



**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

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

# **RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS LÁCTICO Y CÍTRICO UTILIZANDO EXTRACCIÓN MICELAR CON MEMBRANAS**

**TESIS DE MASTER**

**Ramona Mihaela Geanta**

Julio 2009





**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

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

DRA. DÑA. MARÍA OLGA RUIZ PÉREZ,  
PROFESOR CONTRATADO DOCTOR FIJO DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

Y

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

Certifican:

Que Dña. Ramona Mihaela Geanta, 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 «*Recuperación de ácidos láctico y cítrico utilizando extracción micelar con membranas*», que se corresponde con el trabajo experimental de fin de estudios. La memoria presentada corresponde al desarrollo de la Tesis de Master del Master Europeo en Seguridad y Biotecnologías Alimentarias.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Burgos a 20 de julio de 2009.

Fdo. María Olga Ruiz Pérez

Fdo. María Isabel Escudero Barbero



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>3. DESARROLLO TEÓRICO</b> .....	4
3.1. ÁCIDO CÍTRICO: PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	4
3.2. ÁCIDO LÁCTICO: PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	4
3.3 TENSIOAGENTES.....	5
3.3.1 Tensioagentes aniónicos.....	6
3.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.....	6
3.4.1. Ultrafiltración micelar .....	7
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	9
4.1 PRODUCTOS UTILIZADOS.....	9
4.2 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA.....	9
4.2.1 Selección del tipo de tensioactivo .....	10
4.2.2 Determinación de las curvas de extracción micelar de los ácidos cítrico y láctico con SDS .....	10
4.3 ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL CON MEMBRANAS CERÁMICAS.....	11
4.3.1 Ensayos con recirculación total.....	11
4.3.2 Ensayos de concentración en discontinuo (batch) .....	12
4.3.3 Limpieza de la membrana.....	12
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b> .....	13
5.1. ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA .....	13
5.1.1 Selección del tensioactivo.....	13
5.1.2 Curvas de extracción micelar de los ácidos cítrico y láctico con SDS .....	14
5.2. ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL.....	18
5.2.1 Experiencias con recirculación total.....	18
5.2.2 Experiencias de concentración en discontinuo (Batch) .....	18
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	22
<b>7. NOMENCLATURA</b> .....	23
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	24

**RESUMEN.** En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de ultrafiltración micelar de ácido láctico y ácido cítrico de disoluciones acuosas diluidas utilizando como agente de extracción el tensioactivo dodecil sulfato sódico (SDS) a temperatura ambiente y sin modificación del pH del medio. Se han realizado unos experimentos previos de ultrafiltración centrífuga para la selección del tipo de tensioagente. La extracción de ambos ácidos carboxílicos fue considerablemente superior con SDS. Se ha examinado el efecto de la concentración de SDS y de los ácidos láctico y cítrico en el proceso de extracción micelar centrífuga con membranas. Los resultados muestran que el grado de extracción de ácido láctico se duplica al aumentar la concentración de SDS de 10 mM a 80 mM, sin embargo, no hay cambios significativos en la extracción de ácido cítrico, comprendidos entre 15-25% para todas las concentraciones de SDS ensayadas. La evaluación del proceso requiere la construcción de un modelo matemático que permita determinar la constante de distribución de equilibrio ( $K_s$ ) de los ácidos láctico y cítrico entre las micelas de SDS y el agua, parámetro necesario para el cambio de escala desde el punto de vista de su selectividad y eficacia. Asumiendo una completa retención de las micelas por la membrana y retención cero de los compuestos no micelados (monómero de SDS, ácidos carboxílicos), es decir, libres en el agua se obtiene un buen ajuste de los resultados experimentales. Los valores de  $K_s$  disminuyen al aumentar la concentración de SDS de 10 mM a 200 mM para los dos ácidos en estudio. Bajo las condiciones de proceso previamente seleccionadas, se han realizado experimentos de ultrafiltración tangencial de disoluciones acuosas de SDS-ácido láctico y de SDS-ácido cítrico usando una membrana cerámica tubular de  $TiO_2$  con corte molecular de 5 kDa y con dos áreas de membrana distintas (monocanal=47 y multicanal=132  $cm^2$ ), bajo diferentes condiciones de proceso y modos de operación. Se ha realizado también la modelización de los resultados experimentales utilizando los valores de la constante de distribución de equilibrio  $K_s$  previamente determinados. En estos experimentos el grado de extracción de los ácidos fue el mismo que el obtenido en el proceso de UF-centrífuga, con flujos de permeado altos y constantes, después de 3 horas de operación (superiores a 36  $kg/m^2$  h para el ácido láctico y a 78  $kg/m^2$  h para el ácido cítrico). Con ácido láctico se obtuvieron retenciones de SDS próximas al 90%, sin embargo, con ácido cítrico la retención de SDS disminuye al 80% pasando al permeado tanto monómero de SDS como micelas.

**Palabras clave:** Extracción micelar, ultrafiltración, tensioagente, micelas, constante de distribución de equilibrio, ácido láctico, ácido cítrico

## 1. INTRODUCCIÓN

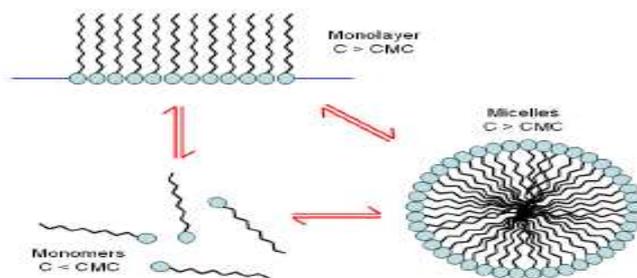
Los ácidos cítrico y láctico son ácidos carboxílicos de amplio uso biotecnológico. El ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) es un componente natural y común metabolito de plantas y animales. Aparece de forma natural en alimentos como cítricos, piña y manzana y se utiliza como aditivo alimentario, presenta propiedades antibacterianas y acidulantes, refuerza la acción antioxidante de otras sustancias y mejora el sabor de zumos, refrescos y jarabes. En la industria farmacéutica es un ingrediente básico en la preparación de un gran número de formulaciones farmacéuticas debido a sus propiedades anticoagulantes y en la prevención de cálculos renales [1]. El ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) es un producto químico versátil que se emplea principalmente como conservante, antioxidante y como aditivo alimentario que mejora el sabor y calidad del alimento [2-3]. Además, es de uso reciente en la síntesis de nuevos polímeros biodegradables con aplicaciones biomédicas [2]. En el sector cosmético es un sustituto de la glicerina (suavizante) y un ingrediente de cremas y geles por su capacidad para mejorar la textura y el tono la piel.

Estos ácidos son sintetizados generalmente por vía química o fermentativa pero con baja capacidad y selectividad y altos costes de operación debido a la necesidad de su separación de otros compuestos químicos similares presentes en el medio, que encarece hasta en un 50% el valor del producto final. Entre las técnicas de preconcentración y separación empleadas a tal efecto, se pueden destacar la filtración, centrifugación, precipitación, adsorción, destilación y extracción con disolventes [4]. Por otra parte, en el procesado de alimentos se generan corrientes de desecho con elevado impacto ambiental que provocan a su vez graves problemas en la

depuración de las aguas residuales. Este tipo de corrientes ofrece mayores posibilidades de valorización de subproductos como es el caso de las vinazas de la industria azucarera. En la producción azucarera se obtienen unos 4 kg de melaza por cada 100 kg de remolacha tratados. La melaza de azucarera es un sustrato básico en procesos de fermentación para la producción del alcohol, bioetanol, levadura, ácido cítrico, glutamato monosódico, ácido acético, acetona, butanol, ácido láctico, glicerol, dextrano, etc. [5]. La vinaza es el residuo líquido de la fermentación de las melazas con un carácter altamente contaminante y particularmente rico en los ácidos láctico (1.3%) y cítrico (1%) [6, 7]. La separación o transformación de este residuo, favoreciendo su aprovechamiento posterior, es decir, convirtiéndose en un subproducto valorizado, y la optimización de nuevas técnicas de separación más selectivas que mejoren los costes de operación en los procesos de síntesis sirven como objetivo básico del presente trabajo de investigación.

Como alternativa a los procesos convencionales de separación, en este trabajo 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 ultrafiltración. Los procesos de separación con membrana están considerados como una tecnología de separación "limpia" en comparación con procesos convencionales, ya que puede realizar separaciones a gran escala de forma continua con costes energéticos relativamente bajos y sin precisar cambio de fase. De igual manera se posibilita la recirculación al proceso de todos sus efluentes contribuyendo a la sostenibilidad medioambiental. La posibilidad de desarrollar los procesos con membranas a la temperatura a la que se encuentre la corriente de alimentación permite un ahorro energético, junto con un mantenimiento de sus propiedades, aún los de carácter termolábil. El carácter modular de los sistemas con membranas permite también un consumo energético más adecuado y una optimización del tratamiento, por ejemplo ante la variabilidad temporal de procesos estacionales, abundantes en la industria agroalimentaria. La tecnología de la membrana constituye un proceso eficiente para la concentración, purificación y fraccionamiento de moléculas valiosas de subproductos agroalimentarios y su desarrollo influenciará sensiblemente los procesos de separación en el futuro. [8,9].

Los tensioactivos (tensioagente) poseen en su estructura química dos regiones claramente diferenciadas que los confiere un carácter dual con una es la **porción hidrófoba** (o apolar) correspondiente a una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo o alquilo benceno que presenta afinidad por disolvente orgánicos y la **porción hidrófila** (polar) que presenta afinidad por disolvente polares como el agua, grupos iónicos o fuertemente polares. La adsorción progresiva de las moléculas de tensioactivos en la superficie de la solución provoca un cambio en la fuerzas de interacción de la moléculas de agua de la superficie. Los tensioactivos son capaces de disminuir la energía de los enlaces entre las moléculas de agua y reducir la fuerza de tensión superficial de agua [10]. En concentración baja las moléculas de tensioactivos no están asociadas sino libre en forma de monómeros. Sin embargo al aumentar su concentración aumenta el número de moléculas de tensioactivo, disminuido la tensión superficial hasta alcanzar un valor denominado concentración micelar crítica (CMC) a partir de la cual se asocian formando agregados de los monómeros que se denominan micelas (Fig. 1).



**Figura 1.** Esquema de la estructura de un tensioactivo aniónico

Las características de las micelas (forma, geometría, número de monómeros de tensioactivo que forma la micela, etc.) se pueden controlar por los cambios pequeños en la estructura química de las moléculas del tensioactivo o modificando las condiciones de la fase de dispersión [11]. 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 aplicada a la separación y concentración de disoluciones acuosas diluidas de ácido cítrico y ácido láctico. Se ha investigado el efecto sobre la extracción micelar de parámetros como la concentración de tensioagente y de los ácidos cítrico y láctico en la disolución acuosa. Bajo las condiciones óptimas de operación seleccionadas, se ha estudiado la viabilidad técnica del proceso de concentración de estos ácidos orgánicos 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 analizado la optimización de las variables de proceso (presión, temperatura, flujo, membrana), la velocidad de permeación, el grado de extracción micelar de los ácidos cítrico y láctico y el grado de rechazo del tensioagente. Se pretende de esta manera disponer de un estudio general que sea potencialmente aplicable a las vinazas de fermentación y a otros caldos obtenidos en los procesos de síntesis.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de investigación se centra en evaluar la viabilidad técnica del proceso ultrafiltración micelar aplicado a la separación de ácido láctico y cítrico. 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 (concentrado) como para que el proceso posterior de separación y purificación del soluto sea eficiente.

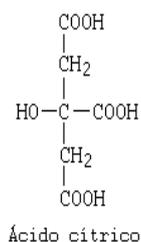
El desarrollo del objetivo general se realizó tratando de cubrir los objetivos parciales que se resumen a continuación:

1. Selección del tensioagente (aniónico, catiónico, anfotérico, neutro). Determinación experimental de la concentración micelar crítica y del grado de extracción de los ácidos en estudio. Evaluación del efecto de la concentración de ácido carboxílico en la estructura micelar del tensioagente seleccionado.
2. Estudio de las curvas de extracción micelar empleando ultrafiltración centrífuga: efecto de la concentración del tensioagente (10-200 mM) y de los ácidos láctico y cítrico (1-8 g/l).
3. Modelización de resultados para la determinación de la constante de distribución de equilibrio ( $K_s$ ) de los ácidos láctico y cítrico entre las micelas de SDS y el agua, parámetro necesario para la optimización del proceso y propuesta de condiciones para el cambio de escala (planta piloto).
4. Estudio de la velocidad de permeación y del grado de extracción de ácido láctico utilizando un proceso de ultrafiltración tangencial (planta piloto) 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 en discontinuo (eliminando de forma continua el permeado) de ácido láctico y cítrico utilizando ultrafiltración tangencial. Determinación del flujo de permeado, del grado de extracción del ácido carboxílico y del grado de rechazo del tensioagente. Modelización de resultados.

