



UNIVERSIDAD DE BURGOS

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**MASTER EUROPEO EN SEGURIDAD Y BIOTECNOLOGÍA ALIMENTARIA
(MENCION DE CALIDAD MCD2005-00119 Y MCD2006-00452).**

TESIS DE MASTER

**EVALUACIÓN DE UN PROCESO INTEGRADO EXTRACCIÓN – REEXTRACCIÓN
EN CONTACTORES DE MEMBRANA PARA LA RECUPERACIÓN DE BETAÍNA DE
MELAZAS DE AZUCARERA**

PATRICIA GARCÍA BLANCO

16 de Julio de 2009



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

Dra. Dña. María Isabel Escudero Barbero

Profesora Titular, Área de Ingeniería Química, Universidad de Burgos

Dra. Dña. María Olga Ruiz Pérez

Profesora Contratado Doctor Fijo, Área de Ingeniería Química, Universidad de Burgos

DECLARAN:

Que Dña Patricia García Blanco ha realizado bajo su dirección en el Área de Ingeniería Química del Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos de la Universidad de Burgos el trabajo experimental descrito en la presente memoria, titulado « *Evaluación de un proceso integrado extracción – reextracción en contactores de membrana para la recuperación de betaína de melazas de azucarera.*», que se corresponde con la Tesis del Master Europeo en Seguridad y Biotecnología Alimentaria, calificado por el Ministerio de Educación con Mención de Calidad (MCD2005-00119 y MCD2006-00452).

Para que así conste y a los efectos oportunos, firmamos la presente declaración en Burgos a 16 de julio de 2009.

Fdo. María Isabel Escudero Barbero

Fdo. María Olga Ruiz Pérez

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. FUNDAMENTOS DEL PROCESO.....	3
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	9
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
6. CONCLUSIONES.....	21
7. BIBLIOGRAFIA.....	22

RESUMEN

El presente trabajo recoge los resultados obtenidos en planta piloto del proceso integrado de extracción–reextracción de betaína utilizando contactores de membrana. El agente de extracción utilizado es el ácido di-nonilnaftalenosulfónico (DNNSA) disuelto en n-heptano y los contactores de membrana son fibras huecas de polipropileno Celgard X-50. El estudio realizado parte de los resultados previos obtenidos en nuestro laboratorio sobre disoluciones acuosas de betaína, en el que se demostró la viabilidad técnica de este proceso y se establecieron las condiciones de pH, diferencia de presión transmembranal, composición de las fases y caudales de circulación. El trabajo realizado en este proyecto se plantea como continuación del trabajo anterior con los siguientes objetivos: a) analizar el efecto de la temperatura, la presencia de NaCl en la etapa de reextracción y la presencia de sacarosa en la alimentación y b) estudiar la aplicación de esta tecnología, bajo las mejores condiciones de operación, al tratamiento de melazas reales obtenidas en la producción de azúcar. Los resultados obtenidos revelan un grado de recuperación efectivo de betaína en torno al 50% en masa respecto de la cantidad inicial, transcurridas 9 h de proceso, así como un cierto grado de co-extracción de azúcares y productos coloreados derivados de la degradación de las hexosas y de la reacción de Maillard cuya conversión depende del pH, la temperatura y el contenido de agua.

***Palabras clave:** Ultrafiltración extractiva, contactores de membrana, extracción transporte facilitado, transferencia de materia, betaína, melazas.*

1. INTRODUCCIÓN

Las melazas de remolacha son un subproducto de la industria azucarera que se obtiene tras el proceso de evaporación, cristalización y centrifugación de los jugos de remolacha para la obtención de sacarosa. En general, se denomina melaza a cualquier efluente que contiene al menos un 43 % de azúcares.

Las melazas de azucarera constituyen un jarabe denso de color tostado con contenido superior al 50% de sacarosa y enotno al 20% de sustancias no azucaradas, 18% de agua, 10% de sales y 2% de otros azúcares. El mayor componente nitrogenado de la melaza de remolacha es la betaína, seguido del ácido glutámico y sus precursores, los cuales pueden sumar aproximadamente tres cuartas partes del total de compuestos nitrogenados. Existen además otras pequeñas cantidades de amidas y aminoácidos, que pueden reaccionar con monosacáridos y formar sustancias coloreadas (melanoidinas) y otros productos de la reacción de Maillard [1, 2].

La viscosidad y las impurezas de las melazas hacen inviable la separación de más sacarosa por cristalización. Su aprovechamiento industrial se realiza mediante fermentación para obtener principalmente alcohol, junto con otros productos de interés como ácido láctico y ácido cítrico. El elevado contenido de azúcares en las melazas también permite que sean un medio de cultivo óptimo para el crecimiento de levaduras, principalmente para la elaboración de pan y para la obtención de fármacos [3].

La **pulpa** del fruto y las vinazas son los subproductos del proceso de fabricación de azúcar. La pulpa debido a su elevado contenido en fibra se utiliza como suplemento

alimentario de ovinos. Las **vinazas** son el subproducto de la fermentación industrial de la melaza para la obtención de etanol. Su elevado contenido en proteína bruta y cenizas junto con la presencia de betaina y ácidos orgánicos, fundamentalmente ácido láctico, la configuran apta para alimentación animal.

La composición química de las melazas puede presentar una cierta variabilidad en función del clima, tipo de suelo, variedad de la planta, estado de madurez y eficiencia del proceso de extracción del azúcar. Esta variación puede repercutir en el contenido nutritivo, el sabor, el color, la viscosidad y el contenido total de azúcar. [4] En la tabla 1 se muestra la caracterización de las melazas de producción de azúcar a partir de remolacha azucarera de la campaña del año 2008 en una fábrica de Castilla y León.

NKT	0.31 % ± 0.08
Densidad	≈ 1.4 g/cm ³
Sacarosa	≈ 80% en masa
Contenido en humedad	≈ 12%
DQO (materia orgánica total)	≈ 75 %
Betaína	7% en masa

Tabla 1. Resultados de la caracterización de melazas

La betaína (N,N,N-trimetilglicina) es un compuesto nitrogenado donador de grupos metilo que está presente en los residuos industriales de las azucareras, hasta un 6-7% en las melazas de remolacha y hasta un 4% en las vinazas de fermentación [5], [6]. El interés de su recuperación reside en su potencial valor farmacológico, alimentario y tecnológico, siendo su espectro de aplicación muy amplio. En el ámbito farmacéutico se emplea para reducir los niveles de homocisteína en sangre, [9] como protector de la mucosa gástrica [10] y para prevenir trastornos hepáticos e infecciones renales [11]. Se utiliza como aditivo en pastas de dientes para evitar la sequedad bucal, y en productos cosméticos (champús, geles y preparados de limpieza de la piel) recomendados en afecciones dermatológicas [12], así como en preparados minero-vitamínicos. También se utiliza como suplemento nutricional en alimentación animal [13]. Además, los ésteres de betaína se emplean como materiales biodegradables de aplicación en la producción de papel, en sustitución de los ésteres catiónicos habituales, y en la formación de nuevos plásticos transparentes. [14]

La betaína, debido a su estructura química, se puede presentar en forma catiónica o en forma anfotérica en función del pH del medio. Su recuperación, al igual que la de otros aminoácidos, se puede facilitar mediante un proceso de extracción reactiva en la cual se produce la transferencia de materia desde la fase de alimentación (generalmente acuosa) hacia una fase orgánica que contiene un extractante selectivo con el que reacciona, seguida de la reextracción y concentración del producto en una fase acuosa de reextracción. La recuperación final del soluto desde la fase de reextracción se lleva a cabo normalmente mediante precipitación, cristalización o evaporación.

Por lo general, los aminoácidos en disolución acuosa a pH menor o igual a su pK se pueden extraer con extractantes catiónicos, produciéndose en la interfase una reacción de intercambio iónico entre la forma catiónica del aminoácido y el protón del extractante catiónico.

La mayoría de los procesos convencionales de extracción reactiva se realizan en equipos convencionales mezcladores – sedimentadores o en torres de relleno. En ambos equipos las dos fases acuosa y orgánica trabajan en contacto directo, sin embargo existen un gran número de problemas asociados a este tipo de operaciones de contacto como son el elevado volumen de disolvente que es necesario utilizar y la formación de emulsiones estables y terceras fases que impiden la separación y limitan el uso a determinados disolventes con propiedades adecuadas de densidad, viscosidad y tensión superficial. Otros condicionantes son el precio y la toxicidad de los compuestos orgánicos, así como el coste energético del proceso, fundamentalmente asociado a la agitación.

