



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2023/2024

---

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACIÓN PARA LA  
SEPARACIÓN DE MEZCLAS CON ÁCIDO LÁCTICO**

Memoria presentada por  
**Mario Loa Benito**

Tutores: **Alba Ester Illera Gigante y Rodrigo Melgosa Gómez**

Burgos, 2024



**VISTO BUENO PARA LA PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA DEL  
TRABAJO FIN DE GRADO (1)**

**GRADO EN: QUÍMICA**

**CURSO: 2023/2024**

Dña. Alba Ester Illera Gigante y D. Rodrigo Melgosa Gómez, Tutores Académicos, informan de que el estudiante D. Mario Loa Benito, ha realizado el Trabajo Fin de Grado que lleva por título "EVALUACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACIÓN PARA LA SEPARACIÓN DE MEZCLAS CON ÁCIDO LÁCTICO" bajo su tutela y consideran que la memoria es adecuada para su presentación pública:

SI

NO \*

(\*) En caso negativo, indíquense los motivos:

OBSERVACIONES:

--

Burgos, a 5 de julio de 2024

Fdo.: Alba Ester Illera

Fdo.: Rodrigo Melgosa

(1) Las memorias presentadas deberán contar con el visto bueno de los tutores. A tal efecto, **se incluirá en la contraportada este documento con la firma de los mismos.** (Reglamento interno de la Facultad de Ciencias para la gestión de la asignatura "Trabajo Fin de Grado" de la Facultad de Ciencias, aprobado en Junta de Facultad de 11 de febrero de 2022, modificado en Junta de Facultad el 7 de junio de 2023).



## ANEXO DE SOSTENIBILIZACIÓN CURRICULAR

**GRADO EN: QUÍMICA**

**CURSO: 2023/2024**

D. Mario Loa Benito estudiante matriculado en el Trabajo Fin de Grado del Grado en Química

REFLEXIÓN SOBRE LAS COMPETENCIAS DE SOSTENIBILIDAD DESARROLLADAS EN EL TRABAJO FIN DE GRADO (entre 600 y 800 palabras):

Durante la realización del Trabajo Fin de Grado se ha podido estudiar la producción de ácido láctico a partir de biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis con agua subcrítica, y la separación de los hidrolizados mediante tecnología de membranas (nanofiltración). En este estudio se han integrado tecnologías verdes junto a materias primas biosostenibles, con el objetivo de desarrollar procesos alternativos a las refinerías industriales actuales.

Los métodos tradicionales de producción son conocidos por no estar integrados en la dinámica de futuro verde que propone países como España o la Unión Europea. Esto es debido a algunos factores como la generación de residuos (sólidos y líquidos) de alto impacto sobre el medio ambiente. Los residuos sólidos orgánicos no son fáciles de gestionar y los residuos sólidos suelen acabar en aguas residuales o efluentes de ríos y lagos. Respecto a la emisión de gases en el proceso, las partículas orgánicas volátiles (COV's) las partículas  $PM_{2.5}$  y el gas  $CO_2$  son los 3 tipos de emisiones más característicos de este proceso. Los tres tipos de emisiones contribuyen significativamente tanto a el efecto invernadero como al calentamiento global. Por lo que este estudio contribuye a la búsqueda de alternativas a estos procesos.

### **HIDRÓLISIS DE AGUA SUBCRÍTICA (sCW)**

La hidrólisis de biomasa lignocelulósica mediante agua subcrítica es una alternativa sostenible ambientalmente a la industria actual. Los métodos tradicionales de producción de ácido láctico son: síntesis química y la fermentación microbiana. En ambos métodos se utilizan materias primas como  $H_2SO_4$  u hongos *Rhizopus* o bacterias *Lactobacillus*. Gracias a las propiedades del agua subcrítica, altas temperaturas y presiones por debajo del punto crítico, evita el uso de materias primas tóxicas y se reduce considerablemente la emisión de gases efecto invernadero. Además, gracias a este método se reduce tanto el consumo de energía como el de materias primas.

### **SEPARACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO MEDIANTE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN**

La separación de ácido láctico mediante membranas de nanofiltración constituye una alternativa con altos beneficios para el medio ambiente. Al operar a diferentes presiones transmembrana y en función del tamaño de poro de la membrana, se logra obtener la separación del ácido láctico de forma sostenible.

Esta tecnología verde está diseñada para tener un prolongado tiempo de vida, evitando la alta producción de otras materias primas como disolventes orgánicos. Estos disolventes son conocidos por su impacto nocivo al medio ambiente y su difícil gestión de residuos.



### ¿QUÉ BENEFICIOS TIENE ESTE ESTUDIO EN LA SOSTENIBILIDAD AMBIENTAL?

Durante este estudio, se pudieron definir algunos de los siguientes factores como claves para una reducción del impacto de la química en el planeta:

- **Uso de materias primas biosostenibles:** La biomasa lignocelulósica secundaria es una materia prima utilizada en diferentes tipos de industrias: generación de energía, producción de biocombustibles... Según los últimos datos ofrecidos por la FAO (Organización de las Naciones Unidas de Agricultura y Alimento), se generan 1.100 millones de toneladas de rastrojo de maíz anuales. Debido al alto volumen de rastrojo disponible, puede darse un mayor número de aplicaciones. Es por ello que el desarrollo de estos nuevos estudios permite dar una nueva vida a estos residuos.

- **Uso de tecnologías verdes:** Tanto la tecnología de hidrólisis de agua subcrítica como la tecnología de membranas se caracterizan por ser tecnologías limpias. La investigación en estas permite una futura sustitución de las grandes refinerías industriales y de las plantas químicas industriales.

Una de las mayores ventajas de ambas tecnologías es la ausencia de disolventes orgánicos en ambos procesos. Los disolventes orgánicos son conocidos por su impacto en la salud humana, en el medio ambiente y por la laboriosa gestión de residuos posterior. Respecto a la tecnología de membranas, la optimización de sus variables de separación permite una separación eficaz del ácido láctico. Pudiendo poco a poco competir con las grandes refinerías, y poder sustituirlas por biorrefinerías.

- **Disminución del consumo de energía:** El gasto energético de las grandes industrias en síntesis sintética de ácido láctico en refinerías es considerablemente elevado. Esto supone un efecto adicional sobre el medio ambiente. La investigación de la hidrólisis con agua subcrítica ha permitido determinar sus fantásticas propiedades, suponiendo un considerable ahorro energético en la producción de ácido láctico a partir del rastrojo de maíz.

Burgos, 5 de julio de 2024

Fdo.: .....

(1) Las memorias presentadas deberán contar con el Anexo de Sostenibilización Curricular. A tal efecto, **se incluirá tras el documento con el visto bueno de los tutores del trabajo.** (Reglamento interno de la Facultad de Ciencias para la gestión de la asignatura "Trabajo Fin de Grado" de la Facultad de Ciencias, aprobado en Junta de Facultad de 11 de febrero de 2022, modificado en Junta de Facultad el 7 de junio de 2023)

## Agradecimientos

Este Trabajo Fin de Grado ha sido realizado en el marco de los siguientes proyectos de investigación del grupo Biotecnología Industrial y Medioambiental (BIOIND) de la Universidad de Burgos:

**PID2022-136385OB-I00** - Nuevas estrategias para la producción de ácido láctico de segunda generación empleando tecnologías emergentes basadas en fluidos presurizados, financiado por la Agencia Estatal de Investigación.

**BU027P23** - Tecnologías sostenibles de fluidos presurizados para valorizar subproductos de la industria agroalimentaria ricos en proteínas: nuevas estrategias, escalado y análisis técnico-económico y medioambiental, financiado por la Junta de Castilla y León y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

**TED2021-129311B-I00** - Tecnologías verdes basadas en el empleo de fluidos presurizados para valorizar biomasa lignocelulósica mediante la producción de furfural, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

**PDC2022-133443-I00** - Diseño de un prototipo para la extracción de bioproductos con agua subcrítica, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación

<b>Abstract</b> .....	<b>2</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>2</b>
<b>2. Objectives</b> .....	<b>4</b>
<b>3. Materiales y métodos</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1. Materiales</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2. Producción de ácido láctico a partir de la biomasa</b> .....	<b>5</b>
3.2.1. Hidrólisis con agua subcrítica (sCW).....	5
3.2.2. Hidrólisis con reactor de microondas (MW).....	5
3.2.3. Tratamiento y caracterización del sólido remanente .....	6
<b>3.3. Proceso de separación por membranas</b> .....	<b>6</b>
3.3.1. Módulo y membranas de nanofiltración (NF) .....	6
3.3.2. Caracterización de la bomba .....	6
3.3.3. Caracterización de las membranas con agua y ácido láctico.....	7
3.3.4. Efecto del pH en la separación por nanofiltración .....	7
3.3.5. Efecto de la concentración en la separación por nanofiltración .....	7
3.3.6. Efecto de otros ácidos en la separación por nanofiltración .....	7
3.3.7. Efecto de la reducción de volumen de alimentación (VRF).....	8
<b>3.4. Métodos analíticos</b> .....	<b>8</b>
3.4.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución .....	8
3.4.2. Medición de pH.....	8
3.4.3. Medición de potencial zeta ( $\xi$ ).....	8
<b>3.5. Cálculos</b> .....	<b>9</b>
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>10</b>
<b>4.1. Producción y determinación de ácido láctico</b> .....	<b>10</b>
4.1.1. Hidrólisis con agua subcrítica (sCW) y microondas (MW) .....	10
4.1.2. Análisis de sólidos .....	11
<b>4.2. Estudio de la optimización de los factores en la separación por nanofiltración</b> 13	
4.2.1. Efecto del pH en la separación por nanofiltración .....	13
4.2.2. Efecto de la concentración en la separación por nanofiltración .....	15
4.2.3. Efecto de la adición de otro ácido en la separación por nanofiltración.....	16
4.2.4. Ensayo de separación de ácido láctico y ácido acético a VRF=2.....	17
<b>4.3. Resultados análisis potencial zeta (<math>\xi</math>)</b> .....	<b>19</b>
<b>5. Conclusión</b> .....	<b>20</b>
<b>6. Bibliografía</b> .....	<b>20</b>

## Abstract

El objetivo de este estudio es la obtención y caracterización de extractos ricos en ácido láctico a partir de rastrojos de maíz mediante el uso de tecnologías limpias, con el propósito de contribuir a un futuro más sostenible. Además, se estudió el proceso de separación de ácido láctico en disoluciones sintéticas mediante membranas cerámicas de nanofiltración.