### 3. DESARROLLO TEÓRICO

#### 3.1. ÁCIDO CÍTRICO: PROPIEDADES Y APLICACIONES

El ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1, 3, 5-pentano tri-carboxílico (Fig. 2) es un sólido cristalino blanco. Puede existir en forma anhidra (sin agua), se cristaliza en agua caliente y cristaliza en agua fría como monohidrato (una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico). Este ácido, como muchos otros ácidos orgánicos, presenta actividad antimicrobiana influenciada por factores como el pH, concentración, temperatura y la longitud de cadena [12].



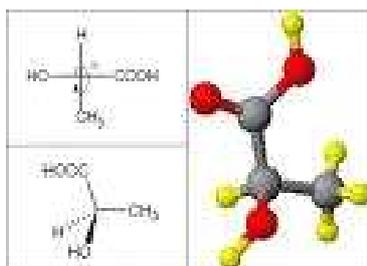
**Figura 2.** Fórmula estructural del ácido cítrico

En 1784 se consiguió aislar el ácido cítrico del jugo del limón. Su primera producción industrial a partir de frutos cítricos la realizó la compañía John and Edmund Sturge Company. En la actualidad este ácido se produce comercialmente por la fermentación de carbohidratos o de melazas de azucarera [13].

El ácido cítrico es un compuesto de alto valor añadido debido a su gran uso biotecnológico principalmente en alimentación, farmacología y en cosmética. En general, el ácido cítrico se acepta como ingrediente seguro en alimentación ya que presenta un gusto amargo agradable, es altamente soluble en agua y realza el sabor de los alimentos, sin presentar toxicidad. Se utiliza como antioxidante de carnes y frutas [13,14], como conservante y para proporcionar un gusto ácido en alimentos y bebidas suaves. Los citratos se emplean para ajustar/controlar el pH en alimentación y como acidulante en confitería, en bebidas refrescantes, en detergentes y productos de limpieza, en jarabes farmacéuticos y en sales, polvos y tabletas efervescentes [12]. El citrato tri-sódico es un anticoagulante. En el sector cosmético, el ácido cítrico y los citratos son aditivos (antibacterianos) de cremas y champús y en pastas de dientes [13].

#### 3. 2. ÁCIDO LÁCTICO: PROPIEDADES Y APLICACIONES

El ácido láctico o ácido 2-hidroxipropiónico (Fig. 3) es un líquido higroscópico, almibarado, con un gusto ácido moderado-fuerte. Está presente en casi todas las formas de vida y era probablemente también un constituyente de las formas de vida primitivas en el principio de la evolución. Es un intermediario en el metabolismo de carbohidratos y aminoácidos. Se encuentra en todos los tejidos finos, los líquidos fisiológicos y las secreciones biológicas. La forma L (+) es la más predominante y con mayor importancia biológica, aunque también pueden existir este ácido como mezcla racémica en proporciones variables.



**Figura 3.** Fórmula estructural y estructura del ácido láctico

En sistemas biológicos, el ácido láctico L (+) se produce por la reducción del ácido pirúvico. La naturaleza hidrofóbica de las moléculas del lactato y del piruvato permite la difusión libre a través de las membranas de la célula que establece una relación directa entre la concentración de estas dos sustancias en la corriente de la sangre y el equilibrio redox del sistema de NADH/NAD<sup>+</sup> de las células [8]. Otra fuente de producción de este ácido es la fermentación láctica o fermentación de la lactosa.

El ácido láctico y los lactatos son ampliamente utilizados en alimentación, en farmacología y en cosmética. Son aditivos alimenticios seguros y no tóxicos (aditivos alimenticios de GRAS) que se emplean para acidificar, regular el pH (ácido láctico + lactatos de sodio y potasio), como antioxidantes y como conservantes. Es importante destacar en esta última aplicación su uso como agente antimicrobiano en procesos de descontaminación (principalmente para carne de vaca en mataderos) y para asegurar la vida útil de alimentos frescos o semiprocados. El ácido láctico también se emplea para ajustar la acidez de la salmuera de aceitunas y en la fabricación de jaleas, sorbetes, productos de confitería y bebidas. El lactato de calcio es un agente que previene la decoloración de frutas y de levaduras en polvo. En medicina se utiliza ampliamente la solución láctica de Ringer entre otros usos para situaciones de pérdida de sangre. En el sector cosmético es un sustituto de la glicerina (suavizante) y como químico anti-edad para suavizar contornos; reducir el daño producido por la luz solar y para mejorar la textura, el tono y el aspecto en general de la piel [14, 15].

### 3.3 TENSIOAGENTES

Los tensioactivos o tensioagente son sustancias que poseen en su estructura química dos regiones claramente diferenciadas que los confiere un carácter dual. Una es la **porción hidrófoba** (o apolar) con afinidad por disolventes orgánicos y se corresponde con una cadena hidrocarbonada (lineal o ramificado) de tipo alquilo o alquilo benceno. La otra es la **porción hidrófila** (polar) que posee afinidad por disolvente polares sobre todo agua, grupos iónicos o fuertemente polares [10]. Según la naturaleza de estos grupos hidrofílicos, es decir, de la ionización de su estructura en el medio acuoso se clasifican en cuatro categorías: tensioagentes aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónico.

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:

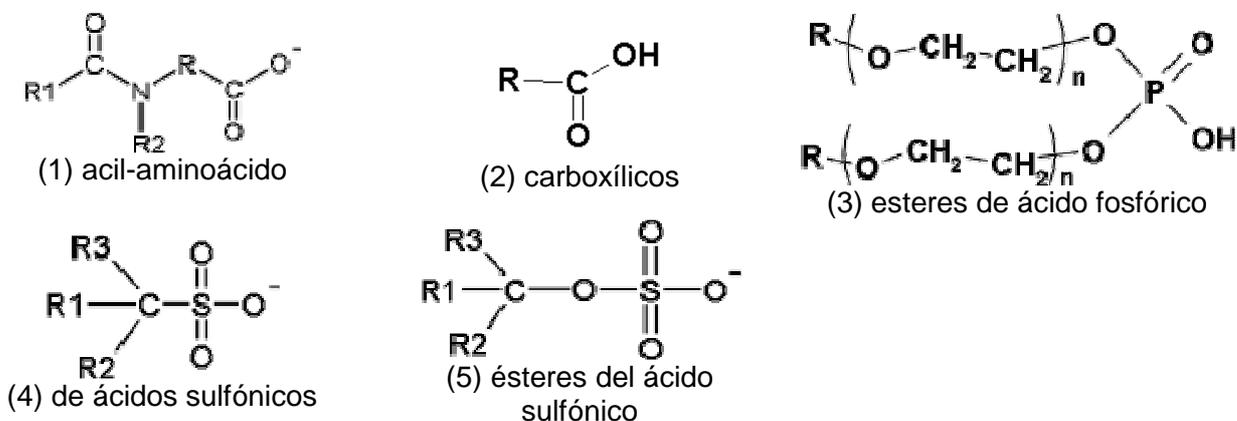
- Actúan como detergentes
- Son espumantes y emulsionantes
- Tienen alta capacidad solubilizante
- Se comportan como humectantes y dispersantes.

En disolventes como el agua, las moléculas de tensioactivo se distribuyen de forma que su concentración en la interfase 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), la tensión superficial se mantiene constante y se empiezan a formar agregados moleculares 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 ultrafiltración con membranas, en donde el tensioactivo y el soluto que no forme parte de la micela (monómeros) pasan a través de los poros de la membrana recogiéndose en el permeado [10, 16,17].

En este trabajo de investigación se seleccionó como agente de extracción dodecil sulfato sódico (SDS) que es aniónico, presentándose a continuación las principales características de este grupo de tensioactivos.

### 3.3.1 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. Se clasifican en cinco familias (Fig. 4): Acil-aminoácidos, ácidos carboxílicos, ésteres del ácido fosfórico, ácidos sulfónicos y ésteres del ácido sulfónico.



**Figura 4.** Estructura general de los cinco tipos de tensioagente aniónicos.

Estos tensioactivos se emplean como detergentes, jabones, espumantes, emulsionantes, solubilizantes, dispersantes y humectantes, debido a que presentan excelente capacidad limpiadora, compatibilidad con nuevos procesos de fabricación, flexibilidad en sus formulaciones, bajo coste de fabricación y altamente biodegradables, además de baja toxicidad acuática [10]. Su producción industrial representa alrededor del 55% de la producción mundial total de tensioagentes. En la Fig. 5 se representa la estructura del SDS, que como se ha comentado anteriormente es el agente de extracción seleccionado en este trabajo de investigación.



**Figura 5.** Estructura general del tensioactivo dodecil sulfato sódico (SDS).

### 3.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

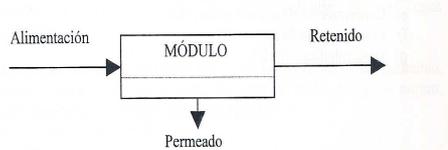
Una membrana se define como una fina barrera permeo-selectiva entre dos fases, donde el término selectivo es inherente a la membrana o al proceso de membrana [11]. El papel principal de la membrana es el de actuar como barrera selectiva, permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo el resto por acción de una fuerza impulsora, que provoca el transporte de materia a través de la membrana. En este sentido una membrana puede definirse como “una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases”. La primera membrana con permeabilidad selectiva en la separación de partículas según su tamaño la diseñó el científico francés Jean Antoine Nollet en 1748 [16]. 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. Las membranas sintéticas sólidas se dividen a su vez en orgánicas (poliméricas o líquidas) e inorgánicas (cerámicas, vidrios porosos, grafito, óxidos de metales).
- 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).

La tecnología de membrana es un término genérico que engloba a los procesos de separación con membranas. Esta tecnología que es relativamente nueva sigue evolucionando y encontrando cada vez un mayor espectro de aplicación en procesos alimentarios y farmacéuticos. Se utiliza para concentrar, esterilizar o purificar soluciones acuosas [19, 14]. Asimismo, es una tecnología verde que contribuye a la sostenibilidad medio ambiental, es decir en términos generales utiliza menos recursos naturales (bajo consumo energético, de reactivos y productos,) y causa menor impacto ambiental (genera la recirculación de todas las corrientes y que evita o minimiza el uso de disolventes orgánicos) que otras tecnologías alternativas [20, 9].

En la Fig. 6 se muestra esquemáticamente proceso de separación con membranas donde la corriente de alimentación se divide en dos corrientes: el permeado y el retenido [21.]



**Figura 6.** Representación esquemática de un proceso de separación con membranas

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.

Las ventajas de la tecnología con membrana se presentan a continuación [22]:

- La separación tiene lugar en un proceso en continuo.
- El consumo de energía es bajo.
- Los procesos de separación con membranas son fáciles de combinar con otros procesos de separación debido a su carácter modular.
- 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.

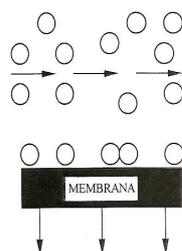
En cuanto a las desventajas son las inherentes a los fenómenos de polarización por concentración y de ensuciamiento de la membrana que provocan largos ciclos de limpieza y pueden ocasionar la reducción de la vida útil de la membrana. Además, es interesante destacar que por lo general los procesos convencionales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

### **3.4.1. Ultrafiltración micelar**

La ultrafiltración es un proceso de separación de partículas o macromoléculas de acuerdo con su tamaño (peso molecular). Los componentes que se separan son macromoléculas o pequeñas partículas no mayores de 0,3  $\mu\text{m}$  de diámetro. La diferencia de presión transmembrana que es necesario aplicar varía entre 1 y 10 atm. Las membranas utilizadas son de tipo asimétrico con un tamaño de poro comprendido entre 0,05  $\mu\text{m}$  y 1 nm. La permeabilidad de las membranas se determina conociendo la distribución de tamaños del poro y el grueso de la capa activa, con valores comprendidos entre 0.1 y 1 mm/s. 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 este parámetro (MWCO) que varía con las características químicas de la alimentación y las condiciones de operación.