La tecnología utilizada en este estudio para la separación de betaína es la extracción líquido-líquido en contactores de membrana. Se caracteriza por ser una tecnología híbrida que trata de reunir en una operación las ventajas de dos tecnologías de separación diferentes, como son la elevada capacidad y selectividad de la extracción con disolventes y la facilidad de operación de las tecnologías de membranas. Se trata además de una “*tecnología limpia*” englobada dentro de las tecnologías verdes por su bajo consumo energético y de reactivos químicos, y por la baja toxicidad que presenta la fracción resto. La extracción con membranas presenta las siguientes *ventajas sobre los diseños convencionales* [15]:

- Se evita la dispersión de las fases impidiendo la formación de espumas o emulsiones y no se requiere que los fluidos tengan distinta densidad.
- Permite trabajar con pequeñas cantidades de disolventes.
- Permite la variación de los flujos en el proceso de forma independiente, evitando así problemas de carga, acanalamiento e inundación.
- Las membranas de fibras huecas presentan un área interfacial por unidad de volumen superior a muchos equipos convencionales de absorción o extracción, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de transferencia de materia.
- El área interfacial es conocida y constante, lo que permite realizar predicciones más exactas que con los contactores de fase dispersa convencionales.
- Posibilita la realización de operaciones asépticas.
- La eficacia, medida como la altura de la unidad de transferencia, es substancialmente mayor para los contactores de membrana que para los contactores convencionales.
- Es posible realizar separaciones a gran escala de forma continua.
- Al tratarse de sistemas modulares el cambio de escala del equipo se realiza fácilmente

Los *inconvenientes* asociados a este proceso son los inherentes a las membranas, fundamentalmente ensuciamiento y deformación o rotura de las fibras. Además, los materiales plásticos de los cartuchos pueden presentar baja resistencia química a determinados compuestos orgánicos.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación está enfocado al estudio del proceso de recuperación de betaína de melazas de azucarera empleando como técnica de extracción no dispersiva la tecnología híbrida de ultrafiltración extractiva con contactores de membrana de fibras huecas, tratando de cubrir los siguientes objetivos:

- A) Evaluar el grado de recuperación de betaina y la velocidad del proceso al variar las siguientes condiciones de operación:
- Aumento de la temperatura
 - Aumento de la concentración de iones sodio en la solución de reextracción
 - Presencia de sacarosa en la alimentación.
- B) Evaluar el proceso para recuperar betaina de las melazas de azucarera

3. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

Contadores

En los procesos de extracción en contactores de fibras huecas las fases acuosa y orgánica fluyen de forma continua. Una de las fases circula por el interior de las fibras mientras que la otra circula por la carcasa. La interfase acuosa-orgánica se estabiliza en los poros de la membrana aplicando una diferencia de presión entre ambas fases (sobrepresión sobre la fase que no humedece la membrana), evitando así los problemas de formación de emulsiones tan indeseados en los procesos convencionales de extracción con disolventes. Los contactores de fibras huecas tienen valores de área superficial por unidad de volumen muy superiores a los contactores convencionales proporcionando así una reducción considerable en el volumen del equipo industrial.

En la Fig.1 se muestra la configuración de un módulo de membrana donde la fase acuosa circula por el interior de las fibras huecas, mientras que la fase orgánica circula por la carcasa, con flujos en contracorriente.

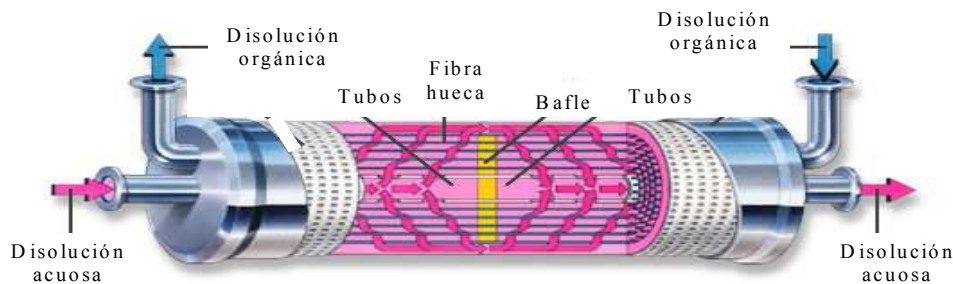


Figura 1. Representación de un módulo de membrana de fibras huecas para extracción.

En el caso de membranas hidrófobas la fase orgánica tenderá a mojar la membrana pasando a través de los poros. La inmovilización de la interfase en la boca del poro se consigue aplicando una pequeña sobrepresión sobre la fase acuosa que circula por el otro lado de la membrana. [16, 17]. Para asegurar que la extracción se realiza sin dispersión, la sobrepresión en la fase acuosa no deberá exceder a un valor crítico (ΔP_{cr}). Este valor crítico de diferencia de presión es lo que se conoce como **presión crítica**. Si la membrana ultraporosa está formada por un conjunto de poros cilíndricos y paralelos de radio r_p , entonces la presión crítica para la extracción líquido-líquido puede expresarse según la siguiente ecuación [16]:

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

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

Transferencia de materia

A diferencia de la mayoría de las operaciones con membranas más convencionales como la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa, la fuerza impulsora de la transferencia de materia es un gradiente de concentración entre las fases que circulan por el contactor, en lugar de un gradiente de presión. El contacto entre las fases se produce en la interfase inmóvilizada en los poros y la membrana no proporciona selectividad a la separación. En el transporte pasivo la transferencia de los componentes tiene lugar desde las zonas de mayor concentración hacia las de menor potencial, por difusión molecular.

Dentro del transporte pasivo se distingue el **transporte facilitado**, donde el transporte de componentes a través de la membrana se ve facilitado por un portador. El portador interactúa específicamente con uno de los componentes de la alimentación y aparece un mecanismo adicional al de difusión que facilita el transporte. En el transporte facilitado además del mecanismo de disolución-difusión se produce una reacción de complejación reversible. Este transporte facilitado se caracteriza por ser altamente selectivo. En la Fig.2 se muestra un esquema de ambos tipos de transporte pasivo.

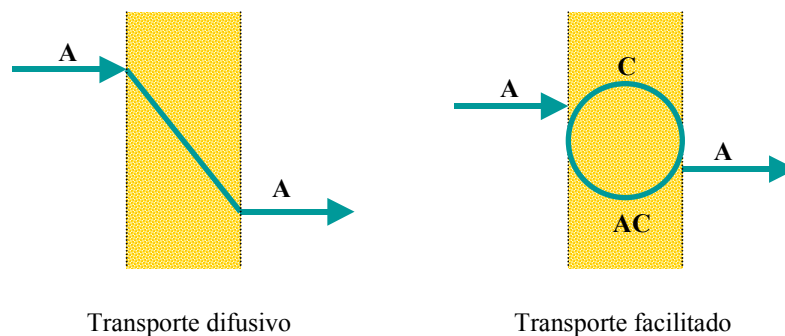


Figura 2. Esquema del mecanismo del transporte pasivo. (a) mecanismo pasivo difusivo; (b) mecanismo pasivo facilitado.

Considerando las características particulares del modo de operación es decir, un proceso de extracción reactiva líquido-líquido en un módulo de fibras huecas donde la fase acuosa circula por el interior de las fibras y la fase orgánica circula por la carcasa, estando la interfase acuosa-orgánica inmóvilizada en la boca del poro (diámetro interno) y siendo la fase orgánica la que ocupa los poros, la transferencia de betaína desde la fase acuosa hacia la fase orgánica se puede configurar como un proceso realizado mediante las siguientes etapas:

- Difusión de la betaína a través de la fase acuosa hacia la membrana.
- Reacción química en la interfase acuosa-orgánica de la betaína con el agente extractante (DNNSA).

- Difusión de la betaína en forma de sal de betaína del ácido sulfónico a través de la fase orgánica inmovilizada en los poros de la membrana
- Difusión de la betaína extraída desde la membrana hacia el seno de la disolución orgánica.

En la Fig.3 se muestran los perfiles de concentración de las especies para la **extracción reactiva de betaína en módulos de fibras huecas**. C_{Aw} y C_{Ao} son las concentraciones de betaína en fase acuosa y de sal de betaína del ácido sulfónico en fase orgánica respectivamente, d_i y d_e son los diámetros internos y externos de la fibra hueca respectivamente.