En la primera parte del estudio, se generó ácido láctico a partir de biomasa lignocelulósica de 2<sup>a</sup> generación procedente de cultivos de maíz mediante diferentes procesos de hidrólisis. Con el fin de maximizar la producción de ácido láctico, se escogió como catalizador de la reacción iterbio (Yb). La reacción de hidrólisis de biomasa se llevó a cabo mediante dos métodos diferentes: hidrólisis de agua subcrítica (sCW) e hidrólisis en reactor de microondas (MW). Se comparó la producción de ácido láctico a partir de diferentes porcentajes de biomasa (5 %, 8 %, 10 %), en dos procesos que son notablemente diferentes. De este modo, se determinó que el proceso con mejores resultados de generación de ácido láctico fue la hidrólisis en agua subcrítica de maíz al 5 %, con un rendimiento del 19 % y una concentración de 7,7 g/L en 200 mL de caldo hidrolizado. La hidrólisis MW también arrojó resultados prometedores, pero con bajos volúmenes de producción.

En la segunda parte del estudio se caracterizó la bomba Cat Pump 3CP *Plunger Pump Model: 3CP1241*, y las membranas cerámicas de INOPOR de composición  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durante el proceso de separación por nanofiltración del ácido láctico, se estudiaron diferentes factores que influyen en el proceso de separación. Se evaluó el efecto del pH de la disolución, la concentración de ácido láctico en la alimentación, o la adición de otros ácidos en el proceso de separación por membranas. Los resultados mostraron que la disminución del tamaño de poro de las membranas fomentaba que el ácido láctico permaneciera en el flujo de retenido. Al mantener las condiciones de trabajo de pH 6 y concentración 8 g/L mejoran notablemente los resultados de separación del ácido láctico por nanofiltración. Para poder estudiar el efecto que tienen estas condiciones de experimentación con mayor profundidad, se preparó un ensayo de separación por nanofiltración a  $\text{VRF}=2$ . Durante este ensayo de mayor tiempo de duración se pudo estudiar la tendencia de la concentración de permeado bajo estas condiciones, y otros valores como el factor de retención ( $R_i$ ) o el factor de concentración ( $C_i$ ).

## 1. Introducción

En la actualidad, una considerable proporción de los residuos o subproductos agrícolas carecen de una utilidad práctica, siendo eliminados e impactando negativamente a la sostenibilidad ambiental a nivel global. La búsqueda de nuevas aplicaciones para subproductos agrícolas es uno de los puntos de estudio más demandados en la industria, con el objetivo de lograr una economía circular con bioprocesos sostenibles [1].

El maíz (*Zea mays*) es el cultivo con mayor producción a nivel mundial, por encima del trigo, arroz o soja. Según la Organización Mundial para la Alimentación y Agricultura (FAO) y el departamento de agricultura de Estados Unidos (USDA), cada año se producen alrededor de 1100 millones de toneladas anuales [1], representando alrededor del 40 % de la producción mundial de cereales, y contribuyendo alrededor del 20 % a la alimentación humana [2].

Por otro lado, las partes no comestibles de la planta de maíz (hojas, tallos y raquis de la mazorca), constituyen una parte importante de la masa del cultivo, siendo la cantidad de residuos agrícolas generados anualmente de aproximadamente 1200 millones de toneladas. Estos residuos son la materia prima más barata para la producción de ácido láctico. La

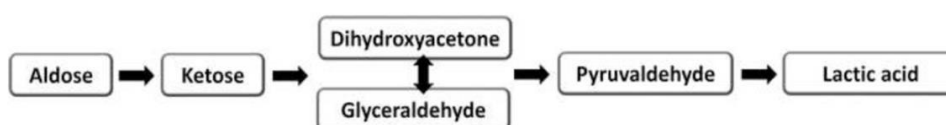
biomasa lignocelulósica está compuesta por aproximadamente un 38 % de celulosa, un 21 % de hemicelulosa, y un 30 % de lignina. Debido al alto contenido en glucosa y xilosa de estas estructuras, esta composición convierte al rastrojo de maíz en una nueva estrategia de generación de ácido láctico.

El ácido láctico es un compuesto químico clave en diferentes procesos bioquímicos e industriales. Se trata de un ácido carboxílico con un grupo hidroxilo adyacente al grupo carboxílico. La fórmula empírica del ácido láctico es  $C_3H_6O_3$  y la fórmula molecular  $H_3C-CH(OH)-COOH$  [3]. El ácido láctico presenta numerosas aplicaciones interesantes en industria o en investigación, fomentando la economía circular y sostenibilidad. Cabe destacar su uso como copolímero en la síntesis de bioplásticos, como conservante alimentario, como aditivo en biocombustibles de 2ª generación, como agente antioxidante en farmacia, su uso como forraje, y cosmética, y como reactivo de química base. Recientemente se están investigando nuevos usos del ácido láctico en tecnologías verdes y en la reducción de la huella de  $CO_2$ , contribuyendo a disminuir la dependencia a los combustibles fósiles, y disminuir la producción de ácido láctico sintético.

En la actualidad, este ácido es sintetizado principalmente en grandes plantas químicas por vía de fermentación bacteriana, participando hongos como *Rhizopus oryzae*. Llegando a producir mediante este método aproximadamente el 90% de ácido láctico a nivel global. Durante este proceso se generan algunos subproductos como sales de amonio o metanol, y se consume reactivos como ácido sulfúrico o cianuro de hidrógeno. Pero debido a su alto coste económico de producción y efectos adversos sobre la salud humana de los subproductos, se estudian vías alternativas de producción de este ácido [4].

Como alternativas a la producción tradicional de ácido láctico, se escogieron la hidrólisis en agua subcrítica (sCW) y microondas (MW). El agua subcrítica es considerada un disolvente verde con naturaleza similar a los disolventes orgánicos. Sus propiedades dependen esencialmente de la temperatura y presión, cambiando su constante dieléctrica o densidad. Este disolvente bajo condiciones presurizadas se encuentra en estado líquido a temperaturas entre los 100 °C, temperatura de ebullición, y los 374 °C, temperatura crítica del agua. El agua subcrítica promueve la ruptura de enlaces de hidrógeno intermoleculares, provocando un aumento de concentración de protones  $H^+$  e iones hidroxilo  $OH^-$ . Lo que conlleva una mejora en la hidrólisis de rastrojo de maíz. Al encontrarse la biomasa lignocelulósica bajo estas condiciones, se hidrolizan las fracciones de celulosa y hemicelulosa. De esta forma se liberan pentosas y hexosas, a partir de las cuales se produce el ácido láctico y otras moléculas como: ácido fórmico, ácido acético, HMF, o furfural entre otros. En estudios anteriores, se observó que el Iterbio (Yb) como catalizador mejora los rendimientos de producción de ácido láctico en agua subcrítica. Se comparó su efecto con otros catalizadores como Cerio (Ce) o Erblio (Er), demostrando el mejor rendimiento del Iterbio [5].

La ruta catalítica investigada para la producción de ácido láctico, representada en la *Figura 1*, se inicia con las aldosas presentes en la biomasa lignocelulósica del rastrojo de maíz. Estas aldosas se transforman en cetosas, como la fructosa, para luego convertirse en gliceraldehído. Durante este proceso, uno de los grupos hidroxilo característicos de las cetosas se oxida a un grupo aldehído. Con el aumento de la temperatura y la presión, el segundo grupo aldehído del gliceraldehído se transforma en una cetona, dando lugar al piruvaldehído. Finalmente, este piruvaldehído se convierte en ácido láctico [6].



**Figura 1.** Ruta catalítica de la aldosa de los rastrojos de maíz a ácido láctico [5].



La estrategia de separación de ácido láctico se basa en la separación por membranas cerámicas de nanofiltración [7]. Las membranas de nanofiltración se caracterizan por su composición inorgánica ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tamaño de poro aproximado de 1 nm, y diámetro aproximado de 10 nm. Las cargas de las moléculas y la carga superficial de las membranas cerámicas, lo hace un método práctico para la separación del ácido. A lo largo de este estudio, se estudiarán los diferentes parámetros (caudal de alimentación de la bomba, corte molecular de la membrana, influencia del pH y la concentración en la separación o la adición de otros ácidos), con el fin de optimizar la separación de ácido láctico de mezclas sintéticas [8].

## 2. Objectives

This study is part of the research line of the Industrial and Environmental Biotechnology (BIOIND) group of the Department of Chemical Engineering of the University of Burgos. The project carried out is entitled: "New strategies for the production of second-generation lactic acid using emerging technologies based on pressurized fluids".

