

Desarrollo y evaluación de un sistema de membrana líquida en flujo de Taylor para la remoción de ácido láctico

Alan Didier Pérez Ávila

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

Ing. Químico, M. Sc., Ph.D., Javier Fontalvo Alzate

Línea de Investigación en Intensificación de procesos

Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías G.I.A.N.T.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia

2014



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Development and evaluation of a liquid membrane system using Taylor flow regime for lactic acid recovery

Ing. Químico, Alan Didier Pérez Ávila

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia

2014

A mis padres Ricardo y Eunice

“Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.”

Albert Einstein

“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the entire world, and all there ever will be to know and understand.”

Albert Einstein

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por su apoyo incondicional, su compañía, sus consejos, su paciencia y su amor. A mi familia por sus voces de aliento y apoyo. A mis hermanos en especial Pacho por todo su apoyo y confianza. A todos los integrantes de G.I.A.N.T. por su colaboración y grata compañía. A Luis Miguel y Michel. Al profesor Javier Fontalvo por sus enseñanzas, sus consejos, su apoyo, su trabajo y especialmente por permitirme trabajar en esta idea tan prometedora. A la profesora Sneyder Rodríguez por su apoyo y confianza. A Oriana, Eduvier, y Daniel por su gran apoyo y momentos agradables durante la experimentación y trabajo en el laboratorio. A Wilmar y Jesús por sus consejos y enseñanzas. A todos mis amigos y a la vida.

Agradezco también a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales por su financiación en el proyecto "*Preparación de membranas líquidas para la separación de ácidos orgánicos*" con la convocatoria del programa Nacional de proyectos para el fortalecimiento de la investigación, la creación y la innovación en posgrados de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015 y la Convocatoria del programa Nacional de apoyo a estudiantes de posgrado para el fortalecimiento de la investigación, creación e innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015 (códigos 19057 y 25549 respectivamente).

Resumen

En esta investigación se propone un concepto de membrana líquida en flujo de Taylor (MLFT), para el cual se desarrolló un montaje experimental que permite evaluar el desempeño del sistema. La membrana líquida de Taylor se sintetizó para la remoción de ácido láctico (AL) y se ajustó un modelo termodinámico que predice el equilibrio líquido-líquido del sistema ácido láctico (AL), trioctilamina (TOA), 1-dodecanol, agua con una suma de mínimos cuadrados inferior a 2.6×10^{-3} . Se encontró que la máxima concentración de ácido láctico en la fase orgánica está limitada por la concentración de TOA en una relación estequiométrica 1:1 (TOA:AL).

CONFIDENCIAL

Palabras clave: Flujo de Taylor, membrana líquida, pertracción, ácido láctico, intensificación de procesos.

Abstract

In this study a liquid membrane concept in Taylor flow is proposed and an experimental setup was developed to assess the performance of the system. The liquid membrane in Taylor flow regime was tested for the removal of lactic acid (AL). was fitted to experimental data that predicts the liquid-liquid equilibria for the system lactic acid, trioctylamine (TOA), 1-dodecanol and water with a least square sum lower than 2.6×10^{-3} . It was found that the maximum lactic acid concentration in the organic phase is limited by the TOA concentration with a stoichiometric ratio 1:1 (TOA:AL).

CONFIDENCIAL

Keywords: Taylor flow (Slug flow), liquid membrane, pertraction, lactic acid, process intensification.

Contenido

1. Procesos para la recuperación de ácido láctico	5
1.1 Introducción.....	5
1.2 Adsorción e intercambio iónico.....	7
1.3 Extracción con solvente (reactivo y no reactivo).....	8
1.4 Membranas	10
1.4.1 Extracción líquido-líquido con membranas contactoras	10
1.4.2 Electrodialisis.....	11
1.4.3 Micro y nano-filtración.....	13
1.4.4 Membranas líquidas	14
1.5 Conclusión	16
2. Membranas líquidas.....	19
2.1 Introducción.....	19
2.2 Mecanismos de transporte	20
2.2.1 Difusión pasiva	20
2.2.2 Transporte facilitado	22
2.3 Tipos de membranas líquidas.....	24
2.3.1 Membrana líquida <i>bulk</i>	24
2.3.2 Membrana líquida soportada	25
2.3.3 Membrana líquida en emulsión	27
2.4 Ventajas del uso de membranas líquidas en procesos de separación no convencionales	29
2.5 Aplicación de membranas líquidas en procesos de separación.....	29
2.5.1 Remoción de hidrocarburos.....	30
2.5.2 Remoción de ácidos orgánicos	30
2.5.3 Remoción de metales	31
2.5.4 Otras aplicaciones	33
2.6 Información confidencial.....	34
2.6.1 Información confidencial	34
2.6.2 Información confidencial	34
2.7 Información confidencial.....	34
3. Información confidencial.....	37
3.1 Información confidencial.....	37
3.2 Información confidencial.....	37
3.3 Información confidencial.....	37
3.3.1 Información confidencial	37
3.3.2 Información confidencial	37
3.4 Información confidencial.....	37

4. Información confidencial.....	41
4.1 Información confidencia	41
4.2 Información confidencial	41
4.2.1 Información confidencial.....	41
4.2.2 Información confidencial.....	41
4.2.3 Información confidencial.....	41
4.3 Información confidencial	41
4.3.1 Información confidencial.....	41
4.3.2 Información confidencial.....	41
4.4 Información confidencial	41
5. Recomendaciones y perspectivas.....	43

Lista de figuras

Figure 2-1: Esquema de un sistema de membrana líquida.....	20
Figure 2-2: Difusión pasiva a través de la membrana líquida [56,70].....	21
Figure 2-3: Contra-transporte por difusión pasiva [67,70].....	21
Figure 2-4: Co-transporte por difusión pasiva [67,70].....	22
Figure 2-5: Transporte facilitado [56,70].	22
Figure 2-6: Transporte competitivo facilitado.	23
Figure 2-7: Efecto del transporte facilitado.	24
Figure 2-8: Configuraciones para una membrana líquida bulk [67].....	25
Figure 2-9: Membrana líquida soportada [56,67].	26
Figure 2-10: Membrana líquida emulsificada [67].	28
Información confidencial	

Lista de tablas

Tabla 1-1:	Resinas de intercambio iónico utilizadas en la remoción de AL.	7
Tabla 1-2:	Sistemas de extracción con solvente utilizados para la remoción de AL.	9
Tabla 1-3:	Sistemas de membranas utilizados como medios contactores en la extracción con solvente del AL.....	11
Tabla 1-4:	Sistemas de electrodiálisis en la recuperación de AL.....	12
Tabla 1-5:	Sistemas de filtración utilizados para la remoción de AL.....	13
Tabla 1-6:	Sistemas de remoción de AL con membranas líquidas.....	15
Tabla 2-1:	Remoción de hidrocarburos con ML.	30
Tabla 2-2:	Remoción de ácidos orgánicos con ML.....	31
Tabla 2-3:	Remoción de metales aplicando ML.	32
Información confidencial		

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
Ca	Número de capilaridad
C	Concentración
F	Moles alimentadas
g	Parámetro de interacción binaria (NRTL)
J	Flux
K_m	Coefficiente de reparto
k_I	Constante cinética directa
k_{-I}	Constante cinética inversa
k_{AL}	Coefficiente transferencia de masa
K_{eq}	Constante de equilibrio químico
L	Longitud
L	Moles en equilibrio fase I o II
R	Constante de los gases
T	Temperatura
U	Velocidad fase dispersa
v	Velocidad fase continua
W	Relación de velocidades
x	Fracción molar equilibrio
z	Fracción molar alimento

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
γ	Coefficiente de actividad
ξ	Grado de avance
μ	Viscosidad de líquido fase continua
σ	Tensión superficial interfase fluido/fluido

Subíndices

Subíndice	Término
1	Fase I
2	Fase II
B	Burbuja
i	Interfase
f	Fase donadora

Subíndice	Término
<i>m</i>	Fase membrana
<i>l</i>	Líquido fase continua
<i>s</i>	Fase aceptora
<i>S</i>	Slug