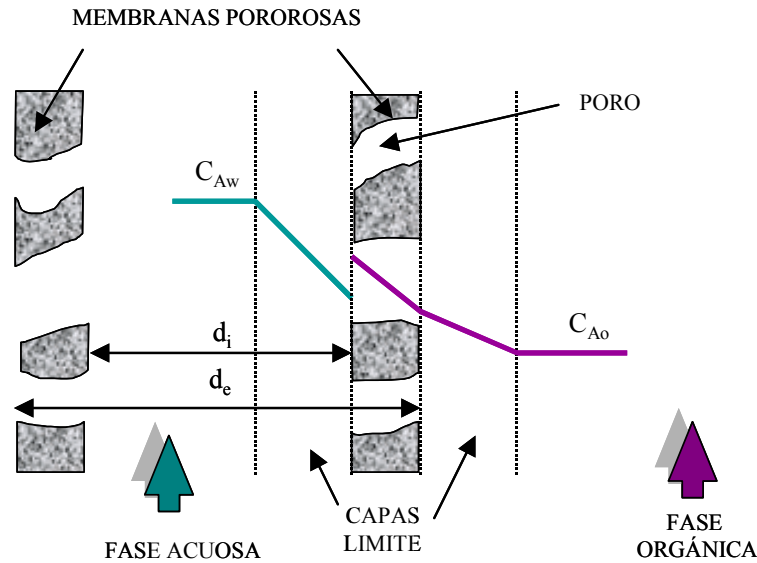


Figura 3. Perfiles de concentración para la extracción líquido-líquido de betaína en contactores de fibras huecas.

Ecuaciones de transferencia de materia

El flujo diferencial de soluto, dJ_A , desde la fase acuosa hacia la orgánica, a través de los poros de la membrana confinados en un diferencial de área dA_m , se puede expresar en función de los coeficientes individuales de transferencia de materia. Si el coeficiente global de transferencia de materia está referido a la fase acuosa, el flujo de soluto vendrá dado por la siguiente ecuación de transporte:

$$\begin{aligned}
 dJ_A &= k_w dA_m (C_{Aw} - C_{Aw}^i) = k_m dA_m (C_{Ao}^i - C_{Ao}^{bl}) \\
 &= k_o dA_m (C_{Ao}^{bl} - C_{Ao}) = K_w dA_m (C_{Aw} - C_{Aw}^*)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

donde k_w , k_m y k_o son los coeficientes individuales de transferencia de materia en la fase acuosa, en la membrana y en la fase orgánica respectivamente, K_w es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase acuosa, dA_m es el área diferencial de la membrana, C_{Aw} es la concentración de soluto en fase acuosa para un tiempo t , y C_{Aw}^* es la concentración en fase acuosa en el equilibrio con la fase orgánica en ese mismo tiempo. Los superíndices i y bl se refieren a la interfase y a la capa límite respectivamente.

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

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

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

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

$$dJ_A = K_o dA_m (C_{Ao}^* - C_{Ao}) \quad (4)$$

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

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

Las ecuaciones 3 y 5 asumen las siguientes condiciones [15,16]:

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

Modelos matemáticos de transporte

Al igual que en el resto de los procesos de separación donde tiene lugar una transferencia de materia, en el diseño de contactores de membranas de fibras huecas son útiles las correlaciones matemáticas que permiten estimar el valor de los coeficientes individuales de transferencia de materia. Aquí se muestran las correlaciones más habituales, tanto para el flujo por el interior de las fibras huecas como para el flujo por la carcasa.

Correlaciones para el flujo por el interior de las fibras

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

$$\frac{k_w d_i}{D_{Aw}} = Sh_w = \alpha (Sc_w)^{b_w} (Re_w)^{c_w} \left(\frac{d_i}{L} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Los números adimensionales del Reynolds (Re) y del Schmidt (Sc) se definen en las Ecs. 7 y 8, respectivamente. Los parámetros α , b_w y c_w son valores empíricos específicos del sistema.

$$Re = \frac{d_h u \rho}{\mu} \quad (7) \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D_{Ai}} \quad (8)$$

Correlaciones para el flujo por la carcasa del módulo

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

$$\frac{k_o d_h}{D_{Ao}} = Sh_o = \beta (Sc_o)^{b_o} (Re_o)^{c_o} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (9)$$

donde los parámetros β , b_o y c_o se deben determinar experimentalmente.

Correlaciones para el coeficiente de transporte en la membrana

El coeficiente individual de transferencia de materia en la membrana puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:

$$k_m = \frac{D_{Am} \epsilon}{\delta \tau} \quad (10)$$

donde D_{Am} es el coeficiente de difusión de la sal de betaína del ácido sulfónico en la fase orgánica que ocupa los poros de la membrana, ϵ es la porosidad, δ es el espesor de la membrana y τ es la tortuosidad del poro.

La resistencia de la membrana será mínima cuando los poros de las fibras huecas estén ocupados por el disolvente en el que el soluto es más soluble. En el caso de la extracción de aminoácidos con membranas de polipropileno los poros estarán ocupados por la fase orgánica, donde el aminoácido es altamente soluble. Tal como refleja la Ec.10 el coeficiente de transferencia en la membrana no depende de la hidrodinámica de

las fases, ya que sólo depende de las propiedades de la membrana y de los coeficientes de difusión del soluto en el disolvente que ocupa los poros [18].

Proceso de reextracción

En el proceso de reextracción se produce la transferencia de materia del soluto desde la fase orgánica a la fase de reextracción. La velocidad de transferencia de betaína desde la fase orgánica a la fase de reextracción se expresa mediante la Ec. 11:

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

donde K_s es el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase de reextracción, C_s es la concentración de aminoácido en la fase acuosa de reextracción en un tiempo concreto y C_{As}^* es la concentración de betaína en la fase de reextracción en el equilibrio para ese mismo tiempo. De forma análoga, asumiendo un modelo de resistencias en serie y considerando que la etapa de reacción química es instantánea, el coeficiente global de transferencia de materia K_s puede expresarse mediante la Ec. 3 si la fuerza impulsora está basada en la fase acuosa o con la Ec. 5 si está basada en la fase orgánica. Además, las Ecs.6, 9 y 10 pueden emplearse para estimar los coeficientes individuales de transferencia de materia (k_m , k_w , k_o) en el proceso de reextracción.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Productos utilizados

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

- **Betaína:** Betaína anhidra (Fluka–BioChemika) con una pureza $\geq 98\%$. Su fórmula química es $C_5H_{11}NO_2$ y su peso molecular es de $117,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El límite de solubilidad es de 0.1 g/ml en metanol. El valor de su constante de disociación es $pK_a=1.81$
- **Ácido di-nonilnaftalenosulfónico (DNNSA):** Disolución de ácido di-nonilnaftalenosulfónico al 50% en heptano (Aldrich). Su fórmula química es $C_{28}H_{44}O_3S$ y su peso molecular es de $460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El DNNSA es el compuesto extractante que, diluido en n-heptano, forma la fase orgánica
- **n-Heptano:** n-Heptano (LAB-SCAN) con una pureza $\geq 95\%$. Su fórmula química es C_7H_{16} y su peso molecular es de $100.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este alcano es empleado como diluyente del extractante formando parte de la fase orgánica.
- **Hidróxido de sodio:** Lentejas de hidróxido de sodio (Panreac Química) con una pureza $\geq 98\%$. Su peso molecular es de $40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El hidróxido de sodio se disuelve en agua destilada para formar la fase acuosa de reextracción o stripping con una concentración de $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.
- **Cloruro de sodio:** Cloruro de sodio (NaCl) con una pureza $\geq 99.5\%$ (Fluka–BioChemika) y un peso molecular de $58.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- **Ácido fosfórico (H_3PO_4):** Ácido fosfórico concentrado (Aldrich) al 85% disuelto en agua. Se emplea para acidificar la fase de alimentación.

Equipo utilizado en el proceso integrado de extracción – reextracción

En la Fig.4 se muestra un esquema del dispositivo experimental empleado en el proceso integrado de extracción-reextracción de betaína. El equipo experimental consta de dos módulos de fibras huecas Celgard X-50 dispuestos en serie, tres tanques encamisados (Aldo Pyrex®), tres agitadores magnéticos (Hanna Instruments HI 303-N) y tres bombas con accionamiento magnético para la impulsión de los fluidos (Micropump Integral Series®, HG DRIVE-30). Se emplearon válvulas manuales (Teflón®) para ejercer la sobrepresión en las fases acuosas necesaria para la estabilización de la interfase orgánica-acuosa en los poros de la membrana. La presión en el sistema se controló mediante manómetros (Wika) instalados a la entrada y salida de cada uno de los módulos de membrana. Para termostatar el sistema se ha utilizado un baño termostático de agua (J.L. Selecta). Las conducciones de las fases acuosas son de silicona (Masterflex®), mientras que las de la fase orgánica son de Vitón® (Maxterflex®).