The established objectives of the study are:

- To evaluate the use of different green technologies (sCW and MW) to obtain extracts rich in lactic acid from corn stover.
- To study the effect of the operating variables on the kinetics of biomass hydrolysis, at high pressures and temperatures, by means of subcritical water (sCW) and microwaves (MW), using ytterbium catalyst.
- To study the effect of operating variables on the separation of lactic acid in synthetic solutions by means of nanofiltration with ceramic membranes.

## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Materiales

La materia prima elegida para llevar a cabo esta experiencia fue biomasa lignocelulósica proveniente de los residuos de cultivo de maíz, proporcionada por un productor de la región (Palencia, España). Esta biomasa está compuesta por tallos y hojas de la planta, recogidos después de terminar la cosecha. Los tallos y hojas de maíz se extendieron y se dejaron secar a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 días. A continuación, se procedió a su molienda (molino Retsch SM100), alcanzando un tamaño de partícula menor de 1 mm. La materia prima homogeneizada se almacenó en bolsas selladas a una temperatura de 4 °C.

Los productos químicos utilizados durante el proceso son: el *iterbio* ( $\text{Yb}^{\text{III}}$ , 99,9 %) fue suministrado por Thermo Fisher Scientific (Massachusetts, EE.UU); el *L(+)-ácido láctico* (50 % 4,4 M) fue suministrado por Fluka Biochemika (Darmstadt, Alemania); el *ácido acético* (99,8 %) fue suministrado por VWR Chemicals (Pennsylvania, EE.UU); el *ácido fórmico* (98 %) fue suministrado por Panreac AppliChem (Barcelona, España); las perlas de *hidróxido de sodio* ( $\text{NaOH}$ , 1-2 mm, 98%) fue suministrado por Labkem (Barcelona, España); y *ácido sulfúrico* de la fase móvil del HPLC ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96 %) fue suministrado por Suprapur (Darmstadt, Alemania).

Las membranas cerámicas de nanofiltración fueron suministradas por la casa comercial Inopor (Scheßlitz, Alemania). Estas membranas están compuestas por una mezcla inorgánica inerte de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  (Tabla 1).

**Tabla 1.** Tamaño de poro y corte molecular de las membranas de óxido de titanio.

Composición de la membrana	Diámetro externo/interno (mm)	Área de membrana específica ( $m^2/m$ )	Tamaño de poro (nm)	Corte molecular (Da)
$TiO_2$	10 / 7	0.022	1,0 0,9 No definido	750 450 200

### 3.2. Producción de ácido láctico a partir de la biomasa

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de la producción de ácido láctico a partir de biomasa lignocelulósica de maíz junto al catalizador de Yb. La metodología empleada para alcanzar las condiciones de reacción ha sido: hidrólisis con agua subcrítica e hidrólisis con microondas.

#### 3.2.1. Hidrólisis con agua subcrítica (sCW)

El proceso de hidrólisis de agua subcrítica se llevó a cabo en un reactor diseñado y montado por el grupo de investigación BIOIND. El reactor está compuesto por un recipiente de acero inoxidable SS-316 de 0.5 L de capacidad y una tapa de acero inoxidable, capaz de operar hasta 300 °C y 100 bar. Una camisa cerámica calefactora se ajusta alrededor del reactor, para poder alcanzar las condiciones de operación (la resistencia de la camisa calefactora es de 2000 W), controlada mediante un potenciómetro. El equipo consta de un circuito de muestreo sifonado y de un circuito de gas presurizado ( $N_2$  y  $CO_2$ ) para aumentar la presión del circuito.

La reacción de hidrólisis en agua subcrítica de los restos de maíz biomasa se realizó utilizando gas  $N_2$  para la presurización. Se añadieron diferentes porcentajes (p/v) de residuo de maíz (5 %, 8 %, 10 %) en 200 mL de agua, junto a 0,93 % de iterbio (Yb). Durante aproximadamente una hora se calentó el sistema hasta alcanzar los 260 °C. Después de alcanzar la temperatura, se mantuvo la misma durante 15 minutos, siendo esta la fase isoterma de la reacción. Después de la fase isoterma, se procedió al enfriamiento del reactor durante aproximadamente tres horas, alcanzando los 90 °C.

#### 3.2.2 Hidrólisis con reactor de microondas (MW)

Se realizaron diferentes tratamientos mediante el microondas flexiWAVE (Milestone Srl, Italy), utilizando reactores SK-15S de alta presión, compuestos de PTFE. Estos reactores constan de una sonda de temperatura interna, la cual permite hacer un seguimiento de las cinéticas de la reacción. Las condiciones máximas de operación son de 300 °C de temperatura y 100 bar de presión.

De la misma forma que en la hidrólisis de agua subcrítica, se prepararon disoluciones de diferente porcentaje de biomasa (p/v) (5 %, 8 %, 10 %), en 30 mL de agua destilada junto a 0,93 % Yb. A una potencia de 1200 W, se calienta el reactor durante 10 minutos a 260 °C. Después de alcanzar la temperatura, se mantiene la misma durante 5 minutos, siendo esta la fase isoterma de la reacción. Y después de que acabe la fase isoterma, se produce la fase de enfriamiento del reactor durante 30-40 minutos alcanzando los 90 °C.

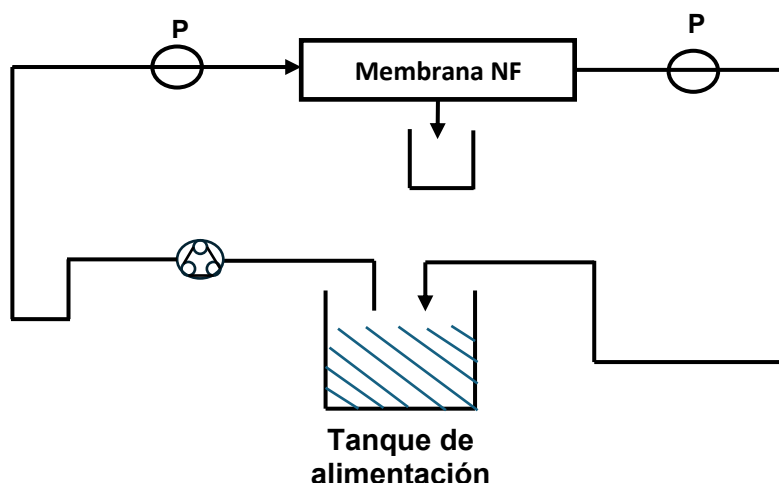
### 3.2.3. Tratamiento y caracterización del sólido remanente

El producto final de cada hidrólisis estaba compuesto por un caldo hidrolizado y un sólido remanente. A partir de este sólido, se puede determinar el porcentaje de celulosa y hemicelulosa que no ha reaccionado y podría otorgar mayor cantidad de ácido láctico, y el porcentaje de lignina soluble e insoluble presente en el sólido. Para ello, se filtró y lavó el sólido, y posteriormente se secó para llevar a cabo la caracterización [9].

## 3.3. Proceso de separación por membranas

### 3.3.1. Módulo y membranas de nanofiltración (NF)

Este equipo está compuesto por un *motor trifásico de aluminio UM2A 90S1-4* (1.1 kW; 50 Hz; 400 V) y una bomba Cat Pump 3CP Plunger Pump Model: 3CP1241 (Presión max: 137 bar (2000 psi); RPM: 1725). La entrada de la bomba está conectada mediante tubos de silicona a un tanque de alimentación, como ha sido representado en la *Figura 2*. La salida de la membrana estaba conectada mediante tubos de acero inoxidable, capaces de soportar las altas presiones, a el tanque de alimentación, recirculando de forma completa la disolución.



*Figura 2.* Motor UM y bomba Cat Pump del equipo de separación por nanofiltración

En ambos puntos, tanto en la entrada como en la salida de la bomba, se encuentran instalados manómetros. Estos dispositivos permiten medir la presión transmembrana en la membrana, proporcionando datos precisos sobre la presión en ambos lados del sistema. Este sistema permite estudiar la separación de ácido láctico mediante membranas de nanofiltración [10].

### 3.3.2. Caracterización de la bomba

El motor utilizado puede operar desde una frecuencia mínima de 5 Hz, hasta una frecuencia máxima de 50 Hz. Con el objeto de caracterizar el flujo de permeado en los diferentes caudales de la bomba, se preparó un calibrado de la misma. Se preparó una disolución de agua destilada termostata a 25 °C. Se instaló una balanza analítica para recoger el flujo de permeado, mientras simultáneamente se cronometran los tiempos de recogida. De esta forma, con la masa recogida con el tiempo, se puede obtener el flujo de permeado correspondiente. Este estudio permite relacionar los diferentes caudales de la bomba a un flujo determinado durante el proceso de separación.

### **3.3.3. Caracterización de las membranas con agua y ácido láctico**

Tras la caracterización la bomba, se escogieron tres membranas cerámicas de tipo tubular de la casa comercial alemana INOPOR, especializada en la fabricación de membranas cerámicas. Las membranas poseen un corte molecular de 200 Da, 450 Da, y 750 Da, y un tamaño de poro menor de 1 nm. Estas membranas se caracterizan por su baja tendencia al ensuciamiento gracias a su composición inorgánica inerte ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El punto isoeléctrico (pI) de las membranas de óxido de titanio se encuentra en el rango de pH de 4 a 6 [11]. Esto implica que, si el pH de la disolución de trabajo se encuentra por debajo del pI la carga superficial de la membrana será positiva. Mientras que si se encuentra por encima del pI la carga superficial de la membrana será negativa.