El principal problema al trabajar con ultrafiltración es la disminución temporal de flujo de permeado debido a los efectos de polarización por concentración y/o al ensuciamiento (deposición de partículas sobre la membrana, adsorción, formación de una capa de gel, colmatación de los poros de la membrana, etc.). 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. 7). En esta situación las condiciones hidrodinámicas del flujo de alimentación y recirculación son parámetros importantes de diseño debido a su efecto sobre la acumulación de materia encima o dentro de la membrana.



**Figura 7.** Ultrafiltración tangencial.

En este trabajo de investigación se ha estudiado el novedoso proceso de ultrafiltración micelar (UF-micelar) denominado como Micellar-Enhanced Ultrafiltration (MEUF) aplicado a la concentración de ácidos carboxílicos. Esta tecnología se ha aplicado con éxito a la separación de aminoácidos y derivados, así como de metales solubilizados en corrientes acuosas [16,23-26].

En UF-micelar el soluto de interés es atrapado por las micelas previamente formadas por la adicción a la solución de tensioactivo en una concentración igual o superior a su concentración micelar crítica (CMC). Las micelas de tensioagentes son partículas cargadas que intercambian sus propios iones enlazados con los iones de la solución (soluto de interés) o solubilizar en su interior otras partículas neutras presentes en el medio acuoso. Las micelas que contienen el soluto de interés son posteriormente separadas por la membrana en un proceso de ultrafiltración [16,23,25]. Por tanto, esta tecnología es una tecnología híbrida que combina en un sólo paso y utilizando una sola fase, es decir sin el uso de disolventes orgánicos, la separación del soluto por formación de micelas con el tensioactivo (inclusión del soluto dentro de la micela de tensioactivo) y su posterior concentración por ultrafiltración. Se ha empleado tanto flujo tangencial como de torta, aunque es más habitual el flujo tangencial, ya que con esta configuración se puede controlar el efecto de polarización por concentración y obtener flujos relativamente altos durante periodos de tiempo más prolongados, siempre que las condiciones hidrodinámicas sean adecuadas.

Para aumentar el rendimiento de concentración del soluto en la ultrafiltración micelar es necesario seleccionar adecuadamente el tipo de membrana a utilizar. Debe presentar una elevada capacidad de retención de las micelas de tensioagente, próxima al 100%. En esta situación todas las micelas se retendrán apareciendo únicamente en el permeado los compuestos no micelados (monómero de tensioagente, soluto no micelado) es decir, libres en el agua y por tanto disminuyendo la pérdida de tensioagente durante el proceso.

Las características de las micelas (forma, geometría, número de monómeros de tensioactivo que la forman, etc.) se pueden controlar por los cambios pequeños en la estructura química de las moléculas del tensioactivo o modificando las condiciones de la fase de dispersión [11]. La evaluación del proceso requiere un estudio fundamental para la estimación de la constante de distribución de equilibrio ( $K_s$ ) del soluto que se desea recuperar entre las micelas de tensioactivo y el agua. Este parámetro es necesario para la optimización del proceso, indicativo de la selectividad y eficacia del proceso de MEUF.

Finalmente, provocando la desestabilización micelar se puede separar el soluto eficientemente, si se alcanza una concentración del soluto suficientemente alta en fase micelar.

## 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:

- **Ácido cítrico o ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentano tri-carboxílico**, es un sólido de color blanco soluble en agua cuya fórmula molecular es  $C_5H_8O_7$  y su peso molecular es de 192.13 g/mol. Fue suministrado por Fluka con una pureza mayor al 90%.
- **Ácido láctico o ácido 2-hidroxipropiónico**, es un líquido higroscópico, almibarado, con un gusto ácido moderado-fuerte cuya fórmula molecular es  $C_3H_6O_3$  y su peso molecular es de 90.08 g/mol. Fue suministrado por Fluka con una pureza mayor al 99.5%.
- **Ácido fosfórico**: ácido ortofosfórico, de fórmula molecular  $H_3PO_4$  fue suministrado por Aldrich con una pureza del 85 % (A.C.S. Reagent). Es un sólido cristalino delicuescente, pero generalmente se le encuentra en disoluciones concentradas (hasta un 90 %) con aspecto líquido. Tiene un peso molecular de 98 g/mol. Está formado por un 3,09 % de hidrógeno, un 65,31 % de oxígeno y un 31,61 % de fósforo. Presenta una densidad a 25 °C de 1685 kg/m<sup>3</sup>.
- **Hidroxido de sodio**, sosa cáustica, de fórmula molecular NaOH y con peso molecular 40,01 g/mol. Está formada por un 2,52 % de hidrógeno, un 57,48 % de sodio y un 40 % de oxígeno. Es un sólido de color blanco, que presenta una densidad a 25 °C de 2130 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión de 328 °C. El hidróxido de sodio utilizado fue suministrado por Panreac (PACS-ISO)
- **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%.
  - **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%.
  - **Tween80<sup>®</sup>**: 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%.

### 4.2 ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA

Estos ensayos se realizaron con el objetivo de estudiar el efecto sobre el grado de extracción de ácido cítrico y ácido láctico del tipo y concentración del tensioactivo y de la concentración del ácido en la disolución acuosa diluida a pH natural (sin modificación), estimando la concentración de los ácidos y el pH de la alimentación y permeado. Todos los experimentos se realizaron a

temperatura ambiente utilizando una centrífuga Eppendorf 5804 y unidades de ultrafiltración centrífuga de dos tipos: Ultrafree-4 (Millipore) de poliéter sulfona con corte molecular de 5kDa y Amicon Ultra-4 de acetato de celulosa regenerada con corte molecular de 3 kDa. La velocidad de centrifugación fue de 7500 rpm durante 30-90 minutos bajo diferentes concentraciones de tensioactivo y de ácido carboxílico. El volumen final de retenido fue de 50-500  $\mu$ l.

Las unidades de ultrafiltración centrífuga empleadas en este estudio (Ultrafree-4 y Amicon Ultra-4) son tubos cerrados con un volumen máximo de 4 ml, en cuyo interior hay una membrana. Estas unidades están colocadas en el interior de unos tubos con una capacidad máxima de 15 ml en donde se recoge el permeado. El diseño novedoso de estas unidades y su configuración de membrana vertical consigue simular un proceso de ultrafiltración tangencial (reducir la polarización por concentración). Están diseñadas para un único uso y para soluciones acuosas. Se citan a continuación sus especificaciones:

- ❖ Capacidad mínima de volumen: 0,5ml
- ❖ Capacidad máxima de volumen: 4 ml
- ❖ Volumen mínimo del concentrado final: 25  $\mu$ l
- ❖ Fuerza centrífuga máxima: 7500 rpm
- ❖ Superficie de membrana activa: 2 cm<sup>2</sup> (Ultrafree-4), 3 cm<sup>2</sup> (Amicon Ultra-4)
- ❖ Corte molecular MWCO: 5kDa (Ultrafree-4), 3 kDa (Amicon Ultra-4)
- ❖ Dimensiones:
  - diámetro de tapa: 17.1 mm (Ultrafree-4), 17.3 mm (Amicon Ultra-4)
  - diámetro del cuerpo: 14,8 mm
  - altura del concentrador: 76 mm (Ultrafree-4), 73.4 mm (Amicon Ultra-4)

#### **4.2.1 Selección del tipo de tensioactivo**

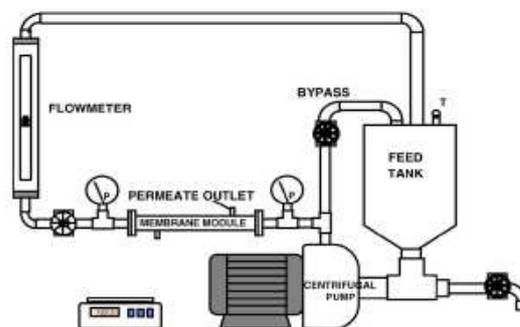
Se prepararon disoluciones acuosas de los ácidos cítrico y láctico (4g/l) a pH natural (2.2-3.3) con 6 tensioagentes (100 mM de SDS, DSS, DDSS, Tween80, SB3-12 y CTAB). Las muestras se prepararon por pesada con una balanza Sartorius Me614S (resolución de  $\pm$  0.0001 g.) en matraces de 10 ml. 4 ml de cada fase acuosa se introdujeron en las unidades Ultrafree-4 y se centrifugaron a 7500 rpm durante 30 minutos hasta que el volumen final de retenido fue de aproximadamente 50-500  $\mu$ l. El pH de las disoluciones acuosas se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de  $\pm$  0,01. La concentración de los ácidos cítrico y láctico en la alimentación y permeado se determinó por valoración con NaOH 0.1-1 N utilizando fenolftaleína como indicador. La concentración de los ácidos en el retenido se estimó por balance de materia. Con el tensioactivo seleccionado (SDS) se realizó un estudio para evaluar el efecto que provoca en sus micelas la presencia de ácido cítrico y láctico en el medio acuoso. El estudio se realizó utilizando un equipo de difracción láser Malvern Zetasizer NanoZS (dispersión dinámica (DLS)). En las medidas para cada muestra se realizaron siete replicas, sin la dilución, en una temperatura constante de 25° C.

#### **4.2.2 Determinación de las curvas de extracción micelar de los ácidos cítrico y láctico con SDS**

Se prepararon disoluciones acuosas con distintas concentraciones de los ácidos cítrico y láctico (1-8 g/l) con distintas concentraciones de SDS (0,10-200mM), a pH natural (2.2-3.3) sin modificación y 25 °C. Las muestras se prepararon por pesada con una balanza Sartorius Me614S (resolución de  $\pm$  0.0001 g.) en matraces de 10 ml. Un volumen de 4 ml de cada fase acuosa se introdujo en las unidades Amicon Ultra-4 y se centrifugaron a 7500 rpm durante 30 minutos hasta que el volumen final de retenido fue de aproximadamente 50-500  $\mu$ l. El pH de las disoluciones acuosas se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de  $\pm$  0,01. La concentración de los ácidos cítrico y láctico en la alimentación y permeado se determinó por valoración con NaOH 0.1-1 N utilizando fenolftaleína como indicador. La concentración de los ácidos en el retenido se estimó por balance de materia. La concentración de SDS se estimó por °Brix previa determinación de la curva de calibrado.

### 4.3 ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL CON MEMBRANAS CERÁMICAS

Como se ha comentado anteriormente en la sección 3.4.1, en la UF-micelar el ácido atrapado por las micelas del tensioactivo SDS (en la disolución acuosa presenta una concentración superior a su concentración micelar crítica,  $CMC=8.3mM$ ) se separa o concentra con la membrana de ultrafiltración. El equipo (planta piloto) empleado en la ultrafiltración micelar de disoluciones acuosas de ácido cítrico y láctico con SDS se representa esquemáticamente en la Fig. 8. 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. Opera con *flujo tangencial* al objeto de disminuir los efectos de polarización por concentración y de ensuciamiento de la membrana, que provocan la disminución del flujo de permeado. 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 transmembrana se determinó como la media de las dos lecturas. La membrana utilizada es de óxido de titanio en un soporte de titania, con un corte molecular de 5 kDa. Se ha trabajado con una membrana tubular de un solo canal y otra multicanal. Sus dimensiones son: 10 mm de diámetro externo y 6 mm de diámetro hidráulico; 254 mm de longitud y con 47 cm<sup>2</sup> de área la membrana monocanal y 132 cm<sup>2</sup> la multicanal. 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  $\pm 0.001$ . Los valores de la presión transmembrana 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.



**Figura 8.** Representación esquemática del equipo utilizado.

Se han realizado experimentos a recirculación total (retenido y permeado se recirculan de forma continua al tanque de alimentación) y de concentración en discontinuo (el retenido se recircula al tanque de alimentación y el permeado se elimina continuamente) al objeto de optimizar el proceso de ultrafiltración micelar.

#### 4.3.1 Ensayos con recirculación total

Con estos experimentos se pretende estudiar el efecto de la presión transmembrana, de la temperatura, de la composición de la alimentación (SDS, ácido carboxílico) y del área de la membrana (membrana monocanal y multicanal) sobre el flujo de permeado y sobre el grado de extracción.