Los caudales de las tres fases se han medido a la entrada de los módulos con rotámetros de Teflón® (Cole Palmer modelo 133-3217-72) de alta resolución. Los rotámetros se calibraron con las fases acuosa y orgánica, en las mismas condiciones de operación que las experimentales, determinando el caudal (Q) para cada posición del caudalímetro (x), con la medida del tiempo de llenado de una probeta graduada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

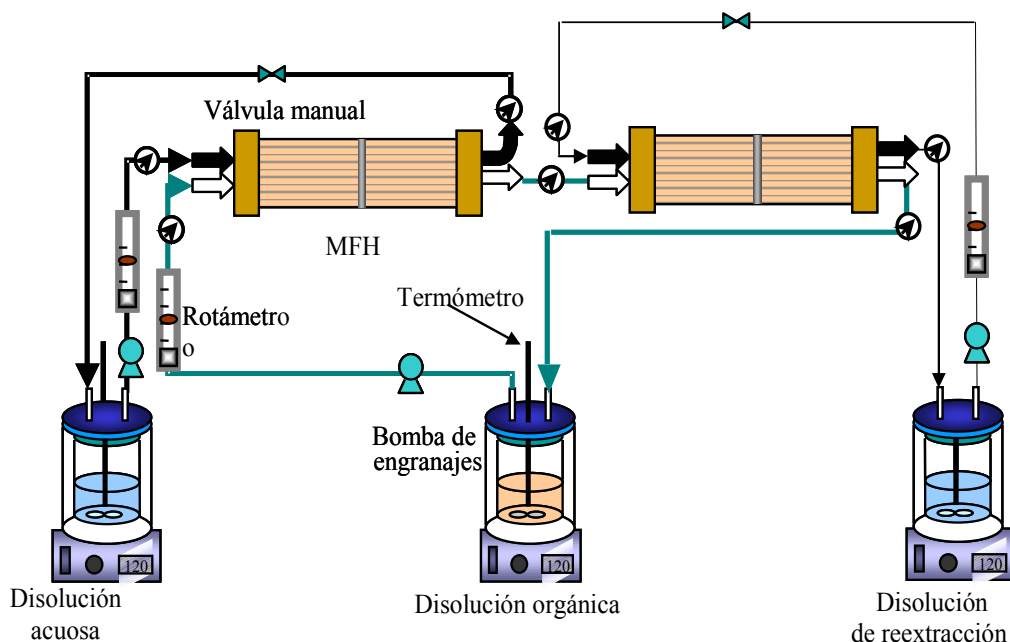


Figura 4. Esquema del dispositivo experimental empleado para el proceso integrado de extracción – reextracción de betaína.

Tabla 2. Calibrado de los rotámetros Q: caudal (cm³/min). x: posición del flotador

Sistema	Ecuación de calibrado	R ²
Fase orgánica: DNNSA+heptano	$Q(\text{m}^3/\text{s}) = 1.4734 \cdot 10^{-7} x - 1.7526 \cdot 10^{-6}$	0.99488
Fase acuosa	$Q(\text{m}^3/\text{s}) = 7.79 \cdot 10^{-8} x - 8.59 \cdot 10^{-7}$	0.992

Los **módulos de membrana** empleados contienen 10196 fibras huecas Celgard® X-50 de polipropileno hidrófobo, con un área efectiva de 1.4 m² y fueron suministrados por la casa comercial Liqui-Cel. Las características se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Características del módulo de fibras huecas Celgard X-50

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

Lavado y secado de los módulos de membrana

El lavado químico de la membrana se realizó mediante circulación de los disolventes puros (agua por el interior de las fibras y heptano por la carcasa) durante treinta minutos seguido de un aclarado con etanol para la eliminación de los posibles restos. Para el secado se utilizó un *compresor de diafragma* DOA-P104-BN (Gast Manufacturing Inc.).

Determinación del pH

La medida del pH de las fases acuosas se realizó utilizando un *pH-metro CRISON GLP 21* de sobremesa con sonda de temperatura. El electrodo de pH es del tipo 52-02 para medios acuosos en general, con medidas de pH entre 0 y 12, y temperaturas de operación entre 0 y 80°C. El sistema de referencia empleado por el electrodo es Alambre de Ag/AgCl, y el electrolito es Crisolyt-A (KCl 3M + AgCl). Algunas especificaciones técnicas del pH-metro son:

- Error de medida: ≤ 0,02 pH, ≤ 1 mV, ≤ 0,3°C (± 1 dígito).
- Reproducibilidad: ± 0,01 pH, ± 1 mV, ± 0,1 °C.

Determinación de la concentración de betaína y sacarosa

La concentración de betaína y de sacarosa de las disoluciones acuosas de alimentación y reextracción se ha determinado experimentalmente por ***cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)***. El equipo utilizado fue un HPLC (Beckman, modelo System Gold) con dos bombas (modelo 126), un inyector, un detector UV-VIS (modelo 166) y un detector de índice de refracción (modelo 156). Las columnas utilizadas en el análisis han sido del tipo C-18 de fase reversa con un diámetro interno de 4,6 mm y longitud de 250 mm.

Para la determinación de betaina en los sistemas sin sacarosa se utilizó una columna **Inertsil ODS-3V** (GL Sciences Inc.) con tamaño de poro de 100 Å, la fase móvil fue una disolución de ácido fosfórico del 0.17% en volumen y 12mM de potasio dihidrogenofosfato con un flujo de 0.7 ml/min, y el análisis se realizó a una longitud de onda de 200 nm. La limpieza de la columna se realizó periódicamente con disoluciones de metanol + agua, al 30% en metanol.

Para la determinación de betaína y sacarosa a partir de sus mezclas se utilizó una columna **Kromasil NH2**, marca Hichrom, con tamaño de poro de 100 Å. La fase móvil fue una disolución de acetonitrilo + agua, al 75% en acetonitrilo con un flujo de 1 ml/min y el análisis se realizó a una longitud de onda de 200 nm para la betaína y por índice de refracción para la sacarosa.

Los valores experimentales de las diferentes experiencias se muestran en las tablas 4-7. El error medio de los valores experimentales se calculó mediante la Ec.12 y fue en todos los casos inferior al 5%. La desviación estándar de los resultados experimentales fue < 45 ppm en todo el intervalo de concentraciones. Las concentraciones de aminoácido en fase orgánica se estimaron por balance de materia.

$$Error\ medio = \frac{100}{j} \sum \frac{\sigma_j}{Area} \quad (12)$$

Condiciones de operación

El equipo utilizado fue el mostrado en la Fig. 4. En todos los experimentos la fase orgánica se preparó por dilución del DNNSA comercial en n-heptano hasta alcanzar una concentración de ácido dinonilnaftalenosulfónico del 2.5% en peso (5% en volumen). La fase de alimentación fue una disolución acuosa de betaína a pH ácido (pH=0.7) modificado mediante la adición de ácido fosfórico concentrado. La fase de reextracción consistió en una disolución de hidróxido de sodio 1 N en todas las experiencias, salvo en la experiencia 2 en que además se adicionó NaCl 1 N. Todas las fases se recircularon a sus respectivos tanques de forma continua a lo largo del proceso. La homogeneidad de las fases se consigue por agitación magnética de las disoluciones en los tanques. La sobrepresión aplicada sobre las fases acuosas para inmovilizar la interfase fue de 0.4 bar. Los volúmenes de las fases fueron 1 L para la fase acuosa, 0.5 L para la fase orgánica y 1 L para la fase de reextracción. Los flujos de operación fueron los seleccionados en estudios previos ($Re_w = 5.00$, $Re_o = 5.00$ y $Re_s = 5.00$).

La temperatura de operación fue de 50°C en la experiencia 1 y 30°C en todas las demás. La concentración de betaína en la fase de alimentación fue de 24.89 ± 1.15 mM (3000

ppm) en todos los experimentos realizados, con excepción de la experiencia 4 que se trabajó con melazas. En este caso se pesaron 50 g de melazas y se diluyeron en agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 1 litro.

En cada una de las experiencias se midió la evolución de la concentración de betaina por HPLC y del pH en función del tiempo. La toma de muestras provoca una variación en el volumen de la fase de alimentación y de reextracción inferior al 2% que se considera despreciable para el tratamiento de los datos experimentales. El proceso finaliza cuando la concentración de betaina en ambas fases permanece constante. Una vez completado el proceso se procede a la limpieza y secado de los módulos de membrana según el procedimiento indicado.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron 4 experiencias en continuo orientadas a estudiar el efecto de diferentes variables de proceso sobre la velocidad y el grado de recuperación de betaina. Las condiciones singulares de cada experiencia se especifican en la tabla 4.

Tabla 4 Singularidades de cada una de las experiencias realizadas que focalizan la discusión de resultados.