La caracterización de las membranas se realizó en orden descendente en función del tamaño de poro más grande. Se preparó una disolución de ácido láctico de concentración 8 g/L (la concentración que se ha obtenido en la reacción de hidrólisis en el reactor de agua subcrítica). La experiencia consiste en recoger en un vaso de precipitado, previamente tarado en una balanza analítica, el flujo de permeado del sistema. Durante 15 minutos se mantiene estable una presión transmembrana, para poder recoger en dos viales las muestras del flujo de permeado y el flujo de retenido y estudiar su composición. Se repitió el procedimiento para cuatro presiones transmembrana diferentes de flujo de retenido (1 L/min, 1,6 L/min y 2 L/min). De esta forma se logra comparar los pesos a diferentes tiempos en cada presión transmembrana, y así lograr estudiar el efecto de separación del ácido láctico en el flujo de permeado y retenido [12].

### **3.3.4. Efecto del pH en la separación por nanofiltración**

Para poder estudiar el efecto del pH en la separación por nanofiltración, se preparó una disolución de NaOH 0,1 M para poder neutralizar la disolución, formando lactatos al basificar la disolución. Partiendo de una disolución de pH 2 se va añadiendo la disolución básica para intentar alcanzar el pH 4, y más tarde el pH 6. Con la ayuda de un pH-metro (Crison GLP 22) midiendo en continuo y en agitación, se logra alcanzar el pH deseado y saber cuánto volumen de NaOH 0,1M es necesario. Se repitió las experiencias anteriores para los pH 4 y pH 6. Se introdujo la disolución en el sistema y se realizó la separación por nanofiltración. Se recogieron en viales el flujo de permeado y el flujo de retenido, para medir su concentración de ácido láctico y comprobar si el cambio de pH se traduce en una mejora de la separación.

### **3.3.5. Efecto de la concentración en la separación por nanofiltración**

El efecto de la concentración es una variable experimental determinante en la separación por nanofiltración. Se estudió la separación de ácido láctico en tres disoluciones de diferente concentración: 4 g/L, 8 g/L y 13 g/L, encontrándose las tres disoluciones a pH 6.

### **3.3.6. Efecto de otros ácidos en la separación por nanofiltración**

Se estudió el efecto de separación del ácido láctico al añadir un segundo compuesto: ácido acético o ácido fórmico [13]. En primer lugar, se preparó una disolución de 4 litros que consta de ácido láctico (8 g/L), y ácido acético (4 g/L). En segundo lugar, se preparó una disolución de 4 litros compuesta por ácido láctico (8 g/L) y ácido fórmico (2 g/L). Siendo el pKa del ácido láctico 3,86, del ácido acético 3,75 y ácido fórmico 4,76, aproximadamente.

### **3.3.7. Efecto de la reducción de volumen de alimentación (VRF)**

Otro parámetro importante que estudiar en la separación de un compuesto mediante tecnología de membranas es el factor de reducción de volumen *VRF*. El *VRF (Volume Reduction Factor)* permite estudiar la retirada continua de flujo de permeado en el funcionamiento de membranas durante un mayor periodo de tiempo.

Para este ensayo en particular, se preparó un tanque de alimentación de 10 L de disolución con ácido láctico a 9 g/L y ácido acético a 3,5 g/L. Para el control de la temperatura durante el experimento, se instaló un intercambiador de calor en la salida de retenido manteniendo una temperatura constante de 20 °C. El objetivo de este ensayo es alcanzar un *VRF* aproximadamente de 2. Por lo que se tuvo que recoger aproximadamente 7 L de permeado, partiendo de los 10 L en el tanque de alimentación. Al escoger como condiciones de operación un caudal de alimentación de 2 L/min a 27-26 bar de presión transmembrana, los 7 L de permeado se tardaron en recoger aproximadamente 5 horas.

### **3.4. Métodos analíticos**

De forma simultánea al estudio de los efectos de la separación por membranas, se midió la concentración y pH de los permeados y retenidos a diferentes presiones transmembrana. Gracias a estos datos se pudo ir comprobando el contenido de ácido tanto en el permeado como retenido en diferentes puntos de las experiencias, y estudiar la efectividad de la separación.

#### **3.4.1. Cromatografía de líquidos de alta resolución**

Para cuantificar la composición del caldo hidrolizado de la hidrólisis y el ácido láctico separado por NF, se empleó un equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) Agilent 1260 Infinity II, con un detector de índice de refracción (RID) y un detector de longitud de onda variable (VWD). La columna utilizada fue Aminex-HPX-87H (40 °C). Como fase móvil, se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M en agua milliQ. De forma previa a los análisis, se inyectaron los compuestos puros para su identificación en función del tiempo de retención. Simultáneamente, se construyeron las curvas de calibrado que relacionan las áreas de pico integradas en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) con las concentraciones conocidas.

#### **3.4.2. Medición de pH**

Con el objetivo de medir el pH de los diferentes permeados y retenidos de las separaciones, y a la hora de basificar las disoluciones de ácido láctico se utilizó un pH-metro (Crison GLP 22). Para poder calibrar el equipo, se utilizaron diferentes patrones de pH 4, pH 7 y pH 9.

#### **3.4.3. Mediación de potencial zeta ( $\xi$ )**

El potencial zeta ( $\xi$ ) es una técnica analítica que mide la magnitud de atracción electrostática. Por lo que se puede medir la carga de cada disolución medida, y relacionarlo con la separación de las partículas cargadas de ion lactato durante el proceso de nanofiltración.

El equipo utilizado fue Zetasizer Nano ZS (Malvern). Este equipo se basa en el funcionamiento de una de celda de electroforesis, la cual aplica un campo eléctrico sobre las moléculas de la disolución y causa un movimiento de estas. La velocidad del movimiento de las partículas permite cuantificar el potencial  $\xi$ . Las muestras se diluyeron 1:10 con agua destilada y para cada muestra se realizaron 3 réplicas a una temperatura de 25 °C [14].

### 3.5. Cálculos

Los cálculos relacionados con el proceso de hidrólisis de los rastrojos de maíz se centran en el rendimiento de producción de ácido láctico en sCW y MW. Para poder calcular el rendimiento, se relaciona la concentración en g/L obtenida en el HPLC y los pesos moleculares teóricos de los monosacáridos, multiplicando por el número de carbonos de cada molécula.

$$R_{\text{to prod láctico}} (\%) = \frac{\left(3 \cdot \frac{[\text{Ácido láctico}]}{P_M \text{ Ácido láctico}}\right)}{\left(5 \cdot \left(\frac{[\text{Xilosa}] + [\text{Arabinosa}]}{P_M \text{ Pentosa}}\right)\right) + \left(6 \cdot \left(\frac{[\text{Glucosa}]}{P_M \text{ Glucosa}}\right)\right)} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Para poder comprender de forma más profunda el efecto de la separación por nanofiltración, es necesario determinar algunos parámetros de separación. El flujo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) viene dado por la (Ec.2).

$$J = \frac{1}{A_{\text{membrana}}} \cdot \frac{V_{\text{permeado}}}{t} \quad (\text{Ec. 2})$$

Conociendo el valor de la concentración del permeado y del retenido, se puede calcular el factor de retención  $R_i$  (%). El valor de este porcentaje proporciona una idea de la eficacia de la membrana al retener el ácido láctico. En función de si el porcentaje se acerca más a 0 % o a 100 %, se retendrá menos o más ácido láctico en el flujo del retenido.

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}}\right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

El factor de concentración CF, relaciona la concentración del soluto que permanece en el flujo de rechazo  $C_R$  y la concentración de este soluto en la fuente de alimentación  $C_F$ . De forma complementaria al  $R_i$  (%), este factor puede proporcionar información del aumento de concentración de ácido láctico en el retenido a medida que transcurre el tiempo de separación.

$$CF = \frac{C_R}{C_F} \quad (\text{Ec. 4})$$

A la hora de calcular el rendimiento del proceso global, se puede calcular con  $Y_i$  (%) al relacionar la masa del ácido láctico en el producto respecto a la que hay en la alimentación.

$$Y_i (\%) = \frac{\text{masa en el retenido}}{\text{masa en la alimentación}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

A medida que el volumen del tanque de alimentación disminuye durante la experiencia, la separación de ácido láctico varía al concentrarse más. Este factor es conocido como VRF.

$$VRF = \frac{V_F}{V_R} \quad (\text{Ec. 6})$$

Siendo  $V_R$  el volumen de retenido y  $V_F$  el volumen de alimentación del tanque, se puede calcular el factor VRF (Volume Reduction Factor). Para calcular el volumen de rechazo de retenido fue obtenido mediante la diferencia  $V_R = V_F - V_P$ .

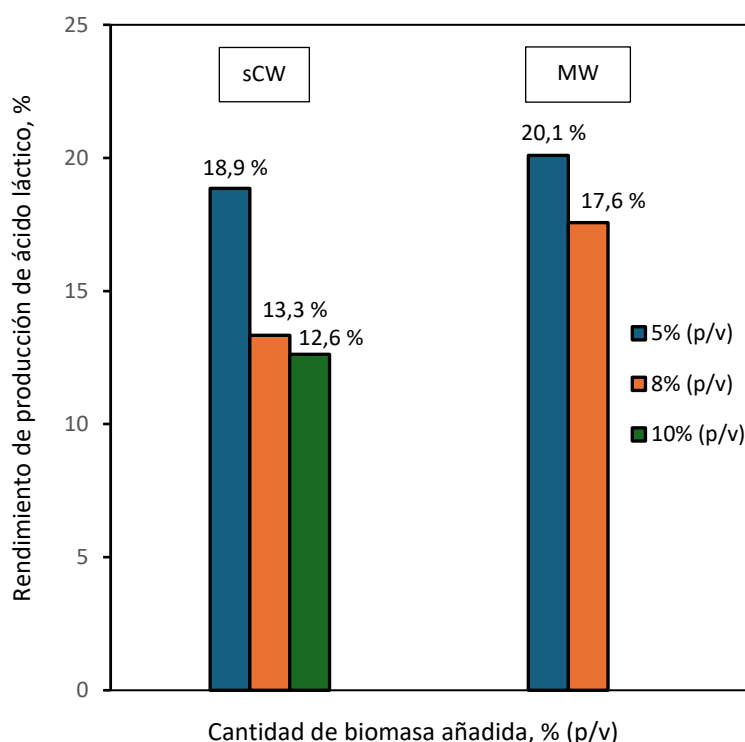
## 4. Resultados y discusión

En este apartado se presentarán y explicarán los resultados de las dos secciones de este estudio. En primer lugar, los resultados obtenidos en la hidrólisis de los rastrojos de maíz junto al catalizador de iterbio, recopilando las concentraciones de los componentes mayoritarios obtenidas y los rendimientos de producción. En segundo lugar, se recopilaron los datos relacionados con el estudio de separación de ácido láctico mediante membranas de nanofiltración, recogiendo datos de caudal de permeado, el efecto de la concentración del caudal del retenido y el rendimiento del proceso.