Superíndices

Superíndice	Término
<i>I</i>	Fase I
<i>II</i>	Fase II
<i>eq</i>	En el equilibrio

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>A</i>	Fase aceptora
<i>AL</i>	Ácido láctico
<i>AL-TOA</i>	Complejo
<i>BLM</i>	Membrana líquida bulk
<i>CTA</i>	Triacetato de celulosa
<i>D</i>	Fase donadora
<i>D/M</i>	Interfase donadora-membrana
<i>D2HPA</i>	Bis(2-etilexil) ácido fosfórico
<i>ELM</i>	Membrana líquida en emulsión
<i>F.A.</i>	Fase acuosa
<i>F.O.</i>	Fase orgánica
<i>FT</i>	Flujo de Taylor
<i>IL</i>	Líquido iónico
<i>M</i>	Fase membrana
<i>M/A</i>	Interfase membrana-aceptora
<i>ML</i>	Membrana líquida
<i>MLFT</i>	Membrana líquida en flujo de Taylor
<i>MTPA</i>	Di(2-etilexil) ácido fosfórico
<i>PLA</i>	Ácido poliláctico
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno
<i>PVDF</i>	Polivinilidenofluoruro
<i>p</i>	Coefficiente estequiométrico TOA
<i>q</i>	Coefficiente estequiométrico AL
<i>S</i>	Soluto
<i>SLM</i>	Membrana líquida soportada
<i>TBP</i>	Tributil fosfato
<i>TLAHCL</i>	Tri-n-dodecilamonio perclorato
<i>TMA</i>	Trimetilamina
<i>TnOA</i>	Tri-n-octilamina
<i>TOA</i>	Trioctilamina
<i>TOMAC</i>	o-nitrofeniloctil eter
<i>1DC</i>	1-dodecanol

Introducción

Las membranas líquidas han recibido una creciente atención en la literatura científica y en la industria por su alta selectividad y por su efectividad para la remoción de metales y diferentes tipos de componentes orgánicos. En la industria de la hidrometalurgia y en la minera se han utilizado membranas líquidas para remover metales tales como cobre, plata, cadmio, molibdeno, selenio, mercurio, cromo, zinc entre otros. En general metales nobles y pesados que se encuentran en efluentes, cuya presencia en estas corrientes presentan un alto grado de toxicidad causando un impacto nocivo en el ambiente. Las membranas líquidas se han utilizado también en fermentación para remover compuestos orgánicos, en principalmente ácidos como el cítrico, láctico, málico, butírico, benzoico, succínico entre otros, de modo que se obtiene fermentaciones con mayores rendimientos que las fermentaciones convencionales y además permite una operación en continuo.

Las membranas líquidas soportadas y en emulsión son consideradas con el mayor potencial para su aplicación industrial entre las diferentes tipos de membranas líquidas. Las membranas soportadas han presentado problemas de estabilidad mecánica. La fase membrana (uno o todos sus componentes) se pierde en el transcurso del proceso, de modo que éste se debe reponer. Esta reposición de fase membrana implica una parada en la operación para embeber el soporte de fase membrana. Además esta pérdida de fase membrana causa una disminución en la remoción debido a que el volumen de fase membrana varia y/o su composición disminuye (en el caso cuando se cuenta con *carrier*, si este se pierde en mayor proporción que su diluyente). Sin embargo, este tipo de membrana líquida presenta una alta relación de área superficial/volumen, permitiendo un mayor contacto entre las fases, respecto a los sistemas de extracción con solvente. Por otro lado, las membranas en emulsión presentan una alta área superficial por unidad de volumen y espesores delgados de fase membrana. En general, este sistema requiere de agentes surfactantes para mantener la estabilidad de la emulsión, representando una resistencia adicional a la transferencia de masa. La operación requiere de varias etapas,

incluidas las de emulsificación y decantación. Debido a la estabilidad que proporciona el surfactante en la emulsión, se dificulta la separación de las fases.

Esta tesis propone un nuevo tipo de contacto de membrana líquida en donde

CONFIDENCIAL

En esta tesis la membrana líquida en flujo de Taylor se ha aplicado para la remoción de ácido láctico. Este estudio ha explorado teórica y experimentalmente las condiciones de equilibrio entre la membrana líquida y una solución acuosa de ácido láctico, y el efecto de algunas condiciones hidrodinámicas sobre la remoción del mismo.

Los resultados de equilibrio muestran que no hay influencia de la temperatura sobre el equilibrio líquido-líquido en el rango de temperaturas evaluado (temperaturas en las que ocurre la fermentación ácido-láctica). En el equilibrio se presentaron fracciones molares de ácido láctico en la fase orgánica hasta casi dos órdenes de magnitud mayor respecto a la fase acuosa.

CONFIDENCIAL

1. Procesos para la recuperación de ácido láctico

1.1 Introducción

El ácido láctico (AL) es el componente principal del lactosuero ácido y se obtiene por fermentación del azúcar de la leche (lactosa) a través del *Streptococcus Lactis* [1], sin embargo, también puede ser producido a partir de glucosa, sacarosa, maltosa o dextrosa del almidón hidrolizado usando cepas de *Lactobacillus* [2]. El AL se produce naturalmente como dos enantiómeros que dan lugar a tres tipos de ácido láctico; el isómero L, el isómero D y el ácido racémico DL láctico [3]. El AL también puede ser producido por ruta petroquímica, de la cual solo se obtiene el ácido racémico DL láctico, a diferencia del ácido obtenido por ruta biocatalítica, que dependiendo de la cepa utilizada se puede obtener cualquiera de los dos isómeros ópticamente puros [4], o una mezcla de los estereoisómeros como en el caso del *Lactobacillus Bulgaricus*, que a partir de lactosa puede producir el ácido racémico DL láctico [5]. En la síntesis química del AL, el acetaldehído es usado como materia prima [1]. En este proceso, el acetaldehído reacciona en fase líquida con el ácido cianhídrico en medio básico y a altas temperaturas produciendo lactonitrilo, que posteriormente es recuperado por destilación. Este lactonitrilo se hidroliza en presencia de los ácidos sulfúrico y clorhídrico obteniéndose AL impuro. El AL impuro obtenido se esterifica con metanol y se produce metil-lactato y agua. La mezcla final de la esterificación se destila para purificar el metil-lactato, que luego se hidroliza en solución ácida obteniéndose AL y metanol. El metanol es recirculado en el mismo proceso [6]. En el proceso por lotes se esterifica el AL impuro para obtener metil-lactato. El éster se separa por destilación y se hidroliza para producir AL que luego es purificado por destilación nuevamente [7].

En la ruta biocatalítica, convencionalmente el AL es recuperado del caldo de fermentación como un precipitado de lactato de calcio por adición de hidróxido de calcio. Esta separación y las etapas finales de purificación representan más del 50% del costo

de producción [8]. En el proceso químico de obtención de AL, existen dos etapas de destilación y cuatro etapas de reacción, incluyendo una que ocurre a altas presiones, haciendo de éste un proceso de alta demanda energética.

El AL es un importante ácido orgánico con aplicación en diferentes industrias como las de alimentos, farmacéutica y cosmética. Se utiliza como intermediario en algunos procesos químicos [2,4,8] y en la industria de alimentos es usado como aditivo [2]. Los derivados poliméricos del AL son usados para la producción de solventes ambientalmente amigables, para la administración de fármacos o para la producción de vendas quirúrgicas, aprovechando que son biocompatibles y absorbibles por el cuerpo siendo metabolizados por medio del ciclo de Krebs [9]. Además puede ser transformado en etanol, propilenglicol, polímeros acrílicos y poliésteres [5,10,11]. Uno de los más importantes productos obtenidos a partir del AL, es el ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés), que es un polímero biodegradable y biocompatible utilizado en implantes médicos, suturas, pañales desechables entre otros [4]. Este biopolímero comparado con otros materiales poliméricos, como polietilenos, posee propiedades superiores como la resistencia a la luz ultravioleta, baja inflamabilidad y generación de humo, posee un rango de temperaturas de fusión entre los 120 y los 170 °C, es biodegradable y se obtiene a partir de recursos renovables reduciendo la dependencia de combustibles fósiles [2].

Debido a la importancia del AL, la ruta biocatalítica ha sido de interés, especialmente en el proceso de separación del lactato formado en la fermentación ya sea para evitar la inhibición por producto, o para purificar el AL del caldo de fermentación final [8,12]. Por otro lado, los costos de las etapas de separación en el proceso de producción de AL, ya sea por ruta química, petroquímica o biocatalítica, son elevados. Por estas razones se ha investigado en el desarrollo y aplicación de otras vías de separación y purificación del AL, como lo son la extracción con solvente, separación con membrana, e intercambio iónico [12].

1.2 Adsorción e intercambio iónico

Se ha demostrado que las resinas de intercambio iónico pueden ser efectivas para la remoción de AL de los caldos de fermentación debido a que disminuyen el efecto inhibitorio por concentración del producto y permite operar en continuo. De esta forma se obtiene una mayor productividad respecto al proceso convencional por lotes [13].

Tabla 1-1: Resinas de intercambio iónico utilizadas en la remoción de AL.