Se realizaron experiencias de permeabilidad con agua y con el sistema SDS (20, 80 mM)+agua+ ácido láctico (4, 6 g/L) a pH natural sin modificación y a 25 y 30°C  $\pm 0.1^{\circ}C$ , utilizando una membrana cerámica de óxido de titanio de 5 kDa monocanal y otra multicanal (7 canales). En estas experiencias se trabajó con el equipo mostrado en la Fig. 8. En estos experimentos a concentración constante o de recirculación total tanto el retenido como el permeado se recirculan de forma continua al tanque de alimentación. Durante la filtración parámetros como la

temperatura, el caudal y el flujo de recirculación se ajustaron al valor deseado y se mantienen constantes durante todo el proceso, variando únicamente la presión transmembrana. El intervalo de presiones transmembrana ensayadas está comprendido entre 0.5 y 4 bar. Las muestras de permeado se tomaron aproximadamente cada 0.5 bar. Los experimentos se realizaron con una velocidad de recirculación en el módulo de membranas de 400 l/h, flujo previamente optimizado en la planta piloto. Una vez tomada la muestra del permeado se cambió el valor de la presión transmembrana por otro superior, manteniendo constante tanto la temperatura como la velocidad de la alimentación. Las muestras de permeado a las diferentes presiones fueron coleccionadas para su posterior análisis cuantitativo (pesada y determinación de la concentración de ácido láctico y cítrico, pH). Así mismo, también, se tomó muestra de la alimentación para la determinación de la concentración inicial de los ácidos en estudio. El pH de las disoluciones acuosas alimentación y permeado se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de  $\pm 0,01$ . La concentración de los ácidos cítrico y láctico en la alimentación y permeado se determinó por valoración con NaOH 0.1-1 N utilizando fenolftaleína como indicador. La concentración de SDS se estimó por °Brix previa determinación de la curva de calibrado y mediante el método del violeta de etilo (*Handbook of water analysis pp.767*). En este método el violeta de etilo forma complejos par-iónico con los tensioagentes aniónicos y son extraídos por un disolvente orgánico (tolueno). La extracción de los complejos par-iónico coloreados de la fase orgánica es la base del análisis de tensioagentes aniónicos mediante espectrofotometría a 615 nm.

#### **4.3.2 Ensayos 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 el efecto que produce en la ultrafiltración micelar la concentración de SDS y de los ácidos cítrico y láctico.

En estos experimentos el retenido se recircula al tanque de alimentación y el permeado se elimina continuamente. Con este modo de operación se consigue concentrar la disolución acuosa alimentación (SDS + ácido láctico y cítrico). Se utilizó como alimentación del sistema SDS (80 mM) +agua +ácido láctico (4, 6 g/l) y SDS (50, 80 mM) +agua +ácido cítrico (4, 6 g/l), a pH natural (sin modificación) y 30 °C. Se utilizó el equipo mostrado en la Fig. 8 y la misma membrana que en el apartado anterior, con un caudal de 400 l/h, una presión transmembrana de 3 bar y a 30 °C. El caudal, la presión transmembrana, la temperatura y el flujo de permeado se ajustaron al valor deseado y se mantuvieron constantes durante todo el proceso.

Se recogieron muestras de los permeados a tiempos apropiados para su posterior análisis cuantitativo (pesada, pH y determinación de la concentración de ácido cítrico y ácido láctico, de SDS). También, se tomó muestra de la alimentación para la determinación de la concentración inicial de los ácidos en estudio. El pH de las disoluciones acuosas alimentación y permeado se midió con pH-metro GLP22 Crison de sobremesa con una precisión de  $\pm 0,01$ . La concentración del SDS y de los ácidos cítrico y láctico en la alimentación y permeado se determinó con los mismos procedimientos detallados en el apartado 4.3.1.

#### **4.3.3 Limpieza de la membrana**

Después de cada experiencia se realizó ciclos de 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) durante 30 min sin presión y con 1-3 bar de presión transmembrana para la limpieza de los poros de la membrana. Aclarado con agua hasta la neutralidad.
- c) Lavado ácido con una disolución de ácido fosfórico al 75% (1ml/L) durante 15-30 min sin presión y con 1-3 bar de presión transmembrana para la limpieza de los poros de la membrana. Aclarado con agua hasta la neutralidad.
- d) Medida del flujo de permeado con agua ultra-pura para comprobar la adecuada limpieza de la membrana

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

### 5. 1. ULTRAFILTRACIÓN CENTRÍFUGA

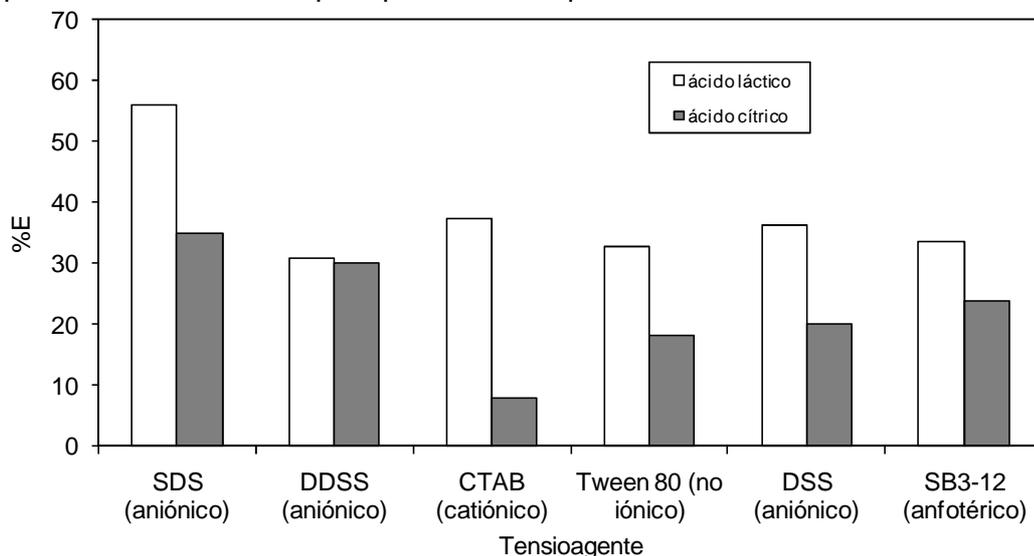
#### 5.1.1 Selección del tensioactivo

El grado de extracción de los ácidos cítrico y láctico en los procesos de UF-micelar (tangencial y centrífuga) se ha calculado utilizando la siguiente expresión:

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

donde  $C_{Ap}$  y  $C_{Ai}$  son las concentraciones de ácido carboxílico total en el permeado y en la alimentación, respectivamente.

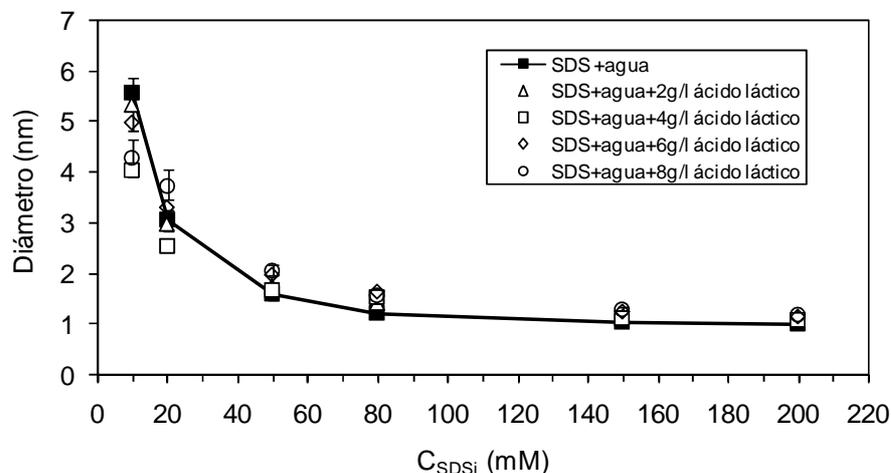
En la Fig. 9 se muestran los resultados experimentales del grado de extracción de los ácidos cítrico y láctico con cada uno de los tensioactivos (100 mM de SDS, DSS, DDSS, Tween80, SB3-12 y CTAB) en estudio, a pH natural (2.2-3.3) y temperatura ambiente (*procedimiento experimental mostrado en apartado 4.2.1*). Estos resultados muestran que el grado de extracción es superior al usar el tensioactivo aniónico SDS (34% para el ácido cítrico y 56% para el ácido láctico) y por tanto se seleccionó para posteriores experimentos.



**Figura 9.** Grado de extracción micelar de ácido cítrico y láctico a pH natural para cada uno de los tensioagentes estudiados. Concentración inicial de: tensioagente=100 mM, ácido=4g/l

Como paso siguiente en esta investigación se pretendió evaluar el efecto que provoca la presencia de ácido cítrico y láctico en las micelas de SDS. Las micelas de SDS pueden ver alterado su tamaño (diámetro de la micela, número de agregación de monómeros) y geometría (esférica, elíptica, etc.) al variar la concentración de SDS en la fase acuosa y la de otros solutos presentes en la disolución. Diversos autores [27] indican que el tamaño de la micela de SDS crece al aumentar su concentración en el medio acuoso (crece el número de monómeros que la componen) y deja de ser esférica con concentraciones superiores a 100mM. El estudio se realizó utilizando un equipo de difracción láser Malvern Zetasizer NanoZS (dispersión dinámica (DLS)). En las medidas para cada muestra se realizaron siete replicas a temperatura constante de 25 °C. En la Fig. 10 se muestran los resultados del diámetro medio de la micela frente a la concentración de SDS en los sistema SDS+ agua+ ácido láctico (0, 2-8g/l). Aunque los resultados del diámetro medio de micela son decrecientes y muy pequeños a altas concentraciones de SDS indicando que este método no es adecuado para su determinación, es interesante destacar que no hay cambios significativos en la medida al estar sólo el SDS o en presencia de ácido láctico, en todas las concentraciones estudiadas. Resultados similares se alcanzaron con ácido cítrico aunque con mayor dispersión hasta 80 mM de SDS (no mostrado).

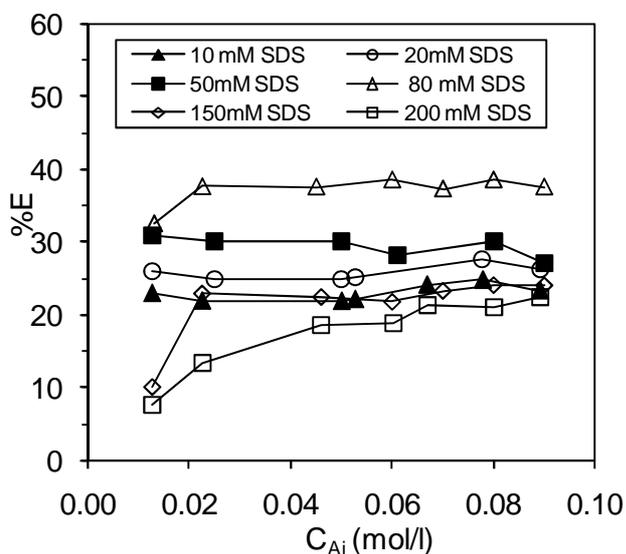
Se puede concluir que la presencia de ácido cítrico o láctico en el medio acuoso no altera significativamente la medida del diámetro medio de la micela de SDS, probablemente porque su extracción micelar sea por solubilización en la estructura micelar (especies neutras) y no por intercambio iónico con los cationes sodio presente en la corona exterior de la micela, que ocasionarían cambios en el diámetro de la corona polar y por tanto de la micela. Además, estos ácidos no desestabilizan a la micela.



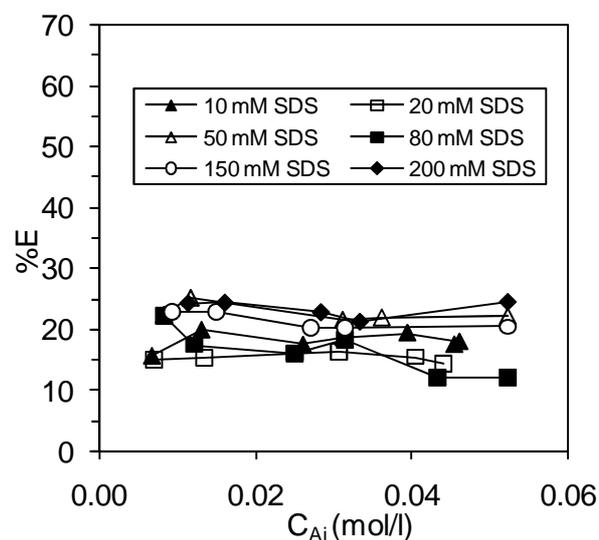
**Figura 10.** Efecto de la presencia de ácido láctico en el diámetro medio de la micela de SDS (10-200mM) a 25 °C.