### 4.1. Producción y determinación de ácido láctico

#### 4.1.1. Hidrólisis con agua subcrítica (sCW) y microondas (MW)

A partir de los datos de la *Figura 3*, se puede comparar los diferentes rendimientos de producción de ácido láctico obtenidos durante las experiencias.



**Figura 3.** Variación de los rendimientos de producción de ácido láctico en función del porcentaje (p/v) de biomasa, en función del tipo de proceso de hidrólisis (sCW / MW) a 180 °C.

A medida se aumenta el porcentaje de biomasa lignocelulósica, el espesor y densidad de la suspensión acuosa de biomasa aumenta significativamente, lo que dificulta su agitación durante el proceso e impide que la reacción se complete de forma eficiente, lo que hace bajar el rendimiento. Los mejores resultados de rendimiento se obtuvieron al tratar la biomasa al 5 % (p/v), con valores de rendimiento en torno al 19-20 %.

En la *Tabla 2*, se muestran las concentraciones de los productos principales del caldo hidrolizado de biomasa lignocelulósica de sCW y MW al 5 %, que fue el % (p/v) que ofreció mejor rendimiento. Como se puede observar son concentraciones similares en ambos tipos de hidrólisis, siendo ligeramente superiores las producidas por hidrólisis de MW.

**Tabla 2.** Composición del caldo hidrolizado por sCW y MW de rastrojo de maíz al 5 % (p/v)

<b>Compuesto</b>	<b>sCW</b>	<b>MW</b>
Ácido láctico, g/L	7,67	8,16
Levogluosano, g/L	1,00	1,50
Ácido fórmico, g/L	2,10	3,64
Ácido acético, g/L	3,39	3,71
HMF, g/L	0,00	0,02
Glucosa, g/L	0,65	0,63

Las ventajas de la hidrólisis de sCW incluyen un rendimiento y concentración de ácido láctico notablemente alto, así como un mayor volumen de caldo hidrolizado para ser llevado a la separación con membranas. Sin embargo, este procedimiento presenta la desventaja de requerir largos tiempos de reacción, con 1 hora y 30 minutos de reacción, y hasta 3 horas hasta terminar el enfriamiento y poder manipular el producto final.

Por otro lado, la hidrólisis de MW presenta las ventajas de tiempos de reacción reducidos y rendimientos ligeramente mejores respecto a sCW, al concluir la reacción en 15 minutos, obteniendo rendimientos del 20 %. De forma paralela se produce un aumento de concentración de los productos secundarios no deseados. El bajo volumen de suspensión acuosa preparada y la limitada cantidad de biomasa lignocelulósica añadida la hace poco rentable para el proceso de separación con membranas.

Con estos resultados obtenidos, se puede concluir que el proceso óptimo para la producción de ácido láctico a partir de biomasa lignocelulósica e iterbio es la hidrólisis de sCW al 5 % (p/v).

#### **4.1.2. Análisis de sólidos**

A partir de los datos obtenidos en la *Tabla 3*, se pudo determinar que la celulosa y hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica se agotó durante la hidrólisis de sCW. Esto puede concluir la idea de que se obtuvieron los máximos niveles de ácido láctico producidos en estas condiciones.

**Tabla 3.** Resultados del análisis del sólido de la hidrólisis de sCW al 5 % de rastrojos de maíz

<b>Compuesto</b>	<b>Contenido inicial</b>	<b>Contenido final tras sCW</b>
Xilanos, %	25,0	0,1
Arabinanos, %	4,1	0,1
Glucanos, %	39,0	0,0
Lignina soluble, %	1,7	1,7
Lignina insoluble, %	18,0	82,5
Cenizas, %	2,7	3,9

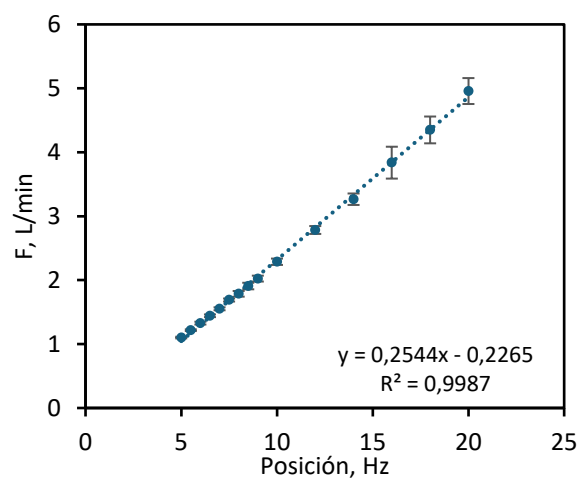
#### **4.2. Caracterización de la bomba y de las membranas de trabajo**

Con los datos recogidos se construyó una recta de calibrado, permitiendo determinar la ecuación de esta. La ecuación del calibrado es una forma de relacionar a los diferentes hercios con un flujo determinado.



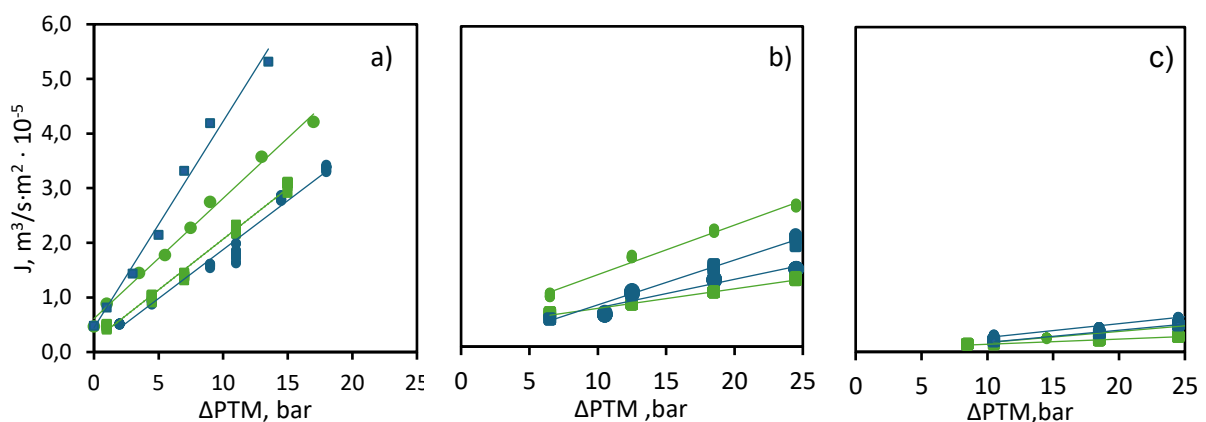
Para llevar a cabo esta parte de la experiencia, se decidió estudiar la separación de cada una de las membranas. En primer lugar, se estudió con agua destilada y posteriormente con una disolución sintética de ácido láctico. Se preparó una disolución de 8 g/L, que corresponde con la concentración producida en la hidrólisis de sCW al 5 % (p/v) de rastrojo de maíz de la *Tabla 2*. Al realizar la separación de NF únicamente con agua, se pudo estudiar el caudal del permeado a cada presión transmembrana y se realiza una separación estable durante los 15 minutos. Por otra parte, al realizarla con la disolución de ácido láctico, se estudió la concentración resultante tanto en el permeado como en el retenido posterior de la NF durante 15 minutos.

En la *Figura 4*, se pudo determinar a partir de la calibración del equipo, que el aumento de los caudales de la bomba se relaciona con flujos con un mayor error de medida. Por lo tanto, se eligieron los flujos de retenido 1 L/min, 1,6 L/min y 2 L/min como las idóneas para seguir el estudio.



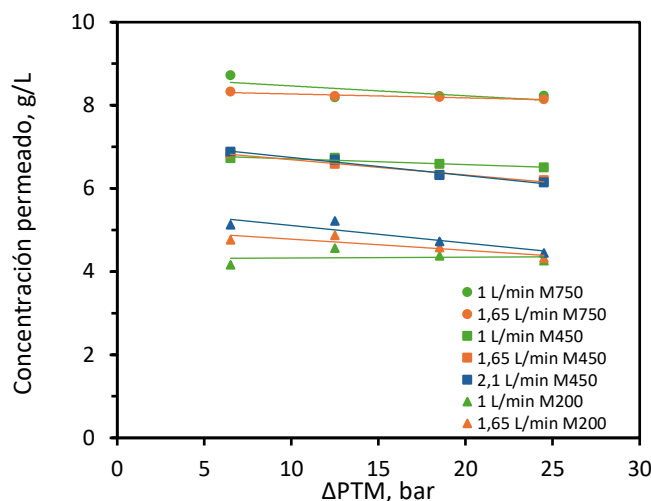
**Figura 4.** Recta de calibrado de la bomba realizada con el objetivo de determinar las posiciones de la bomba óptimas para la separación por NF.

