presencia de cationes de betaína, especies iónicas del ácido fosfórico y protones en el medio afectan a la formación de la micela, desplazando la CMC a valores más altos.
-

C) Ensayos de ultrafiltración tangencial:

7. La velocidad de permeación en el proceso a recirculación total del sistema SDS+betaína+ agua fue igual que la del agua y por tanto está minimizado el efecto indeseable de polarización por concentración. Además, el grado de extracción de betaína es independiente de la presión transmembranal aplicada con un valor medio de $54,7 \pm 3,1\%$. Resultado en concordancia con los experimentos de ultrafiltración centrífuga donde en estas condiciones de operación se obtuvieron similares porcentajes de extracción de betaína.
 8. Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso de concentración de betaína utilizando una unidad de ultrafiltración tangencial (planta piloto) operando con eliminación en continuo del permeado (batch). A partir de los 10 minutos, el flujo de permeado, el grado de extracción de betaína y el grado de rechazo del SDS permanecen constantes hasta la finalización del proceso. Además, el contenido SDS en el permeado es muy bajo indicando que las pérdidas de tensioagente son despreciables lo que favorece el proceso tanto desde el punto de vista económico como medioambiental
 9. La ultrafiltración centrífuga se puede emplear con éxito para los estudios previos de selección de condiciones para uso posterior en procesos de ultrafiltración tangencial a mayor escala, debido a que es una tecnología sencilla, rápida y de bajo consumo de reactivos que genera pocos residuos y que partiendo de las mismas alimentaciones proporciona resultados similares de extracción micelar.
-

7. **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Bahri, M.A., Hoebeke, M., Grammenos, A., Delanaye, L., Vandewalle, N. y Seret, A. (2006). **“Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance”**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 290: 206-212.
- [2] Bakshi, M.S., Kaur, N. y Mahajan, R.K. (2006). **“A comparative behavior of photophysical properties of Pluronic F127 and Triton X-100 with conventional zwitterionic and anionic surfactants”**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 183:146-153.
- [3] Chendrinada, T.P., Neto, M.G. y Pesti, G.M. (2002). **“Determination of the betaine content of feed ingredients usg high-performance liqued chromatography”**. Journal of the Science of Food and Agriculture, 82:1556-1563.
- [4] Escudero, I., Ruiz, M.O., Benito, J.M., Cabezas, J.L., Domínguez, D. y Coca, J. (2006). **“Recovery of α -phenylglycine by micellar extractive ultrafiltration”**. Chemical Engineering Research and Design 84: 610-616.
- [5] Esteve-Garcia, E., Mack, S. (2000). **”The effect of DL-methionine and betaine on growth performance and carcass characteristics in broilers”**. Animal Feed Science and Technology 87: 85-93.
- [6] FEDNA (2003). **“Tablas de composición y valor nutricional para la formulación de piensos compuestos (2ª ed.)”**. C. de Blas, G.G. Mateos y P. Gª. Rebollar (eds.). Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Madrid, España.
- [7] Fisher, L. R. y Oakenfull, D. G. **“Micelles in Aqueous Solution”**. Csiro Division of Food Research, 52: 25-42.
- [8] Ibañez Mengual, J.A. (1989).**“Fundamentos de los procesos de transporte y separación con membranas”**. Vol.1.Universidad de Murcia.
- [9] Kowalska, I., Majewska-Nowak, K. y Kabsch-Korbutowicz, M. (2006). **“Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration”**. Desalination 198:124-131.
- [10] Ladrón, C. y Mª Elena. (1996). **“ Recuperación de proteínas se suero lácteo por ultrafiltración: optimización de variables de operación”**. Tesis de Licenciatura. Universidad de Oviedo.
- [11] Lawson-Yuen, A. y Levy, H.L. (2006). **“The use of betaine in the treatment of elevated homocysteine”**. Molecular Genetics and Metabolism 88:201-207.
- [12] Markels, John H., Lynn, Scott, Radke, Clayton J. (1995). **“Cross-flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions”**. AIChE Journal 41:2058-2066.

- [13] Modaressi, A., Sifaoui, H., Grzesiak, B., Solimando, R., Domanska, U. y Rogalski, M. (2007). "**CTAB aggregation in aqueous solutions of ammonium based ionic liquids; conductimetric studies**". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 296:104-108.
- [14] Mulder, M. (1990). "**Basic principles of membrane Technology**". Kluwer Academic Publishers Dordrecht.
- [15] Perez-Benito, E. y Rodenas, E. (1990). "**Utilización de medidas de fluorescencia en la determinación de propiedades físicas de sistemas micelares catiónicos**". Anales de química 86:126-131.
- [16] Thalasso, F., Van der Burgt, J., O'Flaherty, V. y Colleran, E. (1999). "**Large-scale anaerobic degradation of betaine**". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74:1176-1182.
- [17] Umlong, I.M. y Ismail, K. (2007). "**Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media**". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 299:8-14.
- [18] Vialle, J., Kolosky, M., y Rocca, J.L. (1981). "**Determination of betaine in sugar and wine by liquid chromatography**". Journal of Chromatography, 204: 429-435.
- [19] Yildiz, E., Pekdemir, T., Keskinler, B., Cakici, A. y Akay, G. (1996). "**Surfactant-mediated separation processes: Surfactant-enhanced crossflow filtration in nitrate removal from water**". Chemical Engineering Research and Design 74: 546-553.
- [20] <http://www.abacovital.com/fichastecnicas/tensioactivos/tensioactivos.htm>
- [21] <http://www.chinaveterdrugs.com/products6-e.htm>
- [22] <http://www.evitamins.com/healthnotes.asp?ContentID=2807004>
- [23] <http://healthlibrary.epnet.com/GetContent.aspx?token=8482e079-8512-47c2-960c-a403c77a5e4c&chunkid=125154>