Resina utilizada	Estudio realizado	Referencia
Resina básica aniónica.	Piridina o amina ternaria o cuaternaria como grupos funcionales. Estireno o acrílico como matriz. El ajuste de pH permitió mantener una mayor selectividad.	[14]
Amberlita IRA-420	El sistema de fermentación y recuperación propuesto permite obtener un ácido L(+) láctico de alta pureza operando en continuo.	[15]
D-354	Presentó alta capacidad de intercambio iónico para el ácido L(+) y DL láctico.	[16]
Dowex MWA-1, Amberlite IRA-35 y Reilelex	La resina Dowex MWA-1 presentó la más alta selectividad respecto al AL.	[17]
IRA-400	Para pH diferentes (mayores o menores) al pKa se obtuvieron distintos mecanismos de absorción.	[18]
Amberlite IRA-92	Se determinó la velocidad de flujo, el pH, el volumen cargado y la columna para obtener alto rendimiento y pureza de AL.	[19]
AX-1	Se utilizó hidroxilo fenólico como grupo funcional en su estructura.	[20]
IRA-400 e IR-120	Se empacaron dos columnas en serie con las resinas y fueron evaluadas para la recuperación de AL proveniente del caldo de fermentado.	[21]
Amberchrom-CG300	Se diseñó y validó un sistema SMB (<i>Simulated moving bed</i> , de sus siglas en inglés) para la separación de los ácidos, succínico y láctico, operando en continuo.	[22]

En varios de los estudios realizados con resinas de intercambio iónico aplicadas en la separación de AL, se ha buscado obtener y/o identificar la mejor manera para alcanzar la mayor remoción de AL. Para ello se han probado diferentes resinas, modificaciones en su estructura, diferentes grupos funcionales o matrices y diferentes condiciones de operación, como se presenta en la tabla 1-1.

La isoterma de adsorción debe ser conocida, para determinar la capacidad de intercambio de la resina que permite cuantificar el AL que se puede remover de un medio. Varios de los estudios, presentados en la tabla 1-1, se enfocan en esta dirección además incluyen un mecanismo de adsorción para el soluto. En los otros se aplican resinas comerciales o modificadas como etapa de separación del AL producido en la fermentación ácido-láctica.

En estos estudios, se observa que al remover AL con resinas de intercambio iónico la productividad se ve favorecida respecto al sistema por lotes. Sin embargo, estos sistemas de resina de intercambio requieren de regeneración de la resina, lo que implica el uso de dos lechos empacados de resina. Mientras un lecho se encuentra en el proceso de adsorción del AL el otro lecho se encuentra en etapa de regeneración. Por otro lado, la regeneración del lecho requiere del uso de una base o un ácido que se consumen en cada regeneración y generan un efluente que debe ser recuperado o tratado.

1.3 Extracción con solvente (reactivo y no reactivo)

En la recuperación de AL por extracción, son varios los solventes que se han utilizado. Se ha evaluado principalmente el coeficiente de distribución para varios ácidos orgánicos incluido AL, la toxicidad del solvente, facilidad de recuperación y en el caso de las aminas ternarias (complejantes), la constante de complejación [12,23–30].

Las aminas ternarias han resultado ser el mejor extractante debido a que ofrecen altos valores en los coeficientes de distribución, encontrándose una buena capacidad de extracción a pHs en el medio bajos. Sin embargo, la mayoría de las cepas disponibles para la fermentación de glucosa en AL adquieren su mayor actividad a pHs altos [11]. En

la tabla 1-2 se presentan diferentes sistemas de extracción que han sido utilizados para la remoción de AL.

Para la extracción con solvente se ha observado que el uso de un agente reaccionante, permite mayores rendimientos de extracción. No obstante, en los sistemas de extracción con solvente se requiere grandes volúmenes de solvente para la recuperación del soluto deseado. Además, este solvente debe ser recuperado, requiriéndose una etapa adicional como sucede en los sistemas de resinas de intercambio iónico.

Tabla 1-2: Sistemas de extracción con solvente utilizados para la remoción de AL.

Extractante/ Solvente	Estudio realizado	Referencia
Alamina	Se evaluó la influencia de sales y lactosa sobre la extracción.	[5]
336/Tolueno	Se evaluó diferentes estequiometrías de la reacción entre la amina y el AL.	[31]
TOA/Metil isobutil cetona	La Trioctilamina (TOA) es evaluada en tres diferentes solventes con distintos grados de toxicidad para la bacteria ácido-láctica.	[32]
TOA/Octanol		
TOA/Parafina líquida		
TMA/1-Decanol	La Trimetilamina (TMA) se aciduló (con H ₂ SO ₄ o con resina de intercambio catiónico) presentándose un efecto de reducción en el número de etapas para la extracción (hasta del 50% con las resinas).	[33]
Alamina 336/Octanol	El uso de la etapa de extracción permitió mejorar el rendimiento de glucosa a AL.	[8]
TnOA/Dodecano- Decanol	Se evaluó un modelo de equilibrio que tuvo en cuenta tres diferentes estequiometrías para la formación del complejo entre la Tri-n-octilamina (TnOA) y el AL.	[34]
Amina alquilada	Se diseñó un dispositivo que permite la separación del AL en varias etapas. Una de las etapas consta de extracción con una amina alquilada (pH de 4 a 2).	[35]
Alcohol butílico	Se comparó un proceso para recuperación de AL, que incluye dos etapas de destilación (vacío y molecular), con otro propuesto que utiliza una etapa de extracción con solvente en lugar de destilación al vacío, obteniéndose mayores rendimientos en el proceso con esta modificación.	[36]

1.4 Membranas

Los procesos de separación utilizando membranas han abierto una puerta para el desarrollo de las fermentaciones en continuo, puesto que permiten remover biomasa y productos utilizando menor cantidad de equipos, de menor tamaño, ofreciendo menores costos de operación y menor consumo energético en comparación con las tecnologías convencionales. Es así como se hacen relevantes algunos procesos con membranas como por ejemplo microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis [37].

Debido a que existen diferentes tipos de membranas, se han desarrollado varios procesos de separación de AL aplicando esta tecnología, como por ejemplo extracción con membrana, electrodiálisis, micro y ultrafiltración, y membranas líquidas. A continuación se presentan algunos estudios realizados para los tipos de membranas mencionados.

1.4.1 Extracción líquido-líquido con membranas contactoras

Para obtener mayores áreas de contacto, se ha combinado un sistema de membranas en el proceso de separación con extracción líquido-líquido, resultando un proceso más efectivo que la extracción convencional. La membrana en este caso hace las veces de medio contactor entre las fases de la extracción líquido-líquido. En la tabla 1-3 se presentan algunas investigaciones para recuperar AL.

Las membranas contactoras para la extracción permiten manejar mayores cantidades de flujo en unidades más pequeñas, lo que hace más atractivo el proceso, mejorando la seguridad, reduciendo la huella en planta e incrementando la versatilidad del proceso. Sin embargo, este proceso sigue requiriendo de la etapa de recuperación del extractante, y el uso de un co-extractante para la recuperación del solvente.

Las aminas ternarias y cuaternarias, son los agentes reactivos más utilizados en la remoción de AL tanto en la extracción con solvente como en la extracción con membrana, puesto que el complejo formado con el AL, presenta mayores velocidades de transferencia que otras sustancias evaluadas.

Tabla 1-3: Sistemas de membranas utilizados como medios contactores en la extracción con solvente del AL.

Extractante	Módulo o tipo de membrana	Estudio realizado	Referencia
Alamina 336/Alcohol oleico Alamina 336/n-dodecanol	Liqui-Cel 5PCM-106 (<i>Hollow-fiber</i>)	Se demostró que la fermentación extractiva para la producción de AL a partir de sustratos lignocelulósicos, puede ser estable operando en fed-batch.	[38]
TOA/Xileno	Microporous PVDF hydrophobic (GVHP)	El proceso se encuentra gobernado principalmente por la formación y disociación del complejo ácido-amina que ocurre en la interface.	[39]
TOMAC/Alcohol oleico	Hydrophilic polyolefin microporous (<i>Hollow-fiber</i>)	Se incorporó eficientemente el sistema de extracción al proceso de fermentación observándose la viabilidad de integración del proceso. Se utilizaron dos módulos HF (<i>Hollow-fiber</i>). EL primero se recupera AL. En el segundo se recupera el extractante con NaOH.	[40]
Alamina 336/2-octanol.	Liqui-Cel Extra Flow (<i>Hollow-fiber</i>)	Finalmente se obtiene una sal de lactato concentrada.	[4]

1.4.2 Electrodiálisis

El uso de esta tecnología en la remoción de AL, al igual que las resinas de intercambio iónico, surgió por la necesidad de aumentar la productividad y disminuir los efectos inhibitorios en la fermentación ácido-láctica debidos a la alta concentración del producto. En la tabla 1-4 se presentan algunos estudios realizados, para dicha aplicación.

La electrodiálisis parece prometedora puesto que disminuye el número de etapas del proceso de producción de AL, operando en continuo y con un sistema de fermentación-electrodiálisis *in situ*. Sin embargo, los costos energéticos, pueden ser altos.

Tabla 1-4: Sistemas de electrodiálisis en la recuperación de AL.