Mediante la comparación en la *Figura 5* se pudo estudiar el efecto que tiene el aumento de presión transmembrana en las tres membranas escogidas: M750, M450 y M200. A partir de los resultados obtenidos se puede observar un notable descenso en el caudal del permeado de la membrana al disminuir el tamaño de esta.



**Figura 5.** Comparación de los flujos de permeado obtenidos a diferentes caudales, al caracterizar con H<sub>2</sub>O las membranas a) M750 b) M450 c) M200.

A partir de la *Figura 6*, se pueden contrastar los datos obtenidos en la figura anterior. Un tamaño de poro menor en la membrana supone una disminución en el caudal del permeado y de la concentración de ácido láctico en esta. Al haber menor concentración de ácido láctico en el caudal del permeado, la mayor parte del ácido láctico permanece en el caudal del retenido, por lo que se pudo determinar que la membrana de tamaño de poro 200 Da fue la que mejor separación ofreció, y fue elegida para continuar el estudio.



**Figura 6.** Comparación de la concentración de ácido láctico de cada permeado obtenidos en cada presión transmembrana de las membranas M1 (750 Da), M2 (450 Da) y M3 (200 Da).

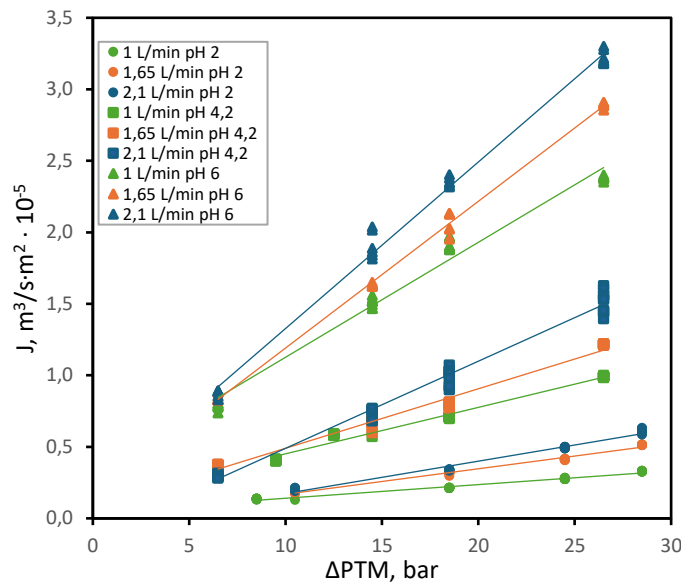
## 4.2. Estudio de la optimización de los factores en la separación por nanofiltración

En el proceso de nanofiltración interfieren, según como se ha estudiado, diferentes factores que pueden mejorar el rendimiento de la separación de ácido láctico. Por lo que la siguiente parte del estudio se centró en la optimización de los factores que principalmente afectan a la separación [15].

### 4.2.1. Efecto del pH en la separación por nanofiltración

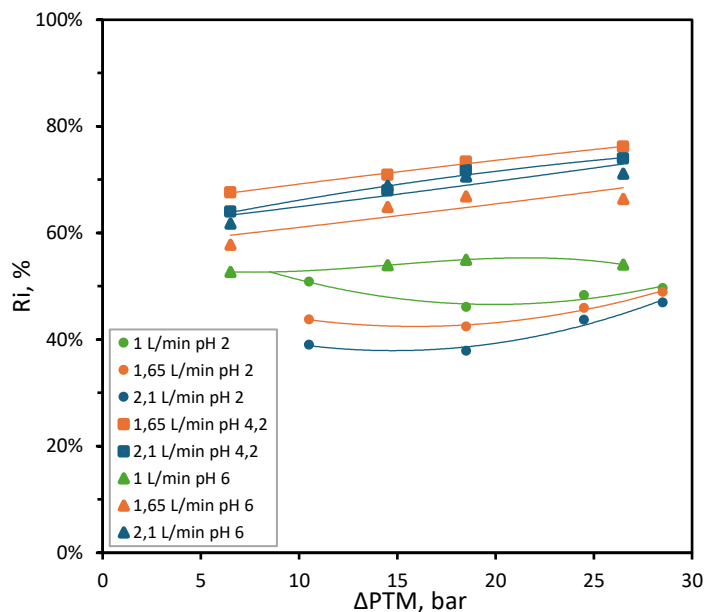
Para poder estudiar el efecto del pH en la separación de ácido láctico por NF, se escogieron tres pH diferentes para medir la separación en el retenido y permeado. Los pH elegidos fueron: 2, 4,2 y 6.

En primer lugar, se estudió la separación por nanofiltración a pH 4. Como se puede comprobar en la *Figura 7*, se produce cierta separación de ácido láctico. A medida que aumenta la presión transmembrana del sistema, la concentración del ácido láctico en el permeado disminuye y en el retenido aumenta, por lo que se observa la mejoría en la separación por nanofiltración a medida que aumenta la presión del sistema.



**Figura 7.** Gráfico de flujo de permeado en la separación de ácido láctico por NF a pH 2, pH 4,2 y pH 6 de trabajo.

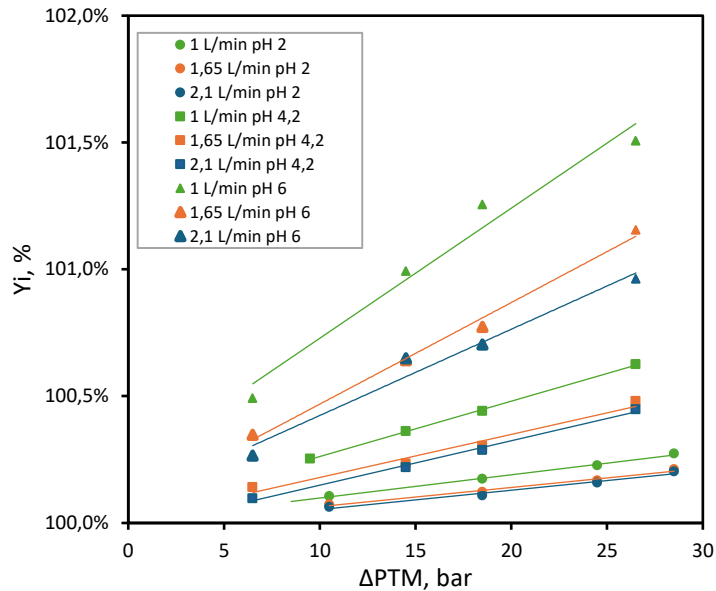
Al relacionar el factor de retención  $R_i$  (Ec. 2) con la presión transmembrana se puede relacionar el caudal y presión transmembrana con la retención de ácido láctico en el flujo de retenido. A partir de la *Figura 8*, se puede observar una relación entre el aumento de pH y la mayor retención de ácido láctico en el flujo de retenido.



**Figura 8.** Gráfico de factor de retención frente a la presión transmembrana en la separación de ácido láctico por NF.

Este fenómeno se puede explicar con la disociación del ácido láctico. Al aumentar el pH de 2 a 6 el ácido se disocia en ion lactato ( $\text{LOO}^-$ ). Las membranas cerámicas de NF tienden a volverse negativamente cargadas con el aumento de pH, generando una repulsión electrostática sobre los iones aniónicos lactato. Esta repulsión de los iones junto al tamaño del ion lactato hacen que aumente el factor de retenido  $R_i$  de la membrana. El inconveniente de basificar la disolución sintética es la formación de sales lactato de sodio, por lo que el producto separado no es ácido láctico. Como paso complementario, se puede reacidificar la disolución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, recuperando la forma protonada del ácido.

Se calculó el rendimiento  $Y_i$  (Ec. 4) para estudiar cómo afecta el caudal de alimentación y la presión la membrana. A medida que aumenta el pH de trabajo, el rendimiento de la membrana en la separación aumento significativamente como se puede observar en la *Figura 9*. Por lo que se pudo concluir que el pH de trabajo 6 es la condición idónea para separar el ácido láctico.

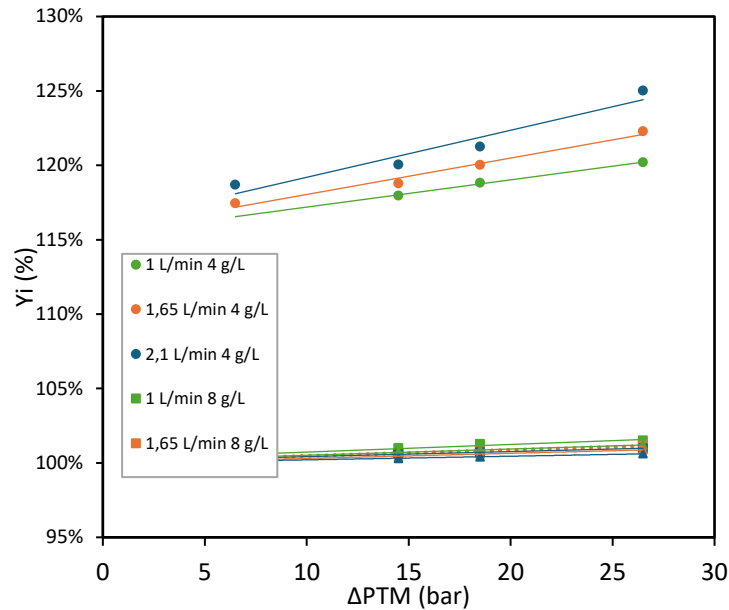


**Figura 9.** Gráfico de rendimiento de la membrana frente a la presión transmembrana en la separación de ácido láctico por NF.