	T (°C)	Matriz de alimentación	Concentración de sacarosa (ppm)	Solución de reextracción
Exp. 1 Aumento de temperatura	50	Solución sintética	0	NaOH 1M
Exp. 2 Aumento de Na+	30	Solución sintética	0	NaOH 1M + NaCl 1M
Exp. 3 Presencia de sacarosa	30	Solución sintética	9000	NaOH 1M
Exp. 4 Sistema real (melazas)	30	Melazas de azucarera	22000	NaOH 1M

Las Tablas 5-8 muestran los resultados experimentales y calculados de concentración de betaina y la variación de pH a lo largo del tiempo en las distintas fases. Los valores calculados se estimaron por integración de las ecuaciones de transporte (Ecs 2 y 11) utilizando el programa estadístico Scientist (MicroMath Scientific Software, USA) que permite la integración de las ecuaciones diferenciales y determina los valores calculados con los parámetros del ajuste.

$$-V_W \frac{dC_{AW}}{dt} = K_w A_m (C_{AW} - C_{AW}^*) \quad (2)$$

$$V_S \frac{dC_{AS}}{dt} = K_s A_m (C_{AS}^* - C_{AS}) \quad (11)$$

Las concentraciones de equilibrio C_{AW}^* y C_{AS}^* se calcularon a partir de la concentración en fase orgánica C_{A0} y de los coeficientes de distribución D_w y D_s definidos por las Ecs. 13 y 14

$$D_W = \frac{C_{AO}}{C_{AW}^*} \quad (13)$$

$$D_{AS} = \frac{C_{AO}}{C_{AS}^*} \quad (14)$$

La concentración de betaína en la fase orgánica se calculó por balance de materia:

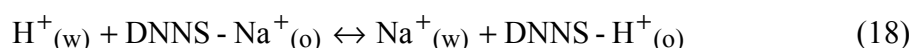
$$C_{Ao} = \frac{C_{Aw}^0 V_w - C_{Aw} V_w - C_{As} V_s}{V_o} \quad (15)$$

Los parámetros de ajuste de las ecuaciones de transporte son los valores de K_w y D_w del proceso de extracción en el módulo I y los valores de K_s y D_s del proceso de reextracción en el módulo II y que se han supuesto constantes a lo largo del proceso integrado. Los valores obtenidos se recogen en las Tablas 5-8. En todos los casos se obtuvo una regresión superior a 0.999 y un factor de correlación superior a 0.98. El porcentaje de error del coeficiente de transferencia K_w se estimó con la ecuación 16 como el cociente entre la desviación estándar (σ) y el valor estimado de K_w . La misma ecuación se utilizó con los parámetros de ajuste K_s , D_w y D_s .

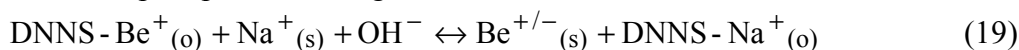
$$\%error = \frac{\sigma}{K_w} \quad (16)$$

En las Figuras 5-8 se observa la buena concordancia entre los valores calculados y los experimentales.

En el módulo I se produce la extracción de betaína desde la disolución de alimentación a la fase orgánica. Debido al pH ácido del medio, la betaína está en su forma catiónica facilitando el proceso de extracción por reacción química con el extractante ácido DNNSA según la Ec. 17. Tal como se refleja en las Tablas 5-8, el proceso de extracción conlleva un aumento del pH a lo largo del tiempo en el tanque de alimentación que puede ser debido al intercambio iónico mostrado en la Ec. 18 con el resultado de un incremento de iones Na^+ en la fase de alimentación. La afinidad de las diferentes especies catiónicas H^+ , B^+ y Na^+ por el anión ácido $DNNS^-$ dependerá de las constantes de equilibrio de las reacciones 17 y 18 y determinará el grado de extracción bajo diferentes condiciones de operación.



En el módulo II de membranas tiene lugar la reextracción de betaína desde la fase orgánica hacia la fase de reextracción. Como agente de reextracción se emplea hidróxido de sodio para producir la siguiente reacción de intercambio:



Debido al pH básico del medio, se produce la transformación del aminoácido en su forma anfotérica desplazando el equilibrio de la Ec. 19 hacia la derecha. El efecto de la reextracción conlleva un aumento de betaína en la fase de reextracción y una disminución del pH, tal como se refleja en las Tablas 4-8.

Tabla 4. Valores experimentales y calculados del experimento 1 –Efecto de la temperatura

t (s)	C _{Be(w)} (ppm)	pH _w	C _{Be(s)} (ppm)	pH _s	C _w calculada (ppm)	C _s calculada (ppm)	C _o calculada (ppm)
0	3000	0.67	0	13.06	3000	0	0
2400	2442,88	0.70	238,8	13.03	2653,25	439,42	-185,37
3081	2373	0.70	694,87	13.01	2379,94	503,82	232,45
15788	1793	0.70	1156,19	12.9	1763,03	1176,66	120,60
16997	1748,67	0.71	1253,77	12.9	1687,46	1201,14	222,78
18273	1701	0.74	1356,77	12.79	1591,16	1239,35	338,95
25801	1497,27	0.76	1405,52	12.74	1524,63	1463,83	23,06
31910	1497,27	0.83	1406,71	12.65	1523,49	1465,07	22,87
33425	1497,27	0.84	1510	12.64	1436,90	1465,08	196,01
K _w (m/s)	DS K _w	% ErrorK _w	D _w	DS D _w	% Error D _w		
4,33E-08	9,62E-09	22,23	0,0916	0,04057	44,29		
K _s (m/s)	DS K _s	% Error K _s	D _s	DS D _s	% Error D _s		
1,23E-08	5,15E-09	41,76	0,05138	0,01611	31,35		

Tabla 5. Valores experimentales y calculados para el experimento 2-Efecto de la concentración de iones Na⁺ en la solución de reextracción.

t (s)	C _{Be(w)} (ppm)	pH _w	C _{Be(s)} (ppm)	pH _s	C _w calculada (ppm)	C _s calculada (ppm)	C _o calculada (ppm)
0	2827	0.4	0	12.84	2827	0	0
3840	2432.6	0.48	364.42	12.79	2363.05	351.81	224.28
5340	2270.39	0.48	542.33	12.78	2231.75	473.14	244.23
5760	2234.08	0.48	592	12.78	2199.86	496.31	261.66
7140	1948.76	0.49	639.04	12.77	2106.66	725.41	-10.13
9600	1923.56	0.50	749.01	12.77	1963.79	814.18	98.07
14220	1717.14	0.52	1050.25	12.76	1663.43	1008.03	311.08
19740	1610.81	0.54	1120.4	12.76	1548.93	1106.14	343.85
23400	1579.64	0.56	1162.46	12.76	1508.09	1134.17	369.49
24960	1422.92	0.57	1281	12.75	1455.82	1248.44	245.47
27360	1334.53	0.58	1313.2	12.75	1399.03	1348.46	159.03
K _w (m/s)	DS K _w	% ErrorK _w	D _w	DS D _w	% ErrorD _w		
2,66E-08	4,13E-09	15,51	0,2295	0,062	27,01		
K _s (m/s)	DS K _s	% Error K _s	D _s	DS D _s	% Error D _s		
6,60E-08	4,72E-08	71,51	0,19829	0,04499	22,69		

Tabla 6. Valores experimentales y calculados para el experimento 3-Efecto de la presencia de sacarosa.

t (s)	C _{Be(w)} (ppm)	pH _w	C _{Be(s)} (ppm)	pH _s	C _w calculada (ppm)	C _s calculada (ppm)	C _o calculada (ppm)
0	2784	0.41	0	13.38	2784	0	0
410	2769.70	0.41	0	13.37	2735.86	0.79	94.70
1732	2489.20	0.42	29.43	13.28	2595.67	69.05	238.55
3033	2486.76	0.42	58.61	13.22	2477.62	102.80	407.15
3600	2524.10	0.42	117.01	13.20	2429.52	112.43	484.09
6840	2368.83	0.43	169.82	13.10	2204.97	205.26	747.54
7620	2137.22	0.44	214.05	13.07	2161.71	244.12	756.34
8880	2250.95	0.45	268.95	13.04	2094.80	278.69	821.02
10080	2068.19	0.45	220.41	13.00	2046.83	332.59	809.16
12720	1893.91	0.47	466.18	12.94	1912.02	468.45	807.07
17100	1843.17	0.50	620.96	12.85	1725.19	612.17	893.28
21240	1573.90	0.52	821.86	12.80	1566.59	785.14	864.54
22560	1439.13	0.53	936.34	12.79	1519.15	840.36	848.99
25500	1257.48	0.55	1122.30	12.77	1395.73	983.04	810.47
27000	1364.95	0.56	1052.86	12.76	1359.70	1011.98	824.63
29460	1198.86	0.58	1230.20	12.75	1278.17	1091.33	829.01
30660	1104.16	0.58	1202.36	12.75	1250.80	1133.24	799.92
33060	1004.76	0.60	1132.02	12.74	1222.98	1221.53	678.96
34380	1178.85	0.60	1152.46	12.74	1208.92	1227.67	694.82
K_w (m/s)	DS K_w	% ErrorK_w	D_w	DS D_w	% ErrorD_w		
3,10E-08	8,98E-09	28,94	0,8577	0,4949	57,70		
K_s (m/s)	DS K_s	% Error K_s	D_s	DS D_s	% Error D_s		
2,91E-08	6,04E-09	20,77	0,578	0,05187	8,97		