Tipo de membrana	Estudio realizado	Referencia
Membranas de intercambio iónico Neosepta CH-45T y Neosepta ACH-45T	El uso de este sistema permitió obtener una mayor productividad que los procesos convencionales, sin embargo, se presentó un ensuciamiento (<i>fouling</i>) en las membranas de intercambio aniónico.	[41]
Unidad de electrodiálisis modificada con membranas de intercambio iónico TS3B-2-5 Neosepta y CM-1 Neosepta AM-1	Se trabajó un sistema de dos etapas; Desalinización de la sal de lactato del caldo de fermentado y electrodiálisis de la sal de lactato purificada y acidificada. Se determinó la relación entre la resistencia eléctrica del conjunto de membranas y la concentración de lactato.	[42]
Unidad de electrodiálisis EUR2C con membranas de intercambio iónico CMX y AMX Neosepta	Se utilizó un sistema de electrodiálisis mono-polar y bi-polar. El transporte de agua a través de las membranas fue bajo permitiendo una alta concentración de AL.	[43]
Unidad de electrodiálisis BEL-500 con membranas de intercambio iónico CMH y AMH Ralex.	Se desarrolló un sistema en dos etapas, mono y bi-polar.	[44]
Electro dializador Micro Acylizer G3	Se evaluó un sistema de fermentación-separación en continuo con electrodiálisis. Alimentación intermitente y separación en continuo de AL. Se obtuvo alto rendimiento y productividad en este modo de operación.	[45]
Electro dializador Micro Acylizer G3	Se mantuvo el proceso reacción-separación en continuo durante 200 h con volumen de control obteniéndose productividades más altas que las de su trabajo anterior.	[46]
-	Se utilizó un lazo de control en el proceso reacción-separación con electrodiálisis operando en continuo. No se presentaron efectos inhibitorios del sustrato sobre la actividad de la bacteria.	[47]
Membranas de intercambio iónico IPE-AM-203.	La solución catódica se usó en dos fases como una emulsión O/W, para evitar el contacto continuo del solvente orgánico y así mantener la conductividad en el medio.	[48]

Tabla 1-4. (Continuación)

Tipo de membrana	Estudio realizado	Referencia
Membranas de intercambio iónico del proveedor Beijing Tingrun Membrane Technology Development Co	Se utilizó membranas bi-polares en sistema fermentación-electrodiálisis in-situ, operando por lotes. Se obtuvo un alto porcentaje de recuperación.	[49]
Membranas de intercambio iónico FAS-PET-130, JCM-II-05 y BPM-I	Se probó el sistema en continuo y se determinaron las condiciones apropiadas en el sistema in-situ.	[50]

1.4.3 Micro y nano-filtración

Estos tipos de membranas, dependiendo del tamaño de poro y material, pueden remover células o algunos compuestos de la fermentación. En general retiene azúcares, que son moléculas voluminosas y permiten el paso del AL.

Tabla 1-5: Sistemas de filtración utilizados para la remoción de AL.

Tipo de membrana	Estudio realizado	Referencia
Placa plana para nanofiltración de poliamida	Se operó en flujo cruzado. Se recuperó el monómero de AL proveniente del caldo de fermentado y el azúcar no convertido y retenido se recirculó.	[51]
Placa plana para nanofiltración (NF2, NF3 y NF2O)	El microfiltrado del caldo de fermentado fue alimentado al sistema de nanofiltración recuperándose el AL. El sistema presentó potencial para ser usado con otro sistema de membrana, para obtener AL altamente puro. Se modeló y simuló un sistema híbrido de fermentación-separación con membranas en dos etapas	[52]
-	(microfiltración y nanofiltración), con recirculación de azúcares y purificación de AL operando en continuo.	[53]
Placa plana de politetrafluoroetileno (PTFE)	Se utilizó B-ciclodextrina como selector quiral y se impregnó la membrana con Aliquat 336 modificado, para remover el ácido DL láctico.	[54]

Tabla 1-5. (Continuación)

Tipo de membrana	Estudio realizado	Referencia
Placa plana de Polivinilideno fluoruro (PVDF) para la microfiltración y NF-1 para nanofiltración	El sistema integrado con dos membranas (micro y nanofiltración) permitió la remoción selectiva del ácido L(+) láctico operando con flujo cruzado.	[55]

Los estudios presentados en la tabla 1-5 indican que éste tipo de tecnología modular, presenta potencial en términos de eco-amigabilidad, energéticos y de simplicidad, debido a que no solo reduce el número de etapas en el proceso, si no, que permite obtener una mayor productividad en una fermentación con alta densidad celular, de forma que el rendimiento del proceso se incrementa y el costo de producción se reduce.

1.4.4 Membranas líquidas

Son varios los estudios realizados para la remoción de ácidos orgánicos utilizando membranas líquidas. Entre estos ácidos orgánicos se encuentra el AL. En la tabla 1.6 se presentan algunos de los estudios realizados para la remoción utilizando membranas líquidas.

Se presentan básicamente dos tipos de membranas líquidas para la remoción de AL. Membranas líquidas soportadas y membrana líquidas en emulsión. En ambos tipos de membranas líquidas se presentan altas velocidades de transferencia de masa, que hacen atractiva la aplicación en los sistemas de fermentación para mantener una alta productividad. Sin embargo las membranas líquidas en emulsión requieren de un agente emulsificante como Span 80 o L113B para mantener estable la emulsión [56].

Las membranas líquidas soportadas presentan problemas de estabilidad en la fase membrana debido a la pérdida de ésta fase durante la operación. Como alternativa se han utilizado los líquidos iónicos. Estos se pueden preparar de acuerdo a las propiedades que se requieran (presión de vapor, viscosidad, densidad entre otros).

Tabla 1-6: Sistemas de remoción de AL con membranas líquidas.

Tipo de membrana	Fase membrana	Fase aceptora	Estudio realizado	Referencia
Soportada	TOA	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se removió ácido láctico y cítrico. Se determinó experimentalmente el coeficiente de distribución.	[57]
Soportada	TOA/xileno	Agua desionizada ó solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se desarrolló un modelo de permeación y se comparó con los resultados experimentales.	[58]
Soportada	Tetradecyl(trihexyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate/n-Dodecano	Solución acuosa de NaOH	El líquido iónico Cyphos IL-104 disuelto en dodecano fue evaluado para el proceso de pertracción de ácido láctico. Se planteó un mecanismo con co-transporte de agua a través de la membrana.	[59]
En emulsión	Alamina 336	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	En el modelo propuesto tiene en cuenta la disminución del núcleo por difusión en el glóbulo, y el hinchamiento en la fase membrana debido al transporte.	[60]
En emulsión	Alamina 336 + Span 80	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se evaluó experimentalmente el sistema del estudio anterior.	[61]
En emulsión	Tri-n-butilfosfato/ Keroseno + Span 80 o L113B	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se desarrolló un modelo que permite predecir la concentración efectiva de surfactante en la membrana y la relación hinchamiento-emulsión.	[62]
En emulsión	Tri-n-butilfosfato/ Keroseno TOA/Keroseno + Span 80 o L113B	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se estudió la permeación teórica y experimentalmente.	[63]
En emulsión	TOA/Heptano + Span 80	Solución acuosa de Na ₂ CO ₃	Se optimizaron las condiciones de pertracción para obtener el mayor porcentaje de recuperación de AL. La optimización se realizó utilizando "response surface methodology".	[64]

Se ha buscado en los IL aumentar la viscosidad de la fase membrana para mantener embebido dentro de los poros del soporte con una mayor fuerza. Se observó que el líquido iónico que ha permitido la remoción de AL en membranas líquidas es el IL-104 [56,65].

Tanto en membranas líquidas soportadas como en emulsión suele utilizarse un agente facilitador del transporte en la fase membrana y generalmente, para esta aplicación, se utiliza Alamina 336 o TOA. En esta misma fase se utilizan diferentes solventes que han sido evaluados respecto a la transferencia de masa.

Estos estudios en membranas líquidas han dado pie a otros respecto a la preparación de las membranas, buscando asemejarse en el modo de operación de las membranas líquidas. Por ejemplo, en uno de estos estudios se preparó una membrana de Triacetato de celulosa (CTA) con cloruro de trioctilamonio (TOMAC) como acarreador y o-nitrofeniloctil eter (NPOE) como plastificante. Esta membrana se evaluó para la remoción de AL, utilizando como fase de alimentación una solución acuosa de lactato y como fase aceptora una solución acuosa de cloruro de sodio. En el experimento se obtuvieron altos valores de flux de lactato y una baja solubilidad de TOMAC en la solución acuosa [12].

1.5 Conclusión

El ácido láctico, es un ácido orgánico con diversas aplicaciones, ya sea como materia prima de otros productos (farmacéuticos, poliméricos entre otros) o como aditivo en alimentos. De estos productos el PLA, es una de las principales aplicaciones del AL, debido a su gran biocompatibilidad y biodegradación.

En el proceso de producción de AL los rendimientos son bajos y por el contrario los costos de las etapas de separación son altos, siendo cerca del 50% del costo total del proceso.