#### 4.2.2. Efecto de la concentración en la separación por nanofiltración

Otro factor importante en la separación por NF es la concentración del analito a separar en la alimentación. En función de la concentración la separación puede empeorar debido a la saturación en la membrana.

El pH de la disolución de trabajo elegido fue 6, basificado con NaOH 0,1 M. Al estar por debajo del punto isoelectrico (pI), la capa superficial de la membrana se encuentra cargada positivamente. Un aumento de la concentración de ácido supone un aumento de los iones lactato (cargados negativamente), siendo atraídos por la carga superficial positiva de la membrana. A partir de los resultados obtenidos en la *Figura 10*, se puede determinar cómo afecta negativamente en el rendimiento de la membrana el aumento de la concentración del analito. Cuando la concentración de la disolución sintética es de 4 g/L, la carga negativa de los iones lactato es menor. Por lo que estos iones son menos atraídos por la carga superficial de la membrana, permaneciendo en el flujo de retenido y aumentando notablemente el rendimiento de la separación.

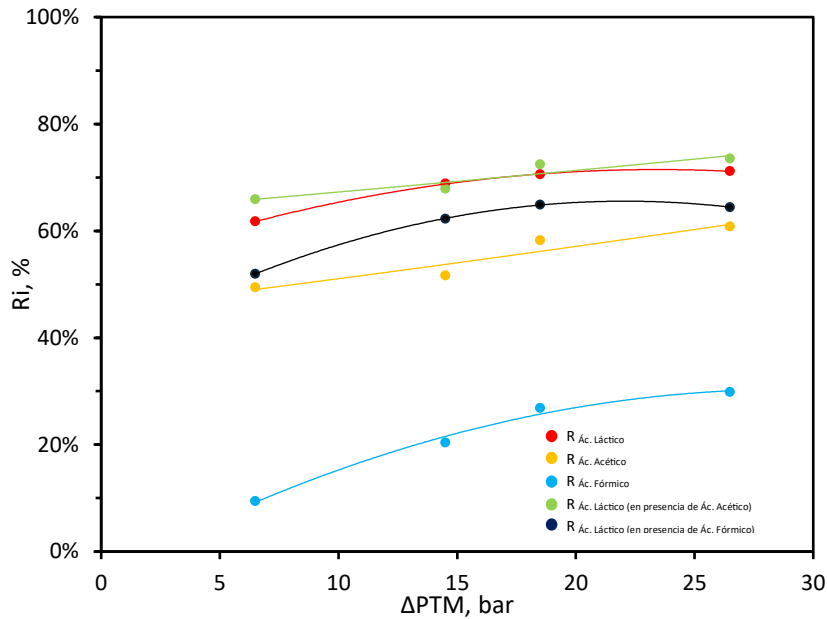


**Figura 10.** Comparación del rendimiento de separación por NF del ácido láctico, en disoluciones de diferentes concentraciones.

#### 4.2.3. Efecto de la adición de otro ácido en la separación por nanofiltración

El último efecto por estudiar sobre la separación es la adición de otros ácidos durante la separación de ácido láctico. Se escogieron los ácidos mayoritarios durante la hidrólisis de biomasa lignocelulósica: el ácido acético y el ácido fórmico. Para poder estudiar la separación se prepararon dos disoluciones diferentes. De esta forma se pudo mezclar cada ácido con ácido láctico de forma independiente. Las concentraciones de ácido fórmico y ácido acético se eligieron en función de la producida en el proceso de hidrólisis por sCW, por lo que la concentración de ácido láctico fue de 8 g/L, la de ácido acético fue de 3,4 g/L y la de ácido fórmico fue de 2 g/L aproximadamente. La disolución sintética se basificó con NaOH 0,1 M, para maximizar el proceso de separación.

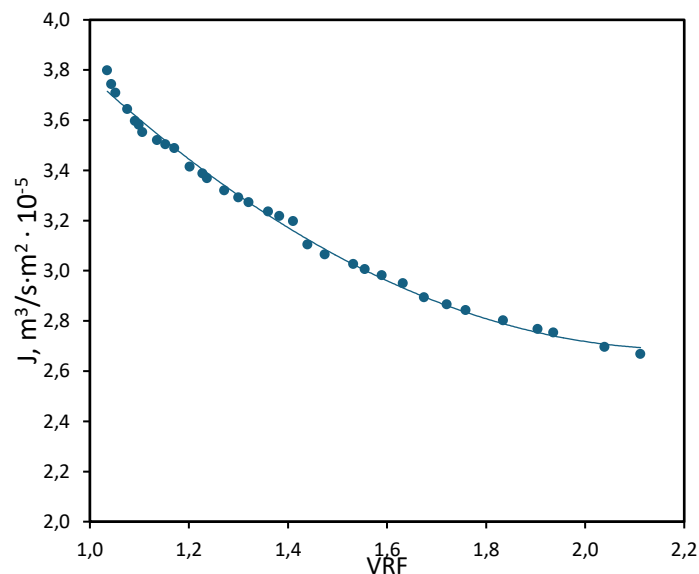
A partir de los resultados recogidos en la *Figura 11*, se puede comparar el factor de retención  $R_i$  del ácido láctico junto a la presencia de ácidos diferentes durante el proceso de separación. Como se puede observar, los factores de retención de ácido láctico junto a otros ácidos y el factor de retención de ácido láctico solo. La poca diferencia de factor de retención es debido a la diferencia de tamaño de partícula de los ácidos y el pKa de cada ácido. Al ser todos los ácidos de un tamaño similar ( $PM_{\text{Ácido acético}} = 60,05 \text{ g/mol}$  y  $PM_{\text{Ácido fórmico}} = 46,03 \text{ g/mol}$ ) la membrana no distingue entre ellos. Respecto a los factores de retención individuales, se puede ver el mayor factor de retención  $R_i$  de ácido láctico en comparación al ácido acético y ácido fórmico, en todo el rango de presiones transmembrana. La diferencia de pKa del ácido acético es ligeramente superior al del ácido fórmico, 4,76 frente a 3,75, lo que significa que al disociarse genera una menor cantidad de protones  $H^+$  y la base conjugada del ácido poseerá una mayor carga neta positiva. Por lo tanto, este ácido será menos atraído por las cargas positivas de la membrana cerámica, obteniendo un mayor factor de retención del ácido láctico junto al ácido acético. Con todos los resultados obtenidos se puede concluir que, sí que es posible la separación de ácido láctico del resto de ácidos, el cual era el objetivo de este ensayo.



**Figura 11.** Comparación del factor de concentración del ácido láctico junto a ácido acético y a ácido fórmico a diferentes presiones transmembrana.

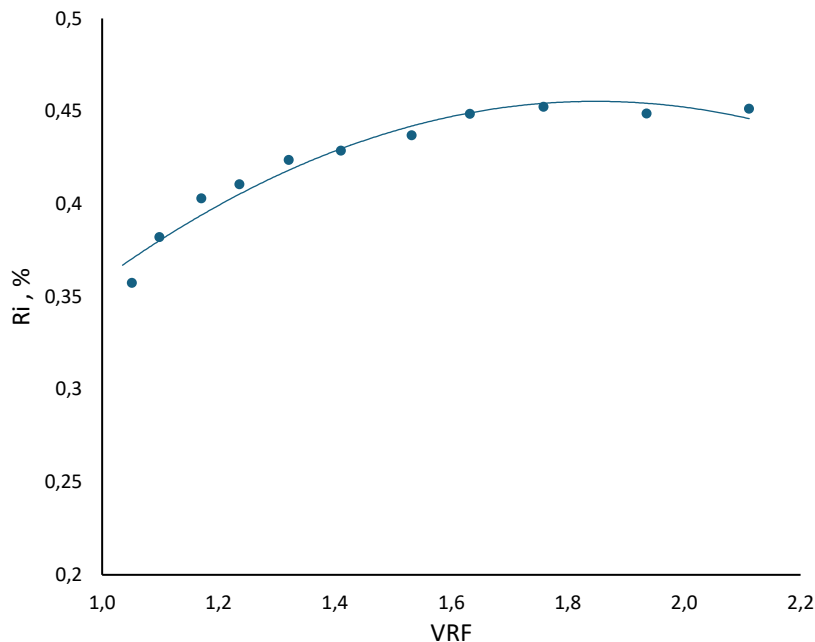
#### 4.2.4. Ensayo de separación de ácido láctico y ácido acético a VRF=2

La *Figura 12* muestra la evolución del flujo de permeado con el aumento del VRF para las condiciones de trabajo elegidas: M200, pH=6 y  $\Delta PTM = 26-27$  bar. A medida que VRF aumenta, se produce una clara disminución del caudal de permeado. Esta disminución en el flujo de permeado se ve afectado por el efecto de la concentración en el tanque de alimentación. Como se estudió en apartados anteriores, el aumento de la concentración supone una disminución de flujo de permeado y del rendimiento en la separación. En el primer tramo de la curva, el flujo de permeado disminuye rápidamente. En el segundo tramo de la curva, cerca de VRF 1,6, se produjo una disminución de la pendiente de la curva. Y en el último tramo, aproximadamente a VRF 2, la curva comienza a estabilizarse y tiende a tener las condiciones de estado estacionario.