Tabla 7. Valores experimentales y calculados del experimento 4 realizado con melazas

t (s)	C _{Be(w)} (ppm)	pH _w	C _{Be(s)} (ppm)	pH _s	C _w calculada (ppm)	C _s calculada (ppm)	C _o calculada (ppm)
0	3282.11	0.88	0.00	13.16	3282.11	0.00	0.00
2252	3168.06	0.88	211.07	13.13	3093.07	27.45	323.18
3900	2845.66	0.88	142.29	13.10	2982.66	102.04	394.82
5100	2820.74	0.88	117.79	13.10	2913.30	150.93	435.75
7500	2736.56	0.89	249.01	13.09	2776.81	250.78	509.05
8760	2790.48	0.89	200.85	13.08	2719.16	284.76	556.38
11220	2584.69	0.90	214.32	13.07	2621.37	390.95	539.59
12480	2644.26	0.91	402.38	13.07	2565.04	425.60	582.94

14400	2425.36	0.92	455.01	13.06	2484.09	514.68	566.67
16320	2305.29	0.93	670.00	13.05	2315.01	610.07	714.07
19800	2180.82	0.95	1030.69	13.04	2134.98	777.54	739.17
21420	2144.68	0.96	721.92	13.04	2096.72	840.45	689.87
23220	2025.76	0.97	774.52	13.03	2054.67	920.55	613.77
24720	1978.25	0.98	1110.31	13.03	1995.12	982.88	608.22
26340	1924.14	0.99	993.89	13.02	1949.58	1048.10	568.86
27900	1869.81	1.00	1225.13	13.02	1890.65	1109.14	5864.64
29640	1771.55	1.01	1336.50	13.01	1822.40	1183.49	552.44
31500	1969.47	1.02	994.07	13.01	1796.21	1206.87	558.06
Kw (m/s)	DS Kw	% ErrorKw	Dw	DS Dw	% ErrorDw		
1,73E-08	1,78E-09	10,30	0,7891	0,2053	26,01		
Ks (m/s)	DS Ks	% Error Ks	Ds	DS Ds	% Error Ds		
1,06E-09	5,08E-10	47,92	0,02421	0,0137	56,58		

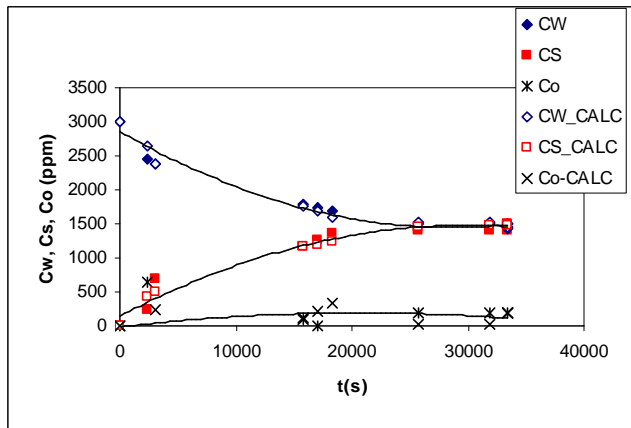


Figura 5. Perfiles de concentración de betaína en el exp. 1

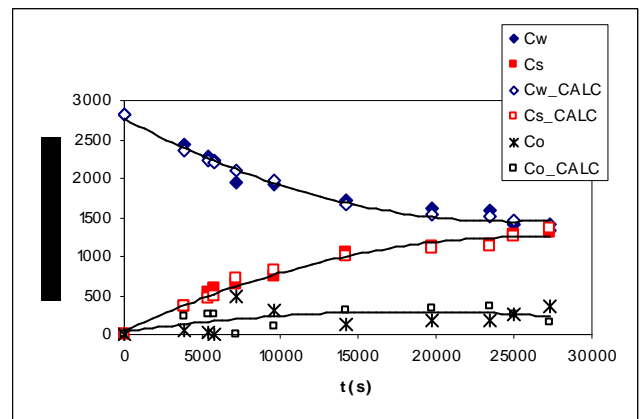


Figura 6. Perfiles de concentración de betaína en el exp. 2

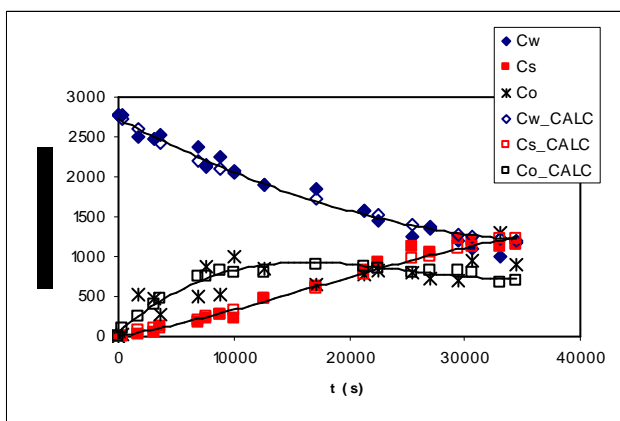


Figura 7. Perfiles de concentración de betaína en el exp. 3

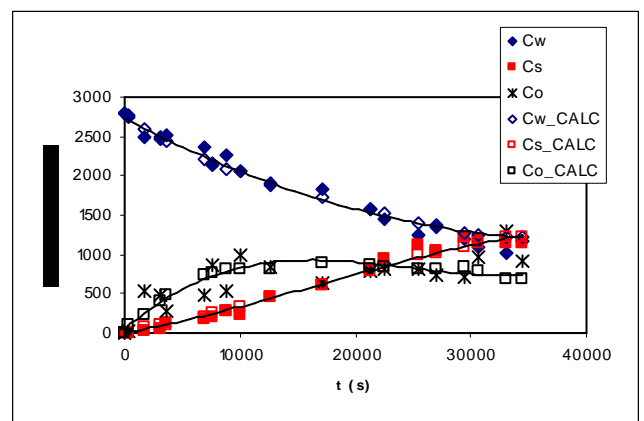


Figura 8. Perfiles de concentración de betaína en el exp. 4

La figura 9 muestra los perfiles de concentración de betaina en las cuatro experiencias realizadas junto con los resultados previos de un sistema de referencia a 30 °C realizado en un estudio anterior en el que no hay sacarosa y la solución de reextracción es NaOH 1 M. Los flujos de las fases de todos los sistemas fueron idénticos ($Re_w=Re_o=Re_s=5$) y se utilizó el mismo agente de extracción (2,5%w/w DNNSA en n-heptano). En la tabla 9 se muestran los valores del ajuste del sistema de referencia.

Tabla 9. Coeficientes globales de transferencia de materia referidos a la fase alimentación y a la fase stripping para la experiencia realizada a 30°C. (Sistema de referencia)

K_w (m/s)	DS K_w	D_w	% Error K_w	DS D_w	% Error D_w
2,26E-08	1,15E-08	0,0632	50,73	0,04478	70,85
K_s (m/s)	DS K_s	D_s	% Error K_s	DS D_s	% Error D_s
4,35E-09	2,29E-09	0,01359	52,57	0,005409	39,80