### 5.1.2 Curvas de extracción micelar de los ácidos cítrico y láctico con SDS

Estos experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 4.2.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figs. 11 y 12 para los ácidos láctico y cítrico, respectivamente. El porcentaje de extracción, %E, se evaluó con la Ec.1, expresada en moles, es decir multiplicadas las concentraciones por los volúmenes de estas fases (permeado y alimentación). En estos experimentos la concentración media de SDS en el permeado fue constante e igual a  $8.3 \pm 0.4$  mM, correspondiente a la CMC de este tensioactivo.



**Figura 11.** Grado de extracción micelar de ácido láctico en la UF-centrífuga con distintas concentraciones de SDS (10-200mM) frente a la concentración total de ácido (1-8 g/l) en la fase acuosa inicial, a pH natural y 25°C.



**Figura 12.** Grado de extracción micelar de ácido láctico en la UF-centrífuga con distintas concentraciones de SDS (10-200mM) frente a la concentración total de ácido (1-8 g/l) en la fase acuosa inicial, a pH natural y 25°C.

En las Fig. 11 se observa que el grado de la extracción ácido láctico crece al aumentar la concentración de SDS desde 10 a 80 mM. A partir de 150 mM de SDS se observa un decrecimiento considerable del grado de extracción de este ácido, hecho que puede deberse probablemente al cambio de geometría que sufren las micelas de SDS, que dejan de ser esférica con concentraciones superiores a 100 mM. Sin embargo, el grado de extracción del ácido cítrico (Fig. 12) es bajo y permanece prácticamente constante (18-28%) e independiente de la concentración inicial de SDS presente en el medio acuoso.

#### 5.1.2.1. Modelo de equilibrio

El ácido láctico y cítrico en disolución acuosa sufre una disociación dependiente del pH. La concentración de las especies del ácido láctico (AH, A<sup>-</sup>) y cítrico (AH<sub>3</sub>, AH<sub>2</sub><sup>-</sup>, AH<sup>2-</sup>, A<sup>3-</sup>) presentes en el medio acuoso se calculan con el valor de la concentración total de ácido, el pH y los valores del pK de los ácidos láctico (pK<sub>a</sub>=3.86) y cítrico (pK<sub>a1</sub>=3.14, pK<sub>a2</sub>=4.77, pK<sub>a3</sub>=6.4). En ambos casos, al pH=2-3.3 de operación la especie mayoritaria son la mono-protonada (AH) para el ácido láctico y tri-protonada (AH<sub>3</sub>) para el ácido cítrico, que en forma general se van a simbolizar como AH<sub>n</sub>, (n=1 para el ácido láctico y n=3 para el ácido cítrico). Por otra parte, es importante destacar que el SDS es un tensioactivo aniónico que produce extracción micelar por intercambio de cationes, y además, puede solubilizar en su estructura micelar otras especies, principalmente no iónicas o sustancias protonadas por formación de puentes de hidrógeno. Bajo estas consideraciones, se puede establecer que es la forma protonada del ácido carboxílico la que se inserta en la micela de SDS.

La afinidad de las micelas del SDS por el ácido carboxílico se puede cuantificar considerando la distribución de equilibrio del ácido protonado libre (AH<sub>n,w</sub>) y micelado (SDSA<sub>m</sub>) en la fase acuosa, expresado como [26]:



La constante que rige este equilibrio es la constante de distribución K<sub>s</sub> definida en la Ec. 3. Cuanto más alto sea el valor de K<sub>s</sub> mayor es la afinidad que presentan las micelas de SDS por el ácido carboxílico, produciendo una mejora en la eficacia del proceso de UF-micelar.

$$K_s = \frac{C_{\text{SDSA}_m}}{C_{\text{SDS}_m} C_{\text{AH}_{n\text{libre}}}} \quad (3)$$

donde C<sub>SDS<sub>m</sub></sub> es la concentración de micelas de SDS, C<sub>SDSA<sub>m</sub></sub> es la concentración del ácido carboxílico presente en las micelas y C<sub>AH<sub>n,w</sub></sub> es la concentración de la forma protonada del ácido libre en la fase acuosa (no micelado).

Un parámetro a definir en UF es el rechazo (%R) que presenta la membrana por los componentes presentes en la disolución a filtrar y expresado con la siguiente ecuación:

$$\%R = 100 \left( 1 - \frac{C_P}{C_R} \right) \quad (4)$$

donde C<sub>P</sub> y C<sub>R</sub> son las concentraciones de cada especie en el permeado y en el retenido, respectivamente

Como se ha comentado anteriormente, en estos ensayos se ha obtenido que la concentración de SDS en el permeado es igual a 8.3 ± 0.4 mM, correspondiente a su CMC. Este resultado indica que toda la micela de SDS queda retenida por la membrana (% R<sub>SDS micela</sub>=1) y tan sólo el monómero de SDS que está libre en el agua es capaz de atravesarla (%R<sub>SDS monómero</sub>=0). El rechazo de la membrana por el SDS total (micela+ monómero), por el monómero y por la micela se puede calcular con las siguientes ecuaciones:

$$\%R_{\text{SDS total}} = 100 \left( 1 - \frac{C_{\text{SDS}_p}}{C_{\text{SDS}_R}} \right) = 100 \left( 1 - \frac{8.3}{C_{\text{SDS}_R}} \right) \quad (5)$$

$$\%R_{\text{SDS monómero}} = 100 \left( 1 - \frac{C_{\text{SDS monómero}_p}}{C_{\text{SDS monómero}_R}} \right) = 0 \Rightarrow C_{\text{SDS monómero}_p} = C_{\text{SDS monómero}_R} = 8.3\text{mM} \quad (6)$$

$$\%R_{\text{SDS micela}} = 100 \left( 1 - \frac{C_{\text{SDSmp}}}{C_{\text{SDSmR}}} \right) = 1 \Rightarrow C_{\text{SDSmp}} = 0 \quad (7)$$

El rechazo de la membrana por el ácido (láctico y cítrico) libre en la disolución acuosa se evaluó realizando unos experimentos de UF-centrífuga de disoluciones acuosas de los ácidos cítrico y láctico (1-8 g/l) sin SDS (0 mM) a pH natural y 25 °C. La forma de operar y los métodos analíticos empleados son los que se detallan en el apartado 4.2.2. Los resultados obtenidos muestran igual concentración de ácido en la alimentación, en el permeado y en el retenido, indicando que el rechazo de la membrana para estos dos ácidos carboxílicos es cero (%R=0). Con estos resultados se puede considerar que el rechazo de la membrana hacia el ácido total libre en la fase acuosa ( $A_{\text{libre}}$ ) y micelado ( $\text{SDSA}_m$ ) cumple las siguientes ecuaciones:

$$\%R_{A_{\text{libre}}} = 100 \left( 1 - \frac{C_{A_P}}{C_{A_{\text{libreR}}}} \right) = 0 \Rightarrow C_{A_P} = C_{A_{\text{libreR}}} \quad (8)$$

$$\%R_{\text{SDSA}_m} = 100 \left( 1 - \frac{C_{\text{SDSAmp}}}{C_{\text{SDSA}_mR}} \right) = 1 \Rightarrow C_{\text{SDSAmp}} = 0 \quad (9)$$

La concentración total de SDS y del ácido láctico y cítrico en el retenido se puede estimar con los balances de materia que se muestran a continuación:

$$C_{\text{SDS}_i} V_i = C_{\text{SDS}_P} V_P + C_{\text{SDS}_R} V_R \quad (10)$$

$$C_{A_i} V_i = C_{A_P} V_P + C_{A_R} V_R \quad (11)$$

Basado en los resultados mostrados en las Ecs. 5-9 se cumplen los siguientes balances de materia:

a) en la fase alimentación:

$$C_{\text{SDS}_i} = C_{\text{SDS}_{mi}} + C_{\text{SDS}_{\text{monómero}_i}} \quad (12)$$

$$C_{A_i} = C_{\text{SDSA}_{mi}} + C_{A_{\text{libre}_i}} \quad (13)$$

b) en el retenido:

$$C_{\text{SDS}_R} = C_{\text{SDS}_{mR}} + C_{\text{SDS}_{\text{monómeroR}}} \quad (14)$$

$$C_{A_R} = C_{\text{SDSA}_{mR}} + C_{A_{wR}} \quad (15)$$

c) en el permeado:

$$C_{\text{SDS}_P} = C_{\text{SDS}_{\text{monómero}_P}} = 8.3\text{mM} \quad (16)$$

Combinando las Ecs. 6, 7 10, 12, 14 y 16 se obtienen la Ec. 18 y combinando las Ecs. 8, 9, 11, 13 y 15 se obtiene la Ec. 19 , expresiones para calcular respectivamente la concentración de SDS micelado y de ácido micelado en la fase acuosa alimentación y retenido.

$$C_{\text{SDS}_{mR}} = C_{\text{SDS}_{mi}} \frac{V_i}{V_R} = C_{\text{SDS}_R} - 8.3 \quad (18)$$

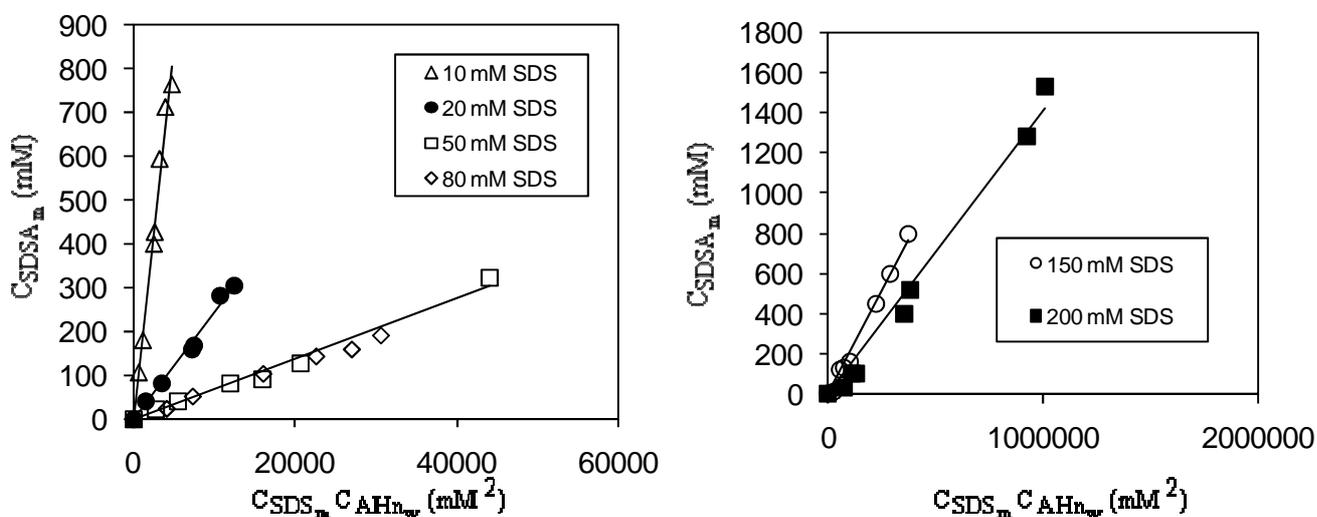
$$C_{\text{SDSA}_{mR}} = C_{\text{SDSA}_{mi}} \frac{V_i}{V_R} = C_{A_i} - C_{A_P} \quad (19)$$

En las Figs. 13 (para ácido láctico) y 14 (para ácido cítrico) se representa la concentración de ácido micelado frente al producto de la concentración de SDS micelado y del ácido protonado libre en el agua, siendo la pendiente de la recta  $K_s$  (Ec. 3). En la tabla 1 se recogen los valores de  $K_s$  junto con sus coeficientes de regresión lineal ( $r > 0.99$ ). El buen ajuste de los resultados experimentales al modelo corrobora la adecuación del mismo.