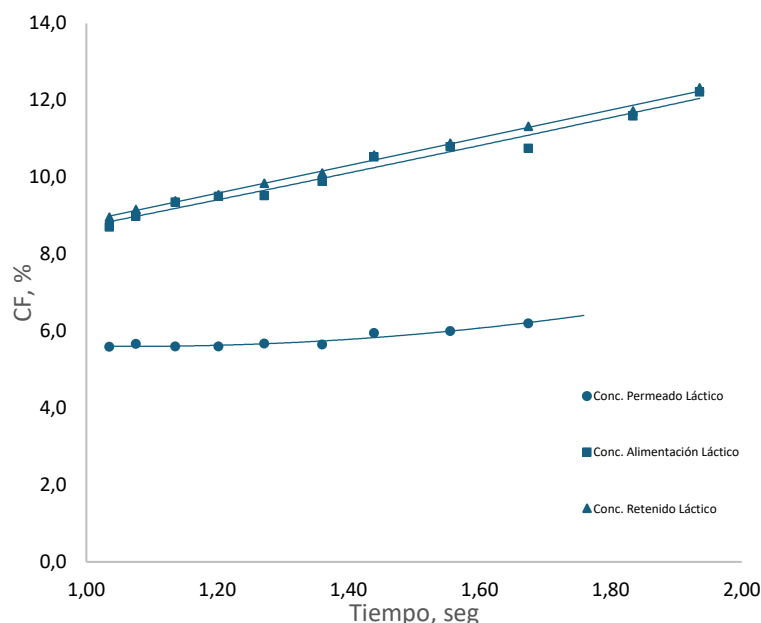


**Figura 12.** Evaluación del flujo de permeado durante la experiencia de VRF para membranas de NF a  $\Delta PTM = 27-26$  bar y  $T = 20$  °C.

A partir de la *Figura 13* y la *Figura 14* se puede observar el efecto de este ensayo sobre la concentración de ácido láctico. En la *Figura 13*, se observa el aumento del factor de retención  $R_i$  a medida que aumenta el VRF. La reducción del volumen del tanque de alimentación supone una concentración de ácido láctico en el tanque, ya que la mayor parte de la concentración de ácido láctico a pH 6 y 27-26 bar permanece en el flujo de retenido. Los datos obtenidos resultan ser positivos para el estudio, al observar que se separa una mayor cantidad de ácido láctico a medida que aumenta el VRF. En la *Figura 14*, se han representado las diferentes concentraciones de ácido láctico de los flujos de permeado, retenido y alimentación en función de VRF. Como el  $R_i$  aumenta al aumentar el VRF, la concentración en los flujos aumenta proporcionalmente. El flujo que menos aumenta su concentración de ácido láctico con el aumento de VRF es el flujo de permeado. Lo que es un indicativo de que se produce la separación correctamente. Además, al medir el pH de los flujos de retenido recogidos no se apreció una diferencia significativa. La diferencia en la distribución se apreció en las medidas del HPLC, al estudiar el  $R_i$  y  $Y_i$ .



**Figura 13.** Evaluación del factor de retención de la experiencia de VRF para membranas de NF a  $P = 27-26$  bar y  $T = 20$  °C.



**Figura 14.** Evaluación del factor de concentración en el flujo de permeado, flujo de retenido y flujo de alimentación en la experiencia de VRF para membranas de NF a  $P = 27-26$  bar y  $T = 20$  °C.

### 4.3. Resultados análisis potencial zeta ( $\xi$ )

Una vez acabadas todas las experiencias relacionadas con la separación de ácido láctico, se escogieron ciertos viales de flujo de retenido recogido durante las experiencias del estudio del efecto del pH en la separación por membranas de nanofiltración.

Para este análisis se eligieron las muestras de flujo de retenido a mayor velocidad de caudal y mayor presión transmembrana. Es decir, a caudal de alimentación 2 L/min y presión transmembrana 27-26 bar. Mediante una pipeta, se introduce la muestra en la cubeta de potencial zeta.

A partir de los datos obtenidos en la *Tabla 4* se puede observar una notable diferencia de los valores de potencial zeta a los diferentes pH. La diferencia de los valores representa la influencia del pH en la separación de ácido láctico en mezclas sintéticas, al observar una diferencia en la distribución de cargas en los diferentes retenidos. La carga de ion lactato en este caso es lo que se va a medir, por lo que una mayor concentración de este representa un mayor potencial zeta.

**Tabla 4.** Resultados del análisis del sólido de la hidrólisis de sCW al 5% de rastrojos de maíz

	Potencial zeta ( $\xi$ , mV)
Flujo de alimentación a pH 2	$-2,2 \pm 0,52$
Flujo de alimentación a pH 4,2	$-11,6 \pm 1,0$
Flujo de alimentación a pH 6	$-9,5 \pm 0,8$
Flujo de retenido a pH 2	$-1,2 \pm 0,30$
Flujo de retenido a pH 4,2	$-8,3 \pm 0,8$
Flujo de retenido a pH 6	$-18,5 \pm 4,2$



Por lo que con los datos expuestos en este apartado y en anteriores, se puede observar la vital importancia de estudiar los parámetros más influyentes en la separación para lograr la máxima optimización.

## 5. Conclusión

Los resultados de hidrólisis de los rastrojos de maíz muestran el potencial de estos residuos lignocelulósicos para la producción de ácido láctico mediante tecnologías verdes. Con los resultados obtenidos en producto de hidrólisis de agua subcrítica al 5% (p/v) y catalizador Yb<sup>III</sup> se puede concluir que son resultados prometedores para poder seguir estudiando y reemplazar las refinerías industriales actuales en un futuro cercano. Aun obteniendo resultados ligeramente mejores en la hidrólisis de microondas, el volumen de producción era notablemente inferior en este, por lo que se concluyó como método de producción de ácido láctico óptimo la hidrólisis con agua subcrítica (sCW), con un rendimiento del 19 %.

En la segunda parte del estudio, se estudió cuál era la mejor membrana para el proceso de nanofiltración, y la influencia de ciertos parámetros en el proceso. Para la bomba de inyección modelo Cat Pump 3CP, la membrana cerámica que ofreció mejores resultados en la separación fue la de menor tamaño de poro, M200. Durante el estudio de los parámetros que pueden influir en la separación por membrana (efecto del pH, concentración y adición de otros ácidos) se observó el efecto de las cargas de ion lactato en la membrana cargada. En función del pH o la concentración de ácido láctico, las cargas ion lactato son repelidas y permanecen en el flujo de retenido. A pH 6 y concentración 8 g/L de ácido láctico fue cuando se observaron mayores concentraciones de este en el flujo de retenido y menores concentraciones en el flujo de permeado, siendo esta la separación óptima.

## 6. Bibliografía

- [1] «Nota informativa de la FAO sobre la oferta y la demanda de cereales | Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura». Accedido: 28 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/es>
- [2] «El maíz en la nutrición humana - Mejora de las dietas a base de maíz». Accedido: 28 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.fao.org/4/t0395s/T0395S0c.htm#Consumo%20de%20maiz%20y%20legumbres>.
- [3] «Ácido láctico». Accedido: 28 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: [http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/acido\\_lactico.htm](http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/acido_lactico.htm)
- [4] A. O. Ojo y O. de Smidt, «Lactic Acid: A Comprehensive Review of Production to Purification», *Processes*, vol. 11, n.º 3. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 1 de marzo de 2023. doi: 10.3390/pr11030688.
- [5] A. Bermejo-López, A. E. Illera, R. Melgosa, S. Beltrán, y M. T. Sanz, «Comparative Selective Conversion of Biomass-Derived Mono- and Polysaccharides into Lactic Acid with Lanthanide Lewis Acid Catalysts», *Food Bioproc Tech*, 2024, doi: 10.1007/s11947-024-03416-x.
- [6] «ÁCIDO LÁCTICO». Accedido: 28 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: [http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/alberto/acido\\_lactico.htm](http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/alberto/acido_lactico.htm)

- [7] E. Papadopoulou *et al.*, «Separation of lactic acid from fermented residual resources using membrane technology», *J Environ Chem Eng*, vol. 11, n.º 5, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110881.
- [8] C. Li *et al.*, «Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth», *Process Biochemistry*, vol. 104. Elsevier Ltd, pp. 142-151, 1 de mayo de 2021. doi: 10.1016/j.procbio.2021.03.011.
- [9] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker «Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (Revised July 2011)», 2008. [En línea]. Disponible en: [http://www.nrel.gov/biomass/analytical\\_procedures.html](http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html)
- [10] M. I. González, S. Alvarez, F. A. Riera, y R. Álvarez, «Lactic acid recovery from whey ultrafiltrate fermentation broths and artificial solutions by nanofiltration», *Desalination*, vol. 228, n.º 1-3, pp. 84-96, ago. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.08.009.
- [11] E. DE Del Proceso Nanofiltración Para La Desmineralización De Lactosuero Dulce, P. por, B. E. Cuartas Uribe Dirigida por, y D. M<sup>a</sup> Isabel Alcaina Miranda Enrique Soriano Costa Valencia, «UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR», 2005.
- [12] W. Tomczak, «The Application of the Nanofiltration Membrane NF270 for Separation of Fermentation Broths», *Membranes (Basel)*, vol. 12, n.º 12, dic. 2022, doi: 10.3390/membranes12121263.
- [13] C. Casado-Coterillo, P. Díaz-Guridi, J. A. Otero, y R. Ibáñez, «Modeling of lactic acid rejection from lactose in acidified cheese whey by nanofiltration», *J Dairy Sci*, vol. 106, n.º 7, pp. 4533-4544, jul. 2023, doi: 10.3168/jds.2022-22502.
- [14] M. Kaszuba, J. Corbett, F. M. N. Watson, y A. Jones, «High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques», en *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Royal Society, sep. 2010, pp. 4439-4451. doi: 10.1098/rsta.2010.0175.
- [15] J. M. K. Timmer, H. C. Van Der Horst, y T. Robbertsen, «Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes», 1993.