Debido a que las rutas químicas y petroquímicas de producción de AL presentan un elevado número de etapas de separación para obtener el AL puro, la ruta biocatalítica ha sido la más estudiada. En estos estudios e investigaciones, se han desarrollado sistemas

en los cuales se puede mantener la fermentación en continuo, removiendo biomasa y AL. De allí surgieron procesos de separación no convencionales que operan en continuo con la fermentación ya sea *in situ* o no. La tecnología de membrana ha resultado prometedora en este campo, permitiendo mantener el proceso en continuo y con altos rendimientos. El uso de la tecnología de membrana en el proceso de obtención de AL, permite combinar diferentes etapas para remover lo que se desea en la fermentación (producto y/o biomasa) y evitar los efectos inhibitorios. De esta forma no solo se obtiene una mayor productividad, sino que también se tiene un proceso de menor costo energético, con menos etapas y modular.

2. Membranas líquidas

2.1 Introducción

Generalmente cuando se habla de tecnología de membrana se mencionan procesos tales como micro, nano y ultrafiltración, pervaporación, electrodiálisis y osmosis inversa. Estas membranas son sólidas, algunas porosas, otras no porosas y algunas con cargas iónicas de forma que permiten la permeación selectiva de sustancias. Sin embargo, las membranas también pueden ser líquidas.

Se define a una membrana líquida (ML), como una barrera líquida semipermeable inmisible en dos fases fluidas que permite el transporte selectivo de una o varias sustancias a través de ella desde una fase a la otra [56,66]. Al igual que en las membranas sólidas, si una de las sustancias que se transfiere a través de la membrana se transfiere a una mayor velocidad, la separación es posible. Este tipo de membranas se han utilizado para procesos de purificación de efluentes, remoción de ácidos orgánicos, polisacáridos, algunos metales e hidrocarburos entre otros [56].

Al proceso de separación mediante membranas líquidas se denomina pertracción o perstracción. En este proceso se encuentran presentes tres fases fluidas: una fase líquida inmisible en las otras dos fases, denominada fase membrana (M), una fase de alimentación denominada fase donadora (D) y una fase que recibe el soluto separado, denominada fase aceptora (A). En la fase donadora se encuentra el soluto que se desea remover. Este soluto se difunde en la fase membrana y se transporta a través de ella hasta llegar a la fase aceptora [67].

En la separación con membranas líquidas, el soluto debe ser soluble en la fase membrana (M) y debido a una diferencia de potencial químico entre las interfases de la membrana (interfases D/M y M/A), se da el transporte de este soluto a través de ella (figura 2-1).

Para mejorar el transporte a través de la membrana, se utiliza un agente activo (*carrier*) en la fase membrana que reacciona con el soluto transportándose a una mayor velocidad que sin este facilitador del transporte.

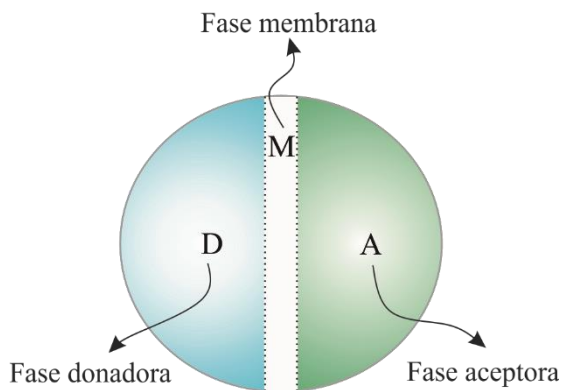


Figure 2-1: Esquema de un sistema de membrana líquida.

En este capítulo se mostrarán los principales mecanismos de transporte a través de membranas líquidas, los diferentes tipos de membranas líquidas y algunas aplicaciones. Al final del capítulo, se presentan generalidades del flujo de Taylor y posteriormente se propone un nuevo tipo de contacto en membranas líquidas utilizando el flujo de Taylor.

2.2 Mecanismos de transporte

El transporte en membranas líquidas incorpora la extracción líquido-líquido y separación con membrana en una sola operación [56]. A diferencia del caso de extracción líquido-líquido, no se requiere de una etapa de recuperación del solvente, y las cantidades utilizadas de este son marcadamente menores. Esto último, debido a que simultáneamente suceden los procesos de extracción líquida y recuperación del solvente. Esencialmente existen dos mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas: difusión simple (llamada también difusión pasiva) y transporte facilitado (que puede ocurrir con un transporte acoplado de difusión pasiva) [68].

2.2.1 Difusión pasiva

Es la difusión de un componente desde la fase donadora hasta la fase aceptora a través de la fase membrana como se presenta en la figura 2-2. En este tipo de transporte no

ocurre reacción química en la membrana, sin embargo, cuando el soluto llega a la interfase M/A puede ocurrir reacción química para mantener el gradiente de concentración del soluto en la membrana. Este tipo de difusión se debe al gradiente de potencial químico entre las interfaces D/M y M/A [56].

También se puede dar el caso en que dos sustancias se transfieran por difusión en direcciones opuestas, es decir una sustancia desde la fase donadora a la fase aceptora y otra sustancia desde la fase aceptora a la fase donadora (figura 2-3), denominándose contra-transporte [69]. Este tipo de transporte es similar al que se presenta a través de la pared celular, donde hay permeación de sustancias de afuera hacia adentro de la célula y viceversa. Si el transporte de ambas sustancias es en la misma dirección (donadora a aceptora, figura 2-4), se denomina co-transporte [66,69].

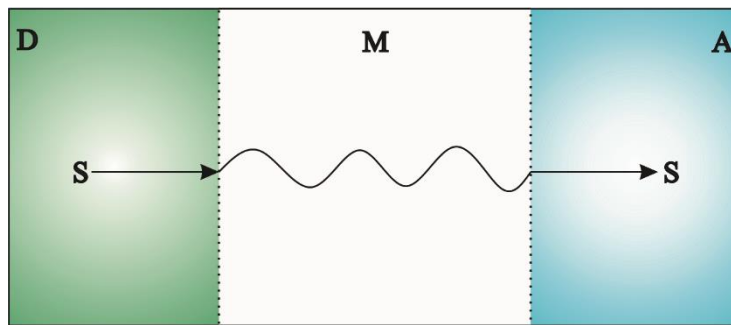


Figure 2-2: Difusión pasiva a través de la membrana líquida [56,70].

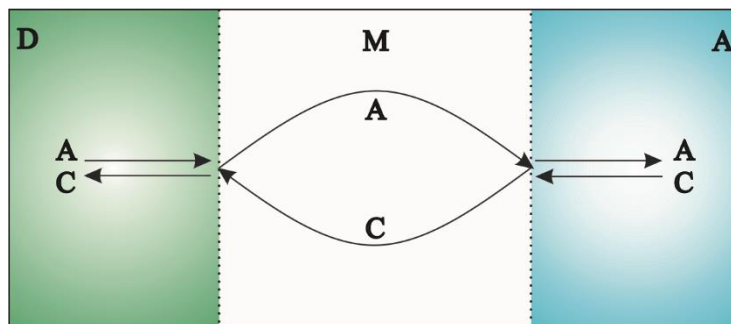


Figure 2-3: Contra-transporte por difusión pasiva [67,70].

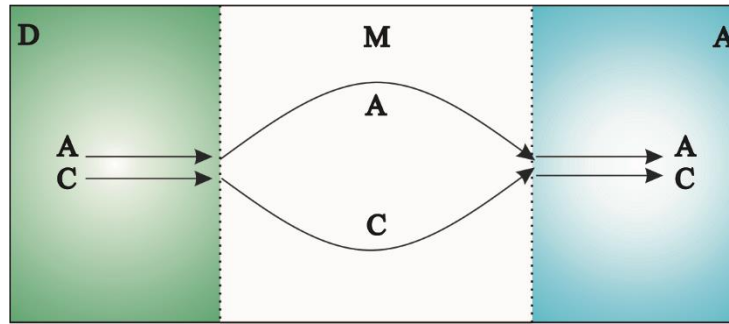


Figure 2-4: Co-transporte por difusión pasiva [67,70].

2.2.2 Transporte facilitado

Este mecanismo de transporte toma lugar cuando la fase membrana contiene un agente activo (B), que reacciona de forma reversible con un componente de la fase donadora (C), como se observa en la figura 2-5. Dicha reacción ocurre en la interfase D/M. En esta interfase las condiciones termodinámicas deben favorecer la formación del equilibrio químico en la dirección directa de la reacción (el sentido de formación del complejo) para formar el complejo CB, que se transfiere a través de la membrana hasta llegar a la interfase M/A. En esta interfase la reacción de equilibrio se ve favorecida en el sentido inverso (descomplejación), de modo que la especie donada queda en la fase aceptora, y el agente activo vuelve a la interfase D/M para formar de nuevo el complejo CB [67,68]. En este proceso las velocidades de reacción usualmente son altas, de forma que la transferencia de masa es la etapa controlante.