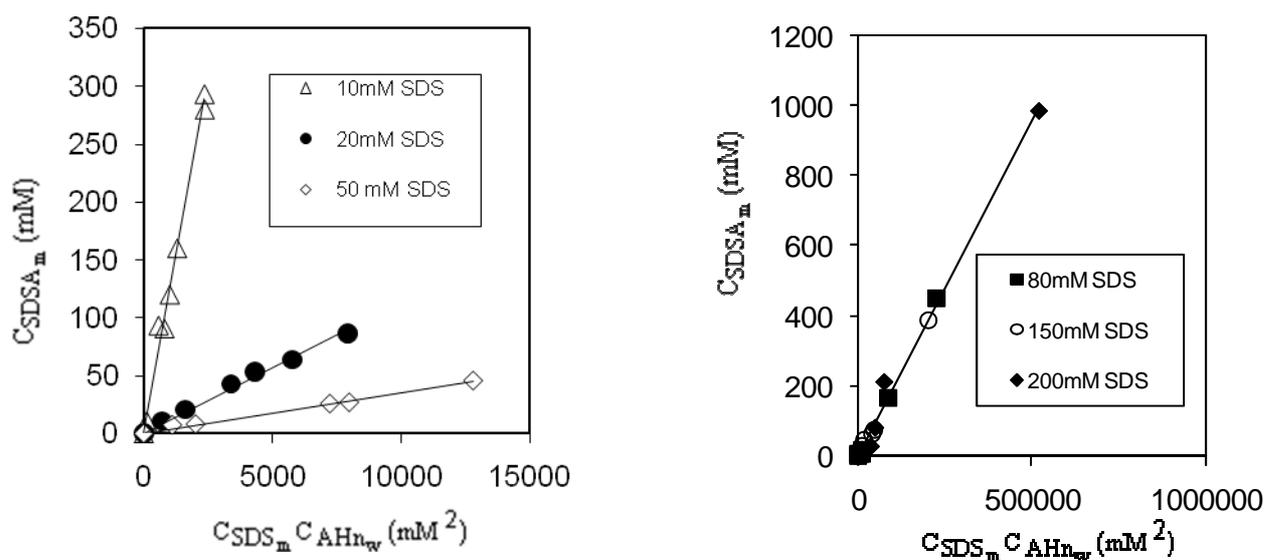
En la Fig. 13 (tabla 1) se observa que para el ácido láctico se obtiene el mismo valor de  $K_s$  con concentraciones de SDS de 50 y 80mM, aunque su grado de extracción es superior con 80 mM de SDS, seleccionándose esta concentración para experimentos posteriores. Sin embargo, para el ácido cítrico el valor de  $K_s$  es constante y muy pequeño a partir de 80 mM de SDS como se observa en la Fig. 14, seleccionándose para experimentos posteriores concentraciones iguales o inferiores a 80mM de SDS.

En general, con estos resultados se puede establecer que a todas las concentraciones de SDS es mayor la afinidad por el ácido láctico que por el ácido cítrico y es también mayor su grado de

extracción micelar. El valor de  $K_s$  es decreciente al aumentar la concentración de SDS de 10 a 200 mM, y por consiguiente también disminuye proporcionalmente la afinidad de las micelas de SDS por dicho ácido.



**Figura 13** Determinación de  $K_s$  a partir de la Ec. 3 para el sistema ácido láctico (1-8 g/l) + SDS (10-200mM) + agua a pH natural y 25°C



**Figura 14.** Determinación de  $K_s$  a partir de la Ec. 3 para el sistema ácido cítrico (1-8 g/l) + SDS (10-200mM) + agua a pH natural y 25°C.

**Tabla 1.** Valores de la constante de distribución  $K_s$  (Ec. 3) y coeficientes de regresión lineal.

$C_{SDSi}$ (mM)	Ácido láctico		Ácido cítrico	
	$K_s$ (mM <sup>-1</sup> )	r	$K_s$ (mM <sup>-1</sup> )	r
10	0,1716	0,994	0,1232	0,996
20	0,0246	0,995	0,0114	0,994
50	0,0069	0,993	0,0035	0,995
80	0,0069	0,998	0,0019	0,998
150	0,0021	0,994	0,0019	0,998
200	0,0014	0,992	0,0019	0,998

## 5. 2. ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL

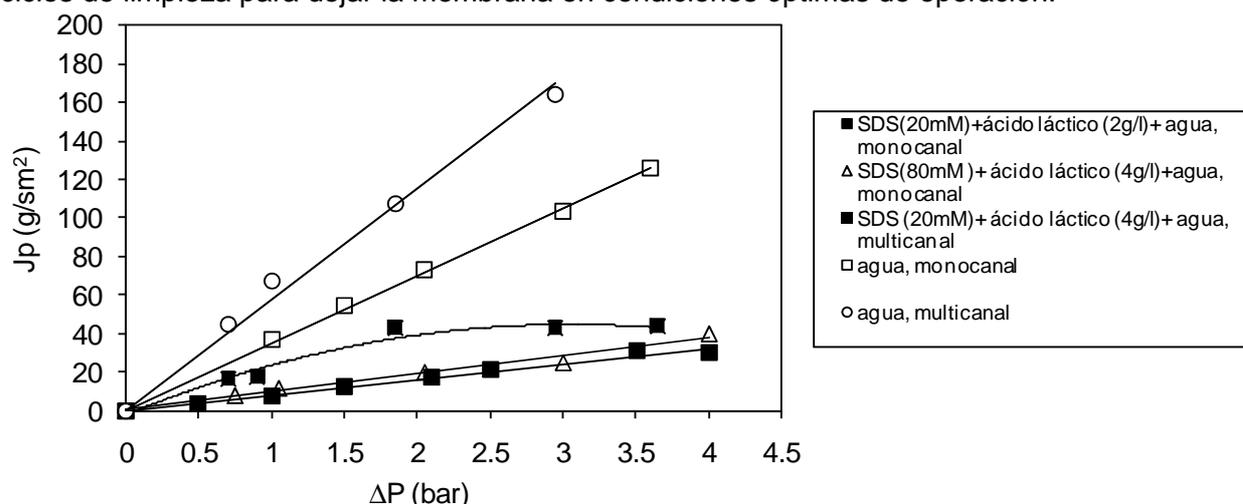
Estas experiencias se han llevado a cabo siguiendo el procedimiento experimental del apartado 4.3. En estos ensayos se ha determinado el grado de extracción del ácido láctico y cítrico con la Ec. 1 y la densidad de flujo de permeado se evaluó utilizando la siguiente expresión:

$$J_p = \frac{m_p}{t \cdot A_m} = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (20)$$

Se midió la densidad de flujo de permeado de agua a distintos presiones transmembrana (0.5-4 bar) y  $30 \pm 0.1$  °C después de cada ciclo de limpieza para evaluar la eficacia de la operación de lavado.

### 5.2.1 Experiencias con recirculación total

En la Fig. 15 se representa la densidad de flujo de permeado a 30°C del agua y del sistema SDS (20, 80mM) + ácido láctico (2 y 4 g/l) + agua a pH natural, utilizando una membrana (de óxido de titanio de 5 kDa) monocanal de 47 cm<sup>2</sup> y otra multicanal de 132 cm<sup>2</sup>. En esta Fig. se observa que el flujo de permeado es mayor al aumentar el área de la membrana tanto para el agua como para el sistema con SDS, es decir con el uso de la membrana multicanal. Sin embargo, con la membrana multicanal, hay un mayor efecto de polarización por concentración. Esto provoca una disminución brusca del flujo de permeado en el sistema con SDS, que hace que desde presiones de 2 bar se pierda la tendencia lineal. En esta situación a una presión transmembrana de 3 o superior no hay gran diferencia en el flujo de permeado con respecto a la membrana monocanal. Además, un inconveniente adicional del uso de la membrana multicanal es la necesidad de más ciclos de limpieza para dejar la membrana en condiciones óptimas de operación.



**Figura 15.** Flujo de permeado a 30°C del agua y del sistema SDS (20, 80mM)+ ácido láctico (2, 4 g/l) + agua a pH natural utilizando una membrana de óxido de titanio en un soporte de titania de 5 kDa con un área de membrana de 47 cm<sup>2</sup> (monocanal) y de 132 cm<sup>2</sup> (multicanal).

Se observa también en la Fig. 15 que con la membrana monocanal en los sistemas con SDS el flujo de permeado presenta una tendencia lineal, pero disminuye mucho con respecto a la permeabilidad del agua, fenómeno ocasionado por la existencia de polarización por concentración. Además, el sistema con 20 mM y 80 mM de SDS presenta igualdad de flujo de permeado, pero varía el grado de extracción del ácido láctico, que resultó del 25% y del 40% respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los alcanzados en el apartado de UF-centrífuga. Con estos resultados se seleccionó para posteriores experimentos la membrana monocanal, una presión transmembrana de 3 y para la extracción de ácido láctico una concentración de SDS de 80mM de SDS.

### 5.2.2 Experiencias de concentración en discontinuo (Batch)

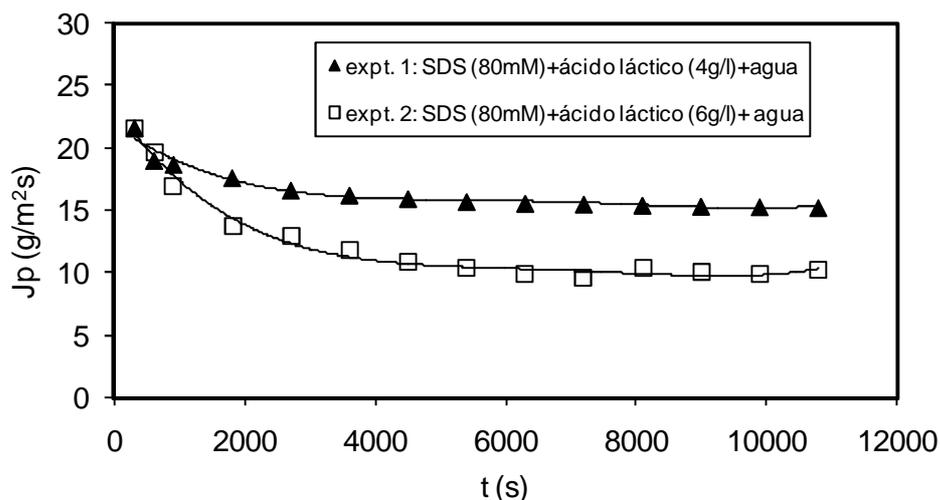
Como se ha detallado en el apartado 4.3.2, en estas experiencias se elimina de forma continua el permeado y se recircula el retenido al tanque de alimentación. En todos los experimentos se midió la densidad de flujo de permeado ( $J_p$ , Ec.20), el grado de extracción (%E, Ec.1) del ácido

carboxílico y la retención ( $r$ ) de la membrana hacia el SDS evaluado con la Ec. 21. El objetivo de estos ensayos es analizar el flujo de permeado y el grado de extracción alcanzado a lo largo del tiempo, así como el efecto que produce en la ultrafiltración micelar la concentración de SDS y de los ácidos cítrico y láctico. Además, de corroborar la adecuación del modelo de extracción micelar determinado en UF-centrífuga.

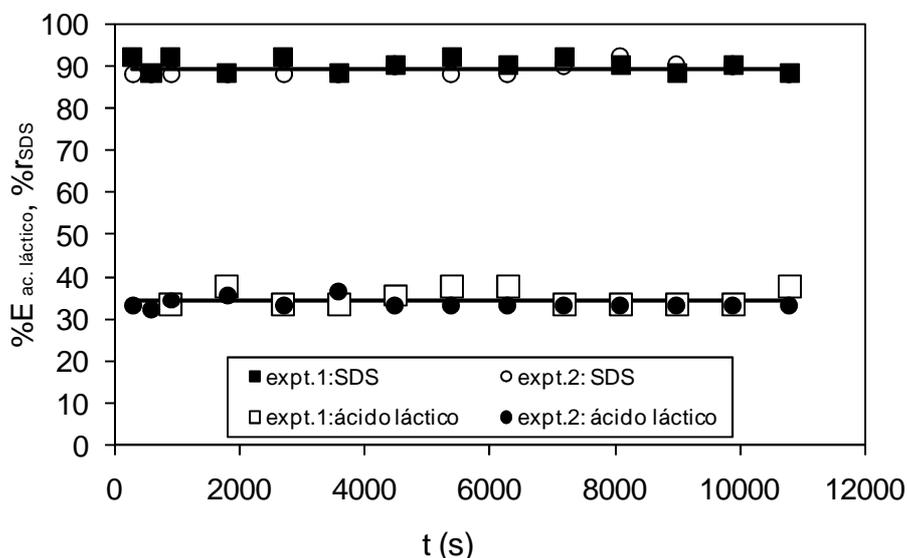
$$\%r = \left(1 - \frac{C_{SDSp}}{C_{SDSi}}\right) \cdot 100 \quad (21)$$

### 5.2.2.1. Ácido láctico

Los resultados experimentales de los dos experimentos realizados a  $30 \pm 0.1$  °C con disoluciones acuosas a que contienen 4 (expt. 1) o 6g/l (expt. 2) ácido láctico y 80 mM de SDS se muestran en las Figs. 16 y 17.