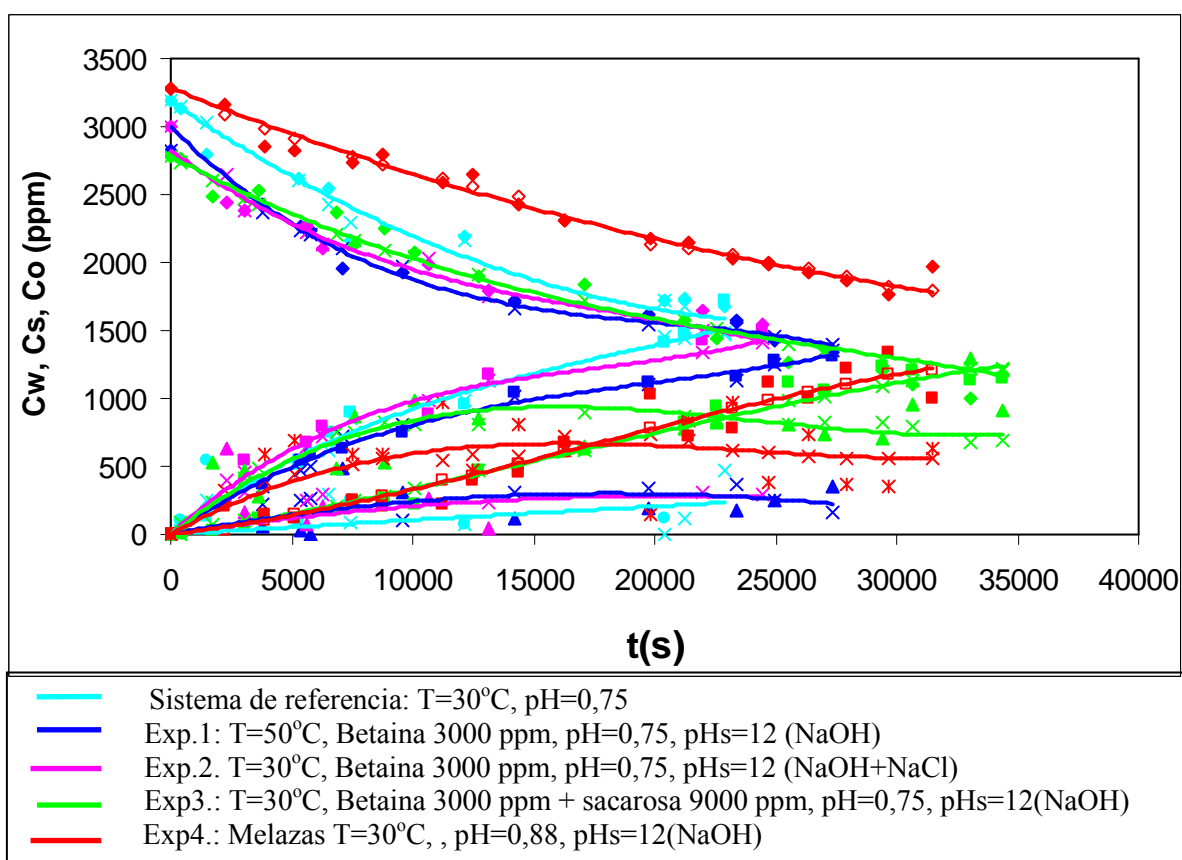


Figura 9 Concentración de betaina en el tiempo. Resultados experimentales (símbolos) y calculados (líneas)

La tendencia de las curvas mostradas en la Fig. 9 reflejan que un aumento de la T (exp. 1) proporciona un aumento de la velocidad de extracción de betaina. El ajuste de los resultados revela que ambos coeficientes de transporte K_w y K_s son mayores en el sistema 1 que en el sistema de referencia. El aumento de iones Na^+ en la solución de reextracción (exp.2) incide fundamentalmente sobre la cinética de reextracción, aumentando la velocidad de transferencia de materia en el módulo II. Consecuentemente, el valor de K_s en la experiencia 2 es un orden de magnitud mayor que en la experiencia de referencia. Con relación a la presencia de sacarosa (exp. 3) se

puede observar que la cinética de extracción en el módulo I no se ve afectada con relación a la cinética de referencia, pero sin embargo incide de forma notoria sobre la velocidad de reextracción, disminuyendo la velocidad de transferencia de materia en el módulo II y, por tanto, aumentando el contenido en betaina en fase orgánica. El valor de K_w en la exp. 3 es similar al de la exp. de referencia y K_s es algo menor,

La experiencia 4 realizada con melazas muestra una cinética de recuperación de betaina manifiestamente más lenta que las anteriores con valores de K_w y K_s más pequeños. La presencia de otros compuestos en el medio, principalmente sacarosa junto con fructosa, glucosa y melanoidinas (compuestos coloreados) que se extraen por solubilidad en el diluyente (n-heptano) retardan el proceso de difusión de la betaina hacia la fase orgánica ralentizando severamente la transferencia de materia en el módulo I. Por el contrario, la curva de reextracción de betaina muestra una tendencia similar a la de la experiencia 3, si bien el valor de K_s es un orden de magnitud menor.

Efecto de la presencia de sacarosa

En la experiencia 3 realizada con sacarosa y en la experiencia 4 realizada con las melazas se observa extracción de sacarosa. La disminución de la concentración de sacarosa en la alimentación no se refleja en un aumento proporcional en el tanque de reextracción. En el tanque de alimentación se produce la hidrólisis parcial de la sacarosa en monosacáridos y productos coloreados procedentes de su degradación y de la reacción de Maillard lo que provoca un aumento del color a lo largo del tiempo de proceso. En la fase de reextracción se observa igualmente un aumento del color a lo largo del tiempo debido a la reextracción de compuestos coloreados y de monosacáridos desencadenante de reacciones de formación del color. La diferencia entre la concentración de sacarosa en el tanque de alimentación y en el tanque de reextracción no puede por tanto imputarse a la fase orgánica, sino a los monosacáridos y productos de su degradación, no cuantificados con nuestro método de análisis, que están presentes en las fases acuosas de alimentación y de reextracción debidos a los pH extremos de dichos medios [1,2]. La Figura 10 refleja la variación de la concentración de sacarosa en las fases de alimentación y reextracción en las experiencias 3 y 4. Las tendencias las curvas son bastante similares lo que parece indicar que la velocidad de hidrólisis y de extracción de sacarosa es también semejante en ambos sistemas y, por tanto, independiente de la concentración de sacarosa, mientras que será fuertemente dependiente del pH y de T.

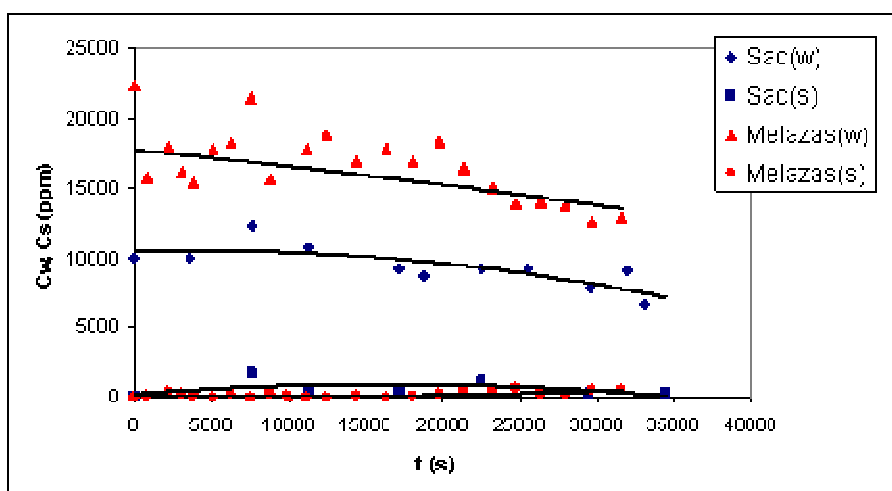


Figura 10 Perfiles de concentración de sacarosa en las experiencias 3 y 4.

La tabla 15 muestra el % de recuperación de betaina en el tanque de reextracción para un tiempo concreto de proceso. Se observa el menor grado de recuperación en las experiencias con sacarosa (Exp. 3 y 4) y el efecto positivo de aumentar la temperatura. El % de recuperación en la exp 2 fue similar al de referencia, por lo que se consideró suficiente una concentración 1M de iones Na^+ en la solución de reextracción.

Tabla 15 Grado de recuperación y concentraciones de betaina en los tanques transcurrido un tiempo particular de proceso

Experiencia	t(s)	C_w^0 (ppm)	C_w (ppm)	C_s (ppm)	C_o (ppm)	Grado de recuperada en fase de reextracción (% masa)
Referencia	22873	3185,04	1464,91	1482,15	475,95	46,53
1	25000	3000	1531,70	1439,95	56,67	48,00
2	25000	2827	1454,48	1251,37	242,29	44,26
3	25000	2784	1395,73	983,04	810,47	35,31
4	25000	3282,11	1995,12	982,88	608,22	29,95

Experiencia en celdas

Con el fin de estudiar el equilibrio entre fases se realizaron experiencias de extracción líquido – líquido poniendo en contacto directo volúmenes iguales de ambas fases de 5mL, facilitando el contacto por agitación y separando las fases por centrifugación a 4500 rpm durante 45 minutos. El grado de extracción obtenido por balance de materia a partir de las concentraciones de las fases acuosas en el equilibrio se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados del equilibrio L-L de las mezclas de betaina y sacarosa a distintos pHs.