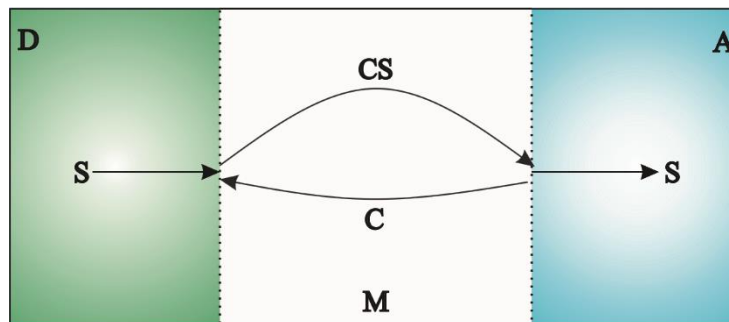


Figure 2-5: Transporte facilitado [56,70].

La velocidad de transferencia de masa en el transporte facilitado puede llegar a ser varias veces mayor respecto a la difusión simple, lo que mejora la eficiencia del proceso.

Dentro del transporte facilitado se podrían dar tres diferentes tipos de transportes; Co-transporte acoplado, contra-transporte acoplado y transporte competitivo. Este tipo de transporte generalmente es común para la transferencia de iones a través de membranas líquidas [68].

El transporte competitivo, se presenta cuando en la fase donadora se encuentran dos o más sustancias que pueden reaccionar con el *carrier*. En este caso existe una competencia entre dos o más sustancias de la fase donadora por formar un complejo y transferirse a la fase aceptora. Este tipo de transporte se presenta en la figura 2-6. El transporte acoplado competitivo se observa también en membranas biológicas, como ocurre con el monóxido de carbono y el oxígeno que se unen a la hemoglobina formando los respectivos complejos que se transportan a través de la membrana. En este caso tanto el oxígeno como el monóxido compiten por la hemoglobina para formar el complejo [66].

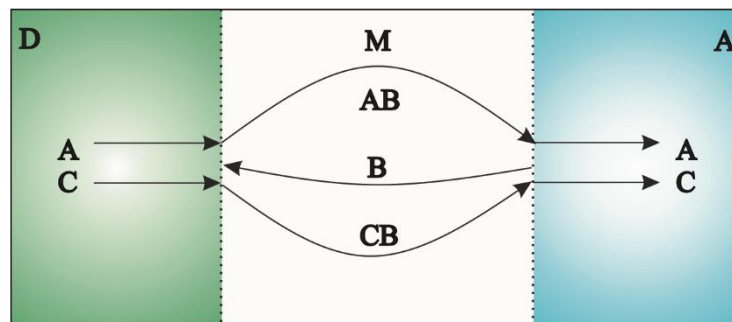


Figure 2-6: Transporte competitivo facilitado.

- **Transporte facilitado vs difusión pasiva**

Como se menciona anteriormente existen básicamente dos mecanismos de transporte; difusión pasiva y transporte facilitado. El transporte facilitado ocurre a una mayor velocidad que la difusión pasiva y aumenta con la diferencia de la actividad ($\Delta\alpha$) del componente a través de la membrana aplicada en el sistema, hasta llegar a un punto máximo donde el flux se hace constante (figura 2-7). Por otro lado, la difusión simple aumenta linealmente con el incremento de la diferencia de actividad ($\Delta\alpha$). La diferencia del flux entre los dos mecanismos de transporte mencionados, para una diferencia de presiones parciales aplicada, se denomina efecto facilitado.

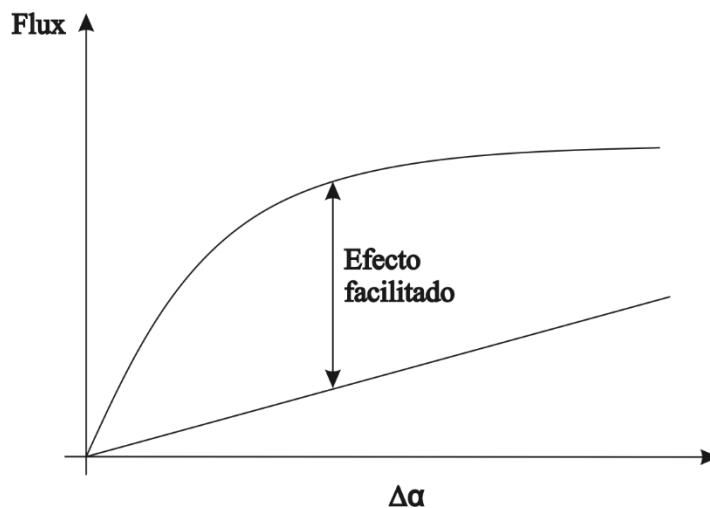


Figure 2-7: Efecto del transporte facilitado.

Como se observa en la figura 2-7, para valores altos de $\Delta\alpha$ el flux se hace constante para el transporte facilitado. Este efecto se debe a la saturación del componente removido sobre el *carrier* [66]. Se observa también que a valores muy bajos de $\Delta\alpha$ el efecto del transporte facilitado es pequeño, sin embargo un pequeño incremento en $\Delta\alpha$ eleva marcadamente el flux. Existe un valor de $\Delta\alpha$ que permite el mayor aprovechamiento del transporte facilitado, utilizando un $\Delta\alpha$ óptimo. El uso de un *carrier* en membranas líquidas, no solo aumenta la velocidad de transporte sino que permite una mayor selectividad por el soluto [71].

2.3 Tipos de membranas líquidas

Las membranas líquidas se pueden clasificar según su configuración como membrana líquida *bulk*, membrana líquida soportada y membrana líquida en emulsión [56]. Las membranas líquidas soportadas y en emulsión presentan mayores aplicaciones a nivel industrial [67]. Las membranas líquidas *bulk* suelen utilizarse a nivel de laboratorio para medir las eficiencias del sistema de separación [67], sin embargo se han aplicado con algunas modificaciones para el tratamiento de efluentes [56].

2.3.1 Membrana líquida *bulk*

Las membranas líquidas *bulk* (BLM, de sus siglas en inglés), consisten generalmente en un arreglo de tubo en U, donde se tienen las tres fases líquidas. En la base del tubo se

ubica la fase membrana y en los extremos, la fase donadora y la fase aceptora. En algunos casos, las densidades de las fases no permiten este tipo de arreglo, por lo que se diseñan otros arreglos similares, como la tipo celda, que permite ubicar la fase membrana en la parte superior de modo que tenga contacto con las otras dos fases. En este caso también las fases aceptora y donadora se encuentren separadas por la membrana y/o una barrera sólida no permeable; material del tubo o de la celda [67]. En la figura 2-8 se presentan diferentes configuraciones de una membrana líquida *bulk* con arreglo en U o celda. EL arreglo en celda de las figuras 2-8 b y d, se utiliza cuando por diferencias de las densidades la fase membrana se debe ubicar en la parte inferior.

Generalmente se emplea agitación en los sistemas BLM para mejorar la transferencia de masa, y reducir el tiempo de operación. Las BLM se han utilizado a nivel de laboratorio y permiten evaluar el desempeño del proceso [69].

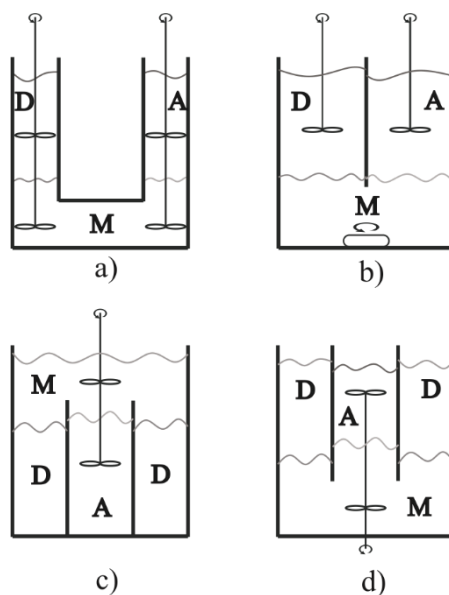


Figure 2-8: Configuraciones para una membrana líquida bulk [67].

2.3.2 Membrana líquida soportada

Las membranas líquidas soportadas (SLM, de sus siglas en inglés) constan de un soporte sólido poroso, en el que un líquido orgánico, se deposita dentro de los poros de la membrana manteniéndose allí por fuerzas capilares y por afinidad de la membrana con el soporte [56,69].

Este tipo de membrana presenta la ventaja de tener altas relaciones de área superficial/volumen. Sin embargo, a medida que transcurre el proceso de pertracción la eficiencia disminuye debido a las pérdidas por arrastre de la fase membrana [72,73]. Estas pérdidas, se pueden mitigar utilizando materiales adecuados, afines con la fase membrana, empleando fases fluidas con diferencias considerables en sus densidades, eligiendo un soporte con un tamaño de poro adecuado que mantenga la fase membrana en los poros debido a las fuerzas capilares, y controlando la diferencia de presiones. También se ha utilizado la adición de un gel en la superficie del soporte poroso para evitar dichas pérdidas, de modo que se mantiene más estable la membrana.