**Figura 16.** Densidad de flujo de permeado,  $J_p$ , respecto del tiempo para los ensayos de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 80 mM de SDS y 4 o 6 g/l de ácido láctico. Presión transmembrana: 3 bar.



**Figura 17.** Grado de extracción de ácido láctico y de retención de SDS en función del tiempo para los ensayos de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 80 mM de SDS y 4 de ácido láctico (expt.1) o 6 g/l de ácido láctico (expt.2). Símbolos: datos experimentales. Líneas: valores medios de los datos experimentales

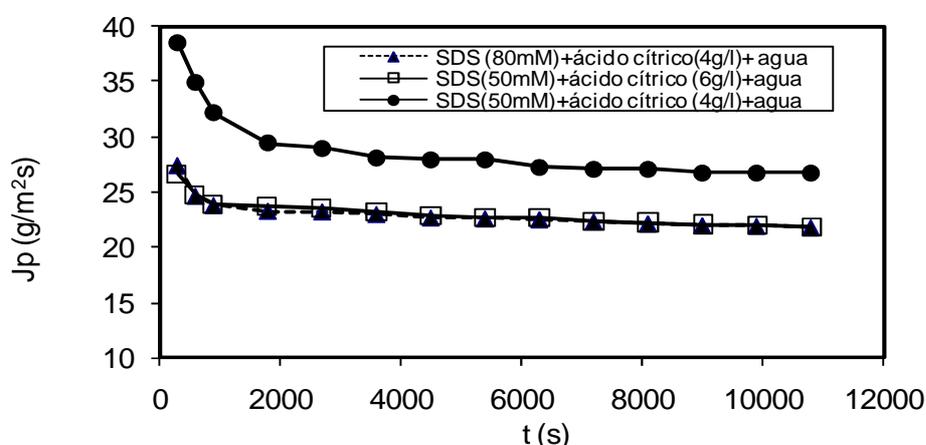
Como se observa en la Fig.16 la densidad de flujo de permeado disminuye durante los primeros minutos y luego permanece constante hasta la finalización del proceso ( $t=3h$ ). Este tipo de tendencia es la típica de la existencia del fenómeno indeseable de polarización por

concentración. Resultado en concordancia con los alcanzados en los experimentos de recirculación total. También se observa que al aumentar el contenido de ácido láctico en la disolución acuosa inicial se produce mayor polarización por concentración, ya que el flujo de permeado disminuye.

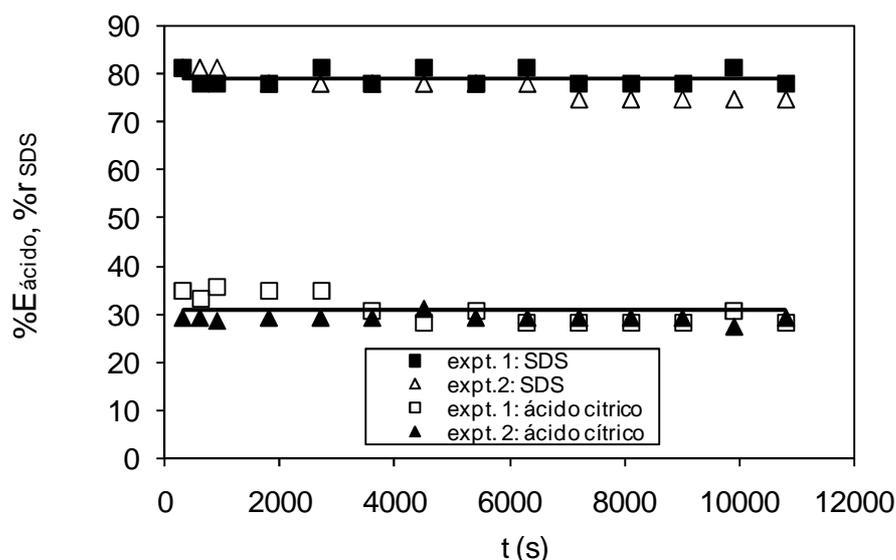
Tanto la extracción del ácido láctico como la retención de SDS permanecen constantes en el tiempo, como se observa en la Fig. 17. Además, el contenido SDS en el permeado es muy bajo en estos dos experimentos e igual su CMC, indicando que la pérdida de tensioactivo es despreciable, lo que favorece el proceso tanto desde el punto de vista económico como medio ambiental. El grado de extracción medio del ácido láctico fue del  $41 \pm 0.8\%$  y la retención del SDS del  $89 \pm 1\%$  para estos sistemas. Estos resultados indican que no existen diferencias entre los valores del %E y %r al variar la concentración de láctico en la disolución acuosa inicial, resultado en concordancia con los obtenidos en los experimentos de ultrafiltración centrífuga.

### 5.2.2.2. Ácido cítrico

Los resultados experimentales de los dos experimentos realizados a  $30 \pm 0.1$  °C con disoluciones acuosas a que contienen 80 mM de SDS y 4 o 6g/l ácido láctico se muestran en las Figs. 18 - 20.

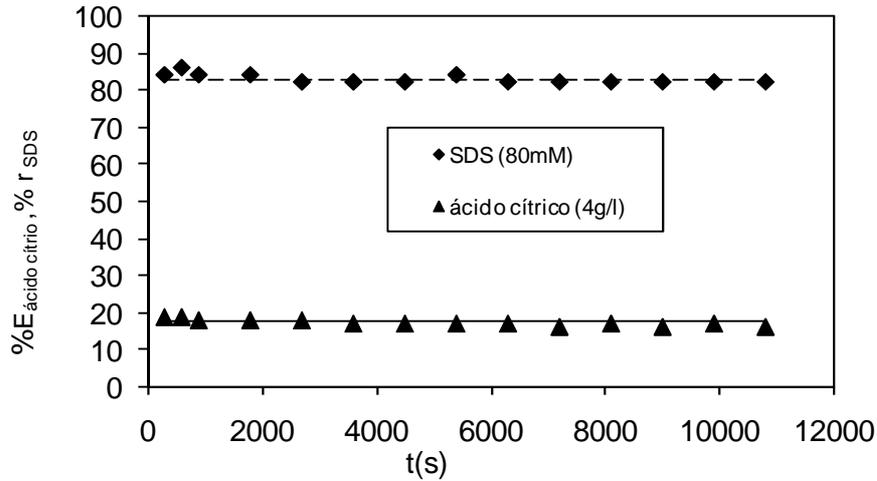


**Figura 18.** Densidad de flujo de permeado,  $J_p$ , respecto del tiempo para los ensayos de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 50 o 80 mM de SDS y 4 o 6 g/l de ácido cítrico. Presión transmembrana: 3 bar.



**Figura 19.** Grado de extracción del ácido cítrico y retención de SDS en función del tiempo para los ensayos de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 50 mM de

SDS con 4 g/l de ácido cítrico (expt. 1) o 6 g/l de ácido cítrico (expt. 2). Símbolos: datos experimentales. Líneas: valores medios de los datos experimentales



**Figura 20.** Grado de extracción del ácido cítrico y retención de SDS en función del tiempo para el experimento de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 80 mM de SDS con 4 g/l de ácido cítrico (expt. 3) Símbolos: datos experimentales. Líneas: valores medios de los datos experimentales

Al igual que para el ácido láctico existe polarización por concentración y por tanto  $J_p$  (Fig. 18) disminuye durante los primeros minutos y luego permanece constante hasta la finalización del proceso ( $t=3h$ ). También se observa que al aumentar el contenido de ácido cítrico y de SDS en la disolución acuosa inicial se produce un aumento de la polarización por concentración ya que se aprecia una disminución del flujo de permeado.

En las Figs. 19 y 20 se observa que el grado de extracción del ácido cítrico con una concentración de SDS de 80 mM es tan sólo del 18% mientras que con 50 mM aumenta hasta un valor constante e igual a  $29 \pm 0.54\%$ . Estos resultados son análogos a los obtenidos en UF-centrífuga.

Con esta membrana de 5kDa, sin embargo, la retención del SDS es menor de lo esperado con un valor constante del 80-83%, lo que implica que la concentración de SDS en el permeado (11.3 -13.5 mM) es ligeramente superior a su CMC (8.3mM) y por tanto, permea entre un 6 -7% de la micela presente en la fase acuosa. En esta situación, el rechazo de la membrana no es del 100% como presupone el modelo de UF-centrífuga, y por consiguiente, este modelo no se puede aplicar para el ajuste de los resultados experimentales.

### 5.2.2.3. Modelo de equilibrio aplicado al ácido láctico

Con el modelo relatado en el apartado 5.1.2.1 se determina el valor de de la constante de distribución  $K_s$  definida en la Ec. 3, que combinada con las Ecs. 18 y 19 proporciona la expresión para estimar la concentración de ácido láctico en el permeado en el proceso de concentración en discontinuo [26].

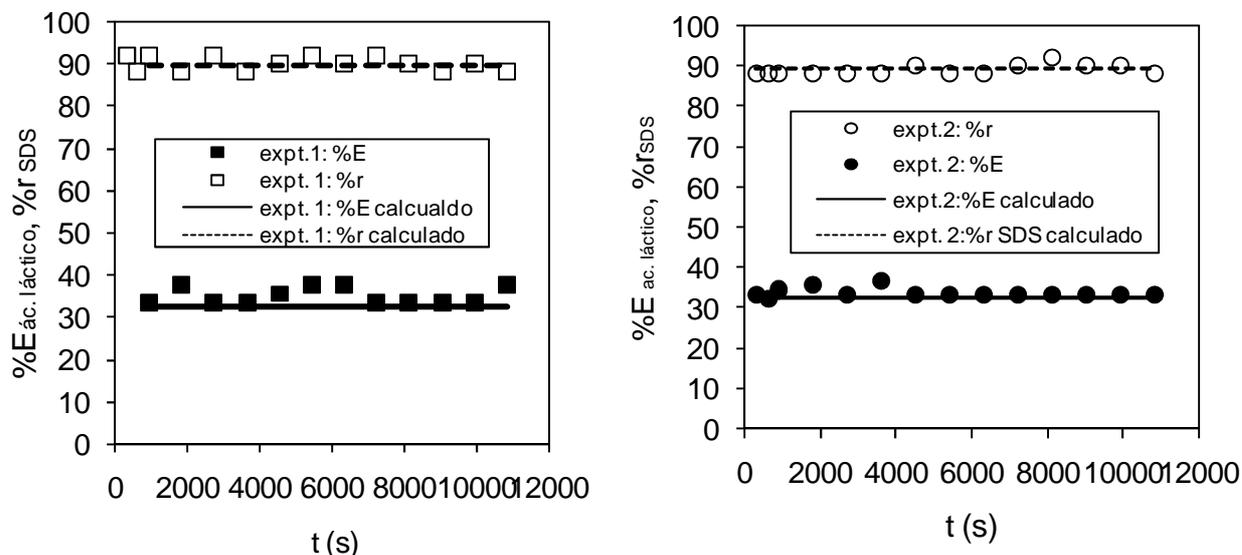
$$C_{Ap} = \frac{C_{Ai} (1 + 10^{pH-pK})}{1 + 10^{pH-pK} + K_s [C_{SDSi} - 8.3]} \quad (22)$$

donde  $K_s$  es la constante de distribución del equilibrio micelar (tabla 1), pH es el pH del medio que se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso e igual al pH inicial.

Sustituyendo la Ec. 22 en la Ec. 1 se obtiene la expresión para determinar el valor del grado de extracción micelar del ácido láctico:

$$\%E = 100 \left( 1 - \frac{(1 + 10^{pH-pK})}{1 + 10^{pH-pK} + K_s [C_{SDSi} - 8.3]} \right) \quad (23)$$

En la Fig. 21 se representan los resultados del %E experimental (símbolos) junto con los calculados con la Ec. 23 (líneas). En esta Fig. se observa la concordancia entre el modelo y los resultados experimentales.