Alimentación			F.o. Heptano		F.o. Heptano+DNNSA	
C betaina (ppm)	C sacarosa (ppm)	pH	% E Be	% E Sac	% E Be	% E Sac
2811,22	10709,95	6,16	3,31	12,46	69,79	17,02
3075,68	11045,09	0,71	2,73	27,03	39,79	30,61
2888,84	10422,20	12,93	3,01	28,18	2,66	28,39

Cuando la fase orgánica contiene solo n-heptano, el grado de extracción de betaina, en torno al 3%, no se ve afectado por el pH del medio. El grado de extracción obtenido coincide con el valor obtenido a pH básica con DNNSA, indicando que en ambos casos se produce solo extracción física de la betaina anfotérica. A pH ácido el %E aumenta hasta un 40% como consecuencia de la extracción química de la betaina catiónica. A pH natural el %E es mayor del obtenido a pH ácido, pero teniendo en cuenta que el pH de equilibrio disminuye hasta un valor de pH=2 se puede deducir que a este pH tiene lugar también un proceso de extracción reactiva con el DNSSA según la reacción 17. En

presencia de H^+ esta reacción se desplaza hacia la izquierda disminuyendo el grado de conversión de la reacción, lo que justifica la menor extracción a pH ácido que a pH natural. Este resultado induce a pensar en la conveniencia de realizar el proceso integrado en contactores a partir de alimentaciones a pH natural en vez de pH ácido, sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que el consumo de H^+ que requiere la sal DNNSNa procedente de la etapa de reextracción para su transformación en ácido es suficientemente alto para inhibir la presencia de betaina catiónica e impedir en pocos segundos el proceso de extracción.

En relación al %E de sacarosa debemos considerar válido el valor próximo al 12% de extracción física a pH natural tanto en presencia como en ausencia de DNNSA. Los elevados grados de extracción mostrados a pH ácido y básico no corresponden propiamente con extracción de sacarosa sino con la desaparición de sacarosa de la fase acuosa por hidrólisis, especialmente favorecida a $6 < \text{pH} < 8$, y formación de compuestos de la reacción de Maillard cuya conversión depende del pH, de la T y del contenido de agua [1,2].

6. CONCLUSIONES

En este apartado se presentan las conclusiones más relevantes alcanzadas en el estudio de un proceso integrado de extracción - reextracción de betaína de disoluciones acuosas utilizando la tecnología de ultrafiltración extractiva con contactores de membrana. Los resultados más relevantes del estudio se relacionan a continuación:

- Se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso de recuperación de betaina de melazas de azucarera utilizando un proceso integrado de extracción -reextracción en contactores de membrana con las siguientes condiciones de operación: fase orgánica de 2,5% w/w de DNNSA en n-heptano, alimentación de melaza diluida (50 g/L) a $\text{pH} = 0,75$ y una solución de reextracción de NaOH 1M. La circulación de las fases fue en corrientes paralelas con flujo interno de las fases acuosas y flujo externo de la fase orgánica ajustadas a valores del $\text{Re}_w = \text{Re}_o = \text{Re}_s = 5$
- El mecanismo de recuperación de betaina supone un proceso de extracción facilitado por reacción química entre el ácido DNNSA y la forma catiónica de la betaina en el módulo de extracción y la posterior reacción de intercambio iónica con los iones Na^+ en el módulo de reextracción. El resultado conlleva la transferencia de betaina del tanque de alimentación al de reextracción y la transferencia de iones Na^+ en sentido contrario, siendo el gradiente de iones Na^+ la fuerza impulsora del proceso global.
- El grado de recuperación de betaina y las cinéticas de extracción y reextracción se ven favorecidas al aumentar la temperatura y al aumentar la concentración de iones Na^+ en el tanque de reextracción.
- Las cinéticas de extracción son lentas, de tal forma que transcurridos 9 horas de operación el porcentaje de recuperación de betaína fue próximo al 41%, estando el sistema todavía alejado del equilibrio.
- Simultáneamente a la extracción de betaina y en menor extensión tiene lugar la extracción física de sacarosa. La recuperación de sacarosa medida a través de su concentración en la fase de reextracción fue en torno al 2% frente al 41% de betaína lo que demuestra la selectividad del proceso para la separación betaína – sacarosa.
- El mayor inconveniente encontrado es la extracción y el desarrollo en el tiempo de compuestos coloreados como consecuencia de los pH extremos de las fases acuosas de alimentación y de reextracción.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Coca et al., Study of coloured components formed in sugar beet processing, *Food Chemistry* 86 (2004) 421–433.
- [2] M. Coca et al., Evolution of colorants in sugarbeet juices during decolorization using styrenic resins, *Journal of Food Engineering* 89 (2008) 429–434
- [3] Frederic Thalasso, Jaap van der Burgt, Vincent O’Flaherty and Emer Colleran, Large-scale anaerobic degradation of betaine *J Chem Technol Biotechnol* 74: (1999) 1176±1182
- [4] C.M. Hoffmann et al., Impact of different environments in Europe on yield and quality of sugar beet genotypes, *Europ. J. Agronomy* 30, 1 (2009) 17-26
- [5] S. Giacobello, G. Storti, G. Tola, Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 23-35.
- [6] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for recovery of betaine from molasses. *European Patent Application*. 0 345 511 A2. Date of publication 13.12.89.
- [7] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for recovery of betaine from molasses. *United States Patent*. 5,127,957. July 7, 1992.
- [8] Heikkila H, Goran H., Jarmo K., Method for the fractionation of molasses. *United States Patent*. 6,093,326. July 25, 2000.
- [9] Lawson-Yuen, H.L. Levy, The use of betaine in the treatment of elevated homocysteine, *Molecular Genetics and Metabolism* 88 (2006) 201-207.
- [10] Zöllei, A. Szabó, J. Kaszaki, L. Tiszlavicz, M. Ghyczy, M. Boros, Betaine-palmitate reduces acetylsalicylic acid-induced gastric damage in rats, *Scand. J. Gastroenterol.* 36 (2001) 811-816.
- [11] S.K. Kim, Y.C. Kim, Y.C. Kim, Effects of singly administered betaine on hepatotoxicity of chloroform in mice, *Food. Chem. Toxicol.* 36 (1998) 655-661.
- [12] L. Carolei, I.G.R. Gutz, Simultaneous determination of three surfactants and water in shampoo and liquid soap by ATR-FTIR, *Talanta* 66 (2005) 118-124.
- [13] Esteve-Garcia E. and Mack S., The effect of DL-methionine and betaine on growth performance and carcass characteristics in broilers: *Animal Feed Science and Technology* 87 (2000) 85-93.
- [14] H. Granö, J. Yli-Kauhaluoma, T. Suortti, J. Käki, K. Nurmi, Preparation of starch betainate: a novel cationic starch derivative, *Carbohydr. Polym.* 41 (2000) 277-283.
- [15] Gabelman A. and Hwang S-T., Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, 159 (1999) 61-106
- [16] Prasad R. and Sirkar K.K., Membrane-Based Solvent Extraction, in *Membrane Handbook*, Eds. Ho W.S.W. and Sirkar K.K., Chapman & Hall, New York, 1992, pp. 727-763.
- [17] Kiani A., Bhave R.R. and Sirkar K.K., Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane, *J. Membr. Sci.*, 20 (1984) 125-145.
- [18] TP Chendrimada et al., Determination of the betaine content of feed ingredients using high-performance liquid chromatography, *J Sci Food Agric* 82:1556–1563 (online: 2002)

- [19] E. Rajakyla, M. Palopski, Determination of sugars and betaine in molasses by HPLC *Journal of Chromatography*, 282 (1983) 595 -602
- [20] R. Kertész et al., Membrane-based solvent extraction and stripping of phenylalanine in HF contactors, *J. Membr. Sci.*, 257 (2005) 37–47
- [21] L. Burgos et al., Mass transfer in extractive ultrafiltration of α -phenylglycine with TOMACl in a hollow fiber contactor, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005) 9–18
- [22] Gyura et al., Separation of non-sucrose compounds from the syrup of sugar-beet processing by ultra- and nanofiltration using polymer membranes, *Desalination* 148 (2002) 49-56
- [23] S.-H. Lin, C.-N. Chen, Simultaneous reactive extraction separation of amino acids from water with D2EHPA in hollow fiber contactors, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 771–780
- [24] C. Kenter and C. M. Hoffmann, Changes in the processing quality of sugar beet (*Beta vulgaris* L.) during long-term storage under controlled conditions, *International J. Food Sci. Technol.* 2009, 44, 910–917
- [25] Coelho I.M., Silvestre P., Viegas R.M.C., Crespo J.P.S.G. and Carrondo M.J.T., Membrane-Based Solvent Extraction and Stripping of Lactate in Hollow-Fibre Contactors, *J. Membr. Sci.*, 134 (1997-b) 19-32.
- [26] Prasad R. and Sirkar K.K., Microporous Membrane Solvent Extraction. *Sep. Sci. Technol.*, 22 (2,3) (1987) 619-640.
- [27] Andrews, L.S., Godshall, M.A., Moore, S. , Sucrose degradation under model processing conditions *Journal of Food Science* Volume 67, Issue 5, (2002),1621-1624