En la figura 2-9 se presenta un esquema típico de SLM, donde el soporte sólido es una estructura porosa. El módulo puede ser de placa plana, tubular, *hollow-fiber* o *spiral-wound* [56,70]. La fase membrana puede estar separada también a ambos lados por membranas poliméricas delgadas [66]. Cuando se utiliza una membrana plana el módulo se asemeja a una celda y la orientación de la placa puede ser horizontal o vertical, sin embargo, se prefiere la ubicación vertical puesto que cuando está ubicada horizontalmente la gravedad puede afectar la permanencia de la membrana líquida dentro del soporte poroso.

Este tipo de membranas presenta potencial en aplicaciones a nivel industrial [56], sin embargo, se requiere de investigación para mejorar la estabilidad de las membranas y del proceso.

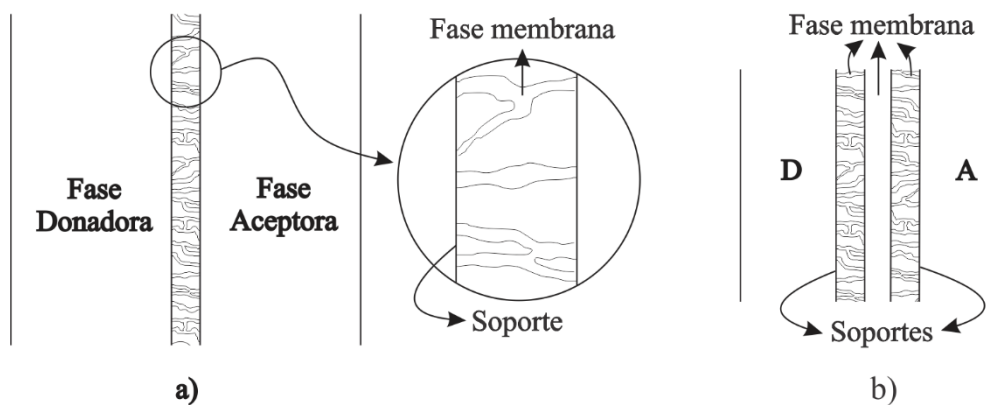


Figure 2-9: Membrana líquida soportada [56,67].

- **Avances respecto a SLM**

El mayor problema que han presentado las membranas líquidas soportadas ha sido respecto a la estabilidad mecánica. A medida que ocurre el proceso, uno o todos los componentes de la fase membrana se van perdiendo, lo que ocasiona una disminución de la velocidad y/o selectividad del transporte (por pérdida del *carrier*). Una solución ha sido impregnar la superficie del soporte con un gel que retiene la fase membrana, sin embargo, este gel representa una resistencia adicional a la transferencia de masa [56]. Como respuesta a este problema, ha surgido la aplicación de los líquidos iónicos cuyas propiedades se pueden modificar de acuerdo a cada necesidad específica de separación [74]. Se busca mayor viscosidad para mantener la membrana líquida retenida con mayor fuerza dentro de los poros del soporte [75,76]. En general, éstos líquidos poseen presiones de vapor casi despreciables y altas viscosidades que permiten que el sistema sea más estable [65]. Por otro lado, el uso de líquidos iónicos en SLM permite la separación de algunos gases como H₂, N₂, CH₄ y CO₂, que pueden encontrarse en mezclas binarias, ternarias o cuaternarias [77].

2.3.3 Membrana líquida en emulsión

Las membranas líquidas en emulsión (ELM, por sus siglas en inglés), corresponden a un sistema agua/aceite/agua (w/o/w, en inglés), conformado por una emulsión de dos fases inmiscibles (emulsión w/o primaria). Una fase es orgánica y está compuesta por un surfactante (agente superficialmente activo), un solvente inmisible en agua, y un extractante encargado del transporte selectivo. La otra fase de la emulsión es acuosa (fase aceptora), no obstante también se puede formar un sistema o/w/o [78].

En la figura 2-10 se presenta un esquema del sistema de ELM, donde se observa un glóbulo grande de fase membrana. Alrededor de la fase membrana se encuentra la fase donadora y dentro de la fase membrana se presentan pequeños glóbulos de fase aceptora. Los glóbulos negros de fase aceptora se encuentran saturados de la sustancia que se transporta desde la fase donadora y los glóbulos blancos están libres de soluto y con capacidad de recibirlo.

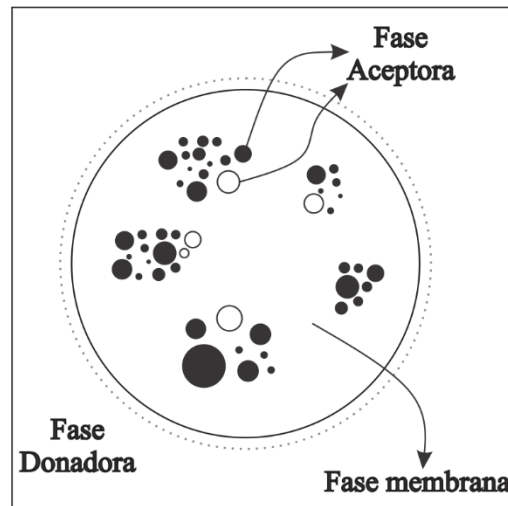


Figure 2-10: Membrana líquida emulsificada [67].

Este tipo de membrana posee una alta área superficial por unidad de volumen y un espesor de fase membrana muy delgado, favoreciéndose el flux del componente que atraviesa la membrana, sin embargo, el espesor de la capa interfacial depende de que tan estable sea la emulsión [56].

En el proceso de separación con membranas líquidas en emulsión se presentan tres etapas; preparación de la emulsión, contacto de la emulsión con la alimentación y destrucción de la emulsión [67]. La cantidad de surfactante añadido en la primera etapa afecta el flux en la membrana y la estabilidad de la emulsión. Debido a esto, es fundamental establecer la mejor relación entre surfactante y fase membrana (cantidad óptima de surfactante), de forma que el flux no disminuya considerablemente y la emulsiones se mantengan estables evitando contaminación del medio. En la etapa de contacto con la alimentación se debe establecer las condiciones que permitan el mayor contacto sin coalición de las emulsiones [56,79]. Y en la tercera etapa se debe calentar la emulsión hasta separar las fases y decantarlas. Entre mayor estabilidad de la emulsión, mayor será el requerimiento energético en esta etapa.

2.4 Ventajas del uso de membranas líquidas en procesos de separación no convencionales

Las membranas líquidas poseen, en relación con las membranas sólidas, un flux que es varios órdenes de magnitud mayor, debido a que la difusión en líquidos es mayor que en sólidos [67]. Las SLM permiten altas áreas de contacto (mayores a las de BLM). En las ELM, la fase membrana puede ser bastante delgada en comparación a la membrana sólida, reduciéndose así la resistencia a la transferencia de masa y en adición poseen mayor área superficial en comparación con SLM.

Respecto a otros procesos de separación, los sistemas de membranas líquidas son modulares y de menor tamaño, el consumo energético es bajo y pueden ser más selectivos en la remoción de sustancias.

Las membranas, incluidas las líquidas, se pueden acoplar a procesos de separación o reacción, para obtener mayores rendimientos y aumentar la eficiencia del proceso, como en el caso de la destilación, absorción, fermentación entre otros [56,80].

Por otro lado, las aplicaciones de las membranas líquidas son diversas. Incluyen los campos de la química orgánica e inorgánica, petroquímica y bioprocesos. Entre estas aplicaciones están la remoción de productos de fermentación, recuperación de metales tóxicos en efluentes, hidrocarburos y compuestos orgánicos [56].

2.5 Aplicación de membranas líquidas en procesos de separación

A pesar de que las membranas líquidas son una nueva tecnología, se han estudiado múltiples aplicaciones en operaciones de separación. Se ha observado que una gran parte de las aplicaciones se ha centrado en la remoción de metales pesados y productos de procesos fermentativos, no obstante, también se ha aplicado a procesos petroquímicos, farmacéuticos y ambientales. A continuación se presentan algunas aplicaciones de membranas líquidas para remoción de componentes de interés industrial.

2.5.1 Remoción de hidrocarburos

La separación de hidrocarburos utilizando membranas líquidas ha sido estudiada para la industria química y petroquímica. Las sustancias de mayor interés, hasta el momento, han sido el fenol, las parafinas, isoparafinas, oleofinas y cicloparafinas (naftas), usando ELM (o/w/o), donde el benceno y el tolueno son los solutos usuales y en una menor proporción, el etilbenceno, hexeno, y o-xileno [67]. En la tabla 2-1, se indican algunas aplicaciones de ML para la remoción de hidrocarburos.

Tabla 2-1: Remoción de hidrocarburos con ML.