**Figura 21.** Grado de extracción del ácido láctico y de retención de SDS en función del tiempo para los ensayos de concentración en discontinuo de disoluciones acuosas de 50 o 80 mM de SDS y 4 o 6 g/l de ácido cítrico. Símbolos: datos experimentales. Líneas: modelo de equilibrio.

## 6. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado podemos destacar las siguientes conclusiones:

### A) Ensayos de UF-micelar centrífuga

1. Se eligió como agente de extracción en el proceso de UF-micelar del ácido láctico y cítrico a pH natural el tensioagente aniónico dodecil sulfato sódico (SDS) debido a que presentó mayor grado de extracción de los ácidos que los otros tensioagentes evaluados bajo idénticas condiciones de proceso y operación. Además, este tensioagente tiene un valor bajo de la CMC (8.3 mM) y consecuentemente es de esperar que se minimice su pérdida en el permeado (retenciones altas). Otro factor importante a tener en cuenta a la hora de su utilización a gran escala es que es relativamente barato frente al de otros tensioagentes.
2. El grado de extracción micelar de ácido láctico no se modifica al aumentar su concentración en la disolución acuosa inicial, sin embargo, crece al aumentar la concentración de SDS desde 10 a 80 mM. A partir de 150 mM de SDS se observa un decrecimiento considerable del grado de extracción de este ácido, hecho que puede deberse probablemente al cambio de geometría que sufren las micelas de SDS, que dejan de ser esféricas con concentraciones superiores a 100 mM.
3. El grado de extracción del ácido cítrico es bajo y permanece prácticamente constante e independiente de la concentración inicial de ácido cítrico y de SDS presente en el medio acuoso. Estas diferencias tan marcadas en el grado de extracción de estos dos ácidos carboxílicos con SDS abren la posibilidad del estudio de su fraccionamiento desde las mezclas binarias.
4. En todos los experimentos (ácido láctico y cítrico) la concentración media de SDS en el permeado fue constante e igual a  $8.3 \pm 0.4$  mM, correspondiente a la CMC de este tensioactivo. Este resultado indica que toda la micela de SDS queda retenida por la membrana

de acetato de celulosa de 3kDa ( $\% R_{\text{SDS micela}}=1$ ) y tan sólo el monómero de SDS que está libre en el agua es capaz de atravesarla ( $\%R_{\text{SDS monómero}}=0$ ).

5. La evaluación del proceso requiere la construcción de un modelo matemático que permita determinar la constante de distribución de equilibrio ( $K_s$ ) de los ácidos láctico y cítrico entre las micelas de SDS y el agua. Cuanto mayor es el valor de  $K_s$  mayor es la afinidad que presentan las micelas por el ácido, produciendo una mejora en la eficacia del proceso de UF-micelar. Asumiendo una completa retención de las micelas por la membrana y retención cero de los compuestos no micelados (monómero de SDS, ácidos carboxílicos), es decir, libres en el agua se obtiene un buen ajuste de los resultados experimentales. El valor de  $K_s$  es decreciente al aumentar la concentración de SDS de 10 a 200 mM, y por consiguiente también disminuye proporcionalmente la afinidad de las micelas de SDS por dicho ácido. En general, a todas las concentraciones de SDS estudiadas es mayor la afinidad por el ácido láctico que por el ácido cítrico como su grado de extracción micelar.
6. La UF-micelar centrífuga se puede emplear para los estudios previos de selección de condiciones y de modelización. Esta tecnología es rápida, de bajo consumo de reactivos que genera pocos residuos y que partiendo de las mismas alimentaciones proporciona resultados similares que los procesos de UF-micelar tangencial a mayor escala.

---

### **B) Ensayos de UF-micelar tangencial con membranas cerámicas**

---

7. La velocidad de permeación en el proceso a recirculación total del agua y del sistema SDS+ácido láctico+ agua aumenta al aumentar el área de la membrana, es decir, al emplear una membrana multicanal. Sin embargo, con la membrana multicanal, hay mayor efecto de polarización por concentración produciendo con presiones transmembrana de 3 o 3.5 bar flujos de permeado similares al obtenido con la membrana monocanal. Además, un inconveniente adicional del uso de la membrana multicanal es la necesidad incrementar el proceso de lavado de la membrana para alcanzar las condiciones óptimas de operación.
8. Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso de concentración de ácido láctico y ácido cítrico utilizando una unidad de ultrafiltración tangencial (planta piloto) operando con eliminación en continuo del permeado. A partir de los 10 minutos, el flujo de permeado, el grado de extracción del ácido y el grado de rechazo del SDS permanecen constantes hasta la finalización del proceso (3 horas). En todos los experimentos el grado de extracción de los ácidos fue el mismo que el obtenido en el proceso de UF-centrífuga. El contenido SDS en el permeado es muy bajo (8.3-14 mM de SDS) indicando que las pérdidas de tensioagente son despreciables lo que favorece el proceso tanto desde el punto de vista económico como medio ambiental.
9. El modelo de extracción micelar determinado en los ensayos de UF-centrífuga predice adecuadamente el comportamiento del grado de extracción del ácido láctico (40%) y de retención del SDS (90%) en los procesos de concentración en discontinuo realizados con disoluciones acuosas de 80mM de SDS y 4 y 6 g/l de ácido láctico. Sin embargo, para el ácido cítrico la retención de SDS disminuye al 80% pasando al permeado tanto monómero de SDS como micelas. En esta situación, el rechazo de la membrana no es del 100% como presupone el modelo de UF-centrífuga, y por consiguiente no se puede aplicar para el ajuste de los resultados experimentales.

---

## **7. NOMENCLATURA**

---

A: ácido total

$AH_n$ : forma protonada del ácido

$A_m$ : Área de la membrana

$C_{AI}$ : concentración total de cítrico y láctico en la disolución acuosa inicial (mM)

$C_{Ap}$ : concentración total de cítrico y láctico en el permeado (mM)  
 $C_{AR}$ : concentración total de cítrico y láctico en el retenido (mM)  
 $C_{SDSj}$ : concentración total de SDS en la disolución acuosa inicial (mM)  
 $C_{SDSp}$ : concentración total de SDS en el permeado (mM)  
 $C_{SDSR}$ : concentración total de SDS en el retenido (mM)  
 %E: grado de extracción del ácido láctico y cítrico definido en la Ec. 1  
 $J_p$ : flujo de permeado ( $g/m^2 s$ )  
 $m_p$ : masa de permeado (g)  
 $\Delta P$ : incremento de presión transmembrana (bar)  
 %r: retención de la membrana hacia el SDS definido en la Ec.21  
 SDS: dodecil sulfato sódico  
 SDSA: ácido protonado en la micela  
 $V_j$ : volumen inicial (l)  
 $V_p$ : volumen de permeado (l)  
 $V_R$ : volumen de retenido (l)

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Lahav O., Shlafman E. and Cochva M. **Determination of low citric acid concentrations in a mixture of weak acid/bases** Available on website <http://www.wrc.org.za> ISSN 0378-4738 = Water SA Vol. 31 No. 4 October 2005 ISSN 1816-7950 = Water SA (on-line) (2005) 497-502.
- 2) Xiaoyan Guo, Qilin Li ,Wanli Huc,Wei Ga, Dongfang Liu **Ultrafiltration of dissolved organic matter in surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane** Journal of Membrane Science 327 (2009) 254–263
- 3) Duke Mikel. C., Lim A., Castro da Luz S., Nielsen L. **Lactic acid enrichment with inorganic nanofiltration and molecular sieving membranes by pervaporation** Food and Bioproducts Processing (2009) (en prensa: doi:10.1016/j.fbp.2008.01.005)
- 4) Gonzalez I.M., Álvarez S., Riera F.A., Álvarez R. **Lactic acid recovery from whey ultrafiltrate fermentation broths and artificial solutions by nanofiltration** Desalination 228 (2008) 84–96.
- 5) Boucqui Ch. V. and Fiems L.O. **II. 4. Vegetable By-Products of Agro-Industrial Origin** Livestock Production Science, 19 (1988) 97-135
- 6) Moreno-Cid A., Yebra M.C., Santos X. **Flow injection determinations of citric acid: a review** Talanta 63 (2004) 509–514
- 7) Xiaoyan Guo, Qilin Li ,Wanli Huc,Wei Ga, Dongfang Liu **Ultrafiltration of dissolved organic matter in surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane** Journal of Membrane Science 327 (2009) 254–263
- 8) Chabeaud, L. Vandanjon,, P. Bourseau, P. Jaouen M. Chaplain-Derouiniot , F. Guerard **Performances of ultrafiltration membranes for fractionating a fish protein hydrolysate: Application to the refining of bioactive peptidic fractions** Separation and Purification Technology 66 (2009) 463–471
- 9) Sánchez F. **Estudio y diseño de una planta de producción de membranas cerámicas de coste reducido** Proyecto Fin de Carrera, Escuela Politécnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 2007.
- 10) Sánchez L. **Influencia del contraion en propiedades biológicas de tensioactivos aniónicos** Tesis doctoral de la Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, 2006.
- 11) [http://www.malvern.com/\(2006\)](http://www.malvern.com/(2006)) Zetasizer Nano application note **Surfactant micelle characterization using dynamic light scattering**. 1-5.
- 12) Wu J., Peng Q., Wolfgang A., Minceva M. **Model-based design of a pilot-scale simulated moving bed for purification of citric acid from fermentation broth** Journal of Chromatography A, (2009) (en prensa: doi:10.1016/j.chroma.2009.03.028)
- 13) Sharma R.K. **Natural Food Antimicrobial Systems, Sec.-V: Acid-antimicrobial, Cap. 25:-. Citric acid** CRC Press LLC, 2000

- 14) [http://es.wikipedia.org/Wikipedia Vinaza, citric acid, lactic acid](http://es.wikipedia.org/Wikipedia_Vinaza,_citric_acid,_lactic_acid), 2009
- 15) Bogaert J-C., Naidu. A. S. **Natural Food Antimicrobial Systems, Sec.-V: Acid-antimicrobial, Cap. 22:-Lactic acid**. CRC Press LLC, 2000.
- 16) Escudero, I., Ruiz, M.O., Benito, J.M., Cabezas, J.L., Domínguez, D. y Coca, J. **Recovery of  $\alpha$ -phenylglycine by micellar extractive ultrafiltration**. Chemical Engineering Research and Design 84 (2006) 610-616.
- 17) Fisher, L. R., Oakenfull, D. G. **Micelles in Aqueous Solution**, Csiro Division of Food Research, 52 (2007) 25-42.
- 18) Ayala M. E., Peñuela G., Montaya J.L. **Procesos membrana para el tratamiento de agua residuales con alta carga de colorante amarillo acido 23** Revista de la Facultad de Ingeniería de Medellín, Colombia. 38 (2006) 53-63.
- 19) Holser R. A. **Synthesis of Surfactants from Vegetable Oil Feedstocks**, capítulo 10 del libro "Industrial uses of vegetable oils". AOCS Press, 2005.
- 20) Huerga E. **Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valorización de contaminante** Tesis doctoral del Departamento de Biología Funcional y Antropología, Universidad de Valencia, 2005.
- 21) Mulder, M. **"Basic principles of membrane Technology"**. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1990.
- 22) Liu S. X. **CFD Applications in Membrane Separations Systems** Taylor & Francis Group, pp 434-463, 2006.
- 23) Yildiz E., Pekdemir T., Keskinler B., Cakici A., Akay, G. **Surfactant-mediated separation processes: Surfactant-enhanced crossflow filtration in nitrate removal from water** Chemical Engineering Research and Design 74 (1996) 546-553.
- 24) Markels J. H., Lynn S., Radke C. **Cross-flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions** AIChE Journal 41: (1995) 2058-2066
- 25) Modaressi, A., Sifaoui, H., Grzesiak, B., Solimando, R., Domanska, U., Rogalski, M. **CTAB aggregation in aqueous solutions of ammonium based ionic liquids; conductimetric studies** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 296 (2007). 104-108.
- 26) Sabaté J., Pujolà M., Llorens J. **Comparison of polysulfone and ceramic membranes for the separation of phenol in micellar-enhanced ultrafiltration**, J. Colloid Interface Sci. 246 (2002) 157-163.
- 27) C.S. Gangabadge, A. Najda, D. Bogdan, S. S. Wijmenga, M. Tessari (2008) **Dependence of the Size of a Protein-SDS Complex on Detergent and Na<sup>+</sup> Concentrations**. J. Phys. Chem. B 112 (2008)4242-4245