Sustancia removida	Tipo de ML	Fase membrana	Referencia
Fenol	BLM y SLM	Cyanex 923/Keroseno	[81]
Benceno / Hexano	ELM	Span 20	[67]
1,3-propanodiol	SLM	IL Tetrapropil amonio	[82]

Generalmente el proceso de separación con ELM, opera por lotes, sin embargo también se puede operar en continuo. Desde el inicio del desarrollo de las ELM, las principales aplicaciones fueron remoción de hidrocarburos, aplicándose a recuperación de benceno, etilbenceno, tolueno y o-xileno [67]. Los líquidos iónicos se han utilizado también para la separación de estos hidrocarburos utilizando SLM, sin embargo han sido estudios más recientes que aún se encuentran en desarrollo, no obstante se pueden observar aplicaciones de ML en separación de hidrocarburos desde la década de los 70 [67].

2.5.2 Remoción de ácidos orgánicos

La separación de ácidos orgánicos, productos de fermentaciones, ha sido estudiada con diferentes membranas líquidas. En el primer capítulo se observó la diversidad de estudios realizados utilizando tecnología de membrana para recuperar el ácido láctico (AL), sin embargo no es el único ácido removido con ML. En la tabla 2-2 se presentan algunos ácidos orgánicos que fueron recuperados utilizando ML.

Los tres tipos de membranas líquidas (BLM, SLM, ELM) han sido probados para la remoción de ácidos orgánicos y se observó que las aminas ternarias y cuaternarias han sido las más utilizadas como fase membrana o *carrier*. Algunos alcanos, se usan también como fase membrana, pero la opción atractiva es una combinación del alcano o un alcohol, con un agente acarreador como TOA, Alamina 336 o TBP. Los líquidos iónicos empiezan a ser evaluados para esta aplicación, debido a que se pueden sintetizar de acuerdo a algunas necesidades específicas de la membrana.

Tabla 2-2: Remoción de ácidos orgánicos con ML.

Sustancia removida	Tipo de ML	Fase membrana	Referencia
Ác. cítrico y láctico	SLM	Alamina 336	[83]
Ác. cítrico	SLM	TnOA	[84]
Ác. cítrico y láctico	SLM	TOA	[57]
Ác. Láctico	ELM	TBP	[63]
Ác. cítrico	ELM	Alamina 336/Cloroformo + C-9232	[85]
Ác. cítrico, málico, succínico	BLM	1,2-dicloroetano/Amberlita LA-2	[86]
Ác. butírico	BLM	TOA/IL de fosfonio	[87]
Ác. benzoico	BLM	Hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano	[88]

2.5.3 Remoción de metales

La separación de metales es una importante aplicación de separación con membranas líquidas y de gran estudio en metalurgia. Los metales pueden presentarse en solución en forma de iones y así llevar a cabo el proceso de pertracción para removerlos del medio

[89]. Generalmente el propósito de esta remoción es de carácter ambiental [67]. En la tabla 2-3 se presentan algunas aplicaciones de ML para la remoción de metales.

Tabla 2-3: Remoción de metales aplicando ML.

Sustancia removida	Tipo de ML	Fase membrana	Referencia
Metales pesados	ELM	MTPA/Parafina shell sol T	[90]
Europio (III)	ELM	PC-88A/n-dodecano + Span 80	[91]
In(III)	SLM	ADOGEN 364/Keroseno	[92]
Cobre	BLM	LIX 65/Parafinas	[93]
	SLM	Aliquat 336	[67,94]
Cadmio	ELM	Tri lauril-amina/Keroseno	[95]
Plata	SLM	D2EHPA/Cyanex 471	[67]
Paladio	SLM		
Cadmio	ELM	Aliquat 336, D2HPA, TLAHCL Cyanex 923	[96]
Arsénico (V)	ELM	Cyanex 921/Parafina + Span 80	[97]

La separación de metales alcalinos (grupo 1 de la tabla periódica) aplicando la tecnología de ML ha sido objeto de gran estudio. El mecanismo de transporte a través de estas emula el mecanismo de las membranas celulares como la bomba de potasio y sodio [67]. Este tipo de mecanismo acoplado, es usado también para remover metales alcalinotérreos (grupo 2). Los estudios para esta aplicación se centran en la obtención del agente activo, que hace las veces de la proteína en el caso de la bomba de potasio y

sodio, es decir que forme un complejo con el ion metálico y facilite su transporte a través de la membrana líquida.

Generalmente se utilizan ELM para este tipo de separación, no obstante también se aplican las SLM, y como *carrier* se usan poliéteres y amino-derivados de éteres cíclicos, como por ejemplo, nitrofenol para la separación del Li^+ en una mezcla con Na^+ [67].

El cobre, a diferencia del resto de metales nobles ha sido más estudiado, debido a que se encuentra frecuentemente en aguas residuales provenientes de actividades mineras y se puede recuperar como una sustancia de valor agregado [78]. También, se conoce una gran variedad de agentes activos para su remoción [67,90]. De esta variedad de agentes activos, los más usuales para esta aplicación son los quelantes como LIX, ACORGA y KELEX, siendo LIX 984N el agente activo que se utiliza para SLM [94] y generalmente se emplea ácido sulfúrico como fase aceptora [67].

El molibdeno en soluciones nítricas se puede extraer por extracción con solvente mediante Alamine 336 (amina ternaria) o Aliquat 336 (sal de amonio cuaternaria) [98], que también pueden ser usados como *carrier* en un proceso de pertracción.

La remoción de metales pesados como Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) y Hg(II) tiene una importante aplicación en membranas líquidas en el campo de tratamiento de aguas residuales en plantas metalúrgicas y de incineración [65]. La remoción de Cr(VI) también ha sido objeto de estudio, al igual que el selenio, Se(IV) y Se(VI) , puesto que son metales tóxicos que se encuentran en las aguas subterráneas, y se pueden tratar aplicando membranas líquidas [90].

2.5.4 Otras aplicaciones

Por otro lado, existen aplicaciones con menos estudios, pero con gran potencial. Entre estas aplicaciones se encuentran la desalinización de agua (SLM) [99], la remoción de Penicilina G (SLM) [100], remoción de otro medicamento como el (S)-amlodipino (SLM) [101], la recuperación de compuestos orgánicos aromáticos como Imidazol (ELM) [102] y separación de algunos gases como CO_2 , N_2 , O_2 , y CH_4 (SLM) [77,103–105].

2.6 Información confidencial

2.6.1 Información confidencial

2.6.2 Información confidencial

2.7 Información confidencial

3. Información confidencial

3.1 Información confidencial

3.2 Información confidencial

3.3 Información confidencial

3.3.1 Información confidencial

3.3.2 Información confidencial

3.4 Información confidencial

4. Información confidencial

4.1 Información confidencia

4.2 Información confidencial

4.2.1 Información confidencial

4.2.2 Información confidencial

4.2.3 Información confidencial

4.3 Información confidencial

4.3.1 Información confidencial

4.3.2 Información confidencial

4.4 Información confidencial

5.Recomendaciones y perspectivas

CONFIDENCIAL

A. Anexo: Deducción de las ecuaciones para el modelo termodinámico de ELL

Si en un sistema de dos fases líquidas (I y II), tanto la fase líquida I, como la fase líquida II se encuentran en equilibrio y en el sistema toma lugar una reacción química de equilibrio en cada fase, se deben cumplir simultáneamente las ecuaciones de equilibrio de fases como de equilibrio químico a temperatura y presión constantes [148].

En el sistema de estudio es probable que no todas las sustancias participen de la reacción química, y para estas sustancias el balance de materia estará descrito por la distribución de cada compuesto en ambas fases [148,149]:

$$F \cdot z_i = L_1 \cdot x_i^I + L_2 \cdot x_i^{II} \quad (\text{A-1})$$

En la ecuación (A-1) F representa las moles totales iniciales en la mezcla, z_i las composiciones de cada una de las sustancias mezcladas al inicio, de modo que el producto $F \cdot z_i$, representa las moles de cada componente. Ahora si hay equilibrio de fases con distribución de cada sustancia en ambas fases, se denomina L_1 como las moles totales en la fase I, x_i^I las composiciones de cada sustancia en esta misma fase y L_2 las moles totales en la fase II con las respectivas composiciones de cada sustancia x_i^{II} .

Un balance de materia para un sistema reactivo donde no ocurre equilibrio de fases en función del grado de avance queda [148]:

$$n_j = n_{j,0} \pm \nu_j \xi \quad (\text{A-2})$$

Donde las moles iniciales de cada sustancia vendrán siendo el producto $F \cdot z_i$, por lo tanto la ecuación (A-2) se reescribe como:

$$n_j = F \cdot z_j \pm v_j \xi \quad (\text{A-3})$$

En la ecuación (A-3), v_j representa el coeficiente estequiométrico de la sustancia j , y ξ el grado de avance de la reacción. Ahora, si para el balance de materia con reacción química en la ecuación (A-3) tenemos en cuenta que las moles se distribuyen en ambas fases, como en la ecuación (A-1), se debe cumplir que:

$$n_j = L_1 \cdot x_j^I + L_2 \cdot x_j^{II} \quad (\text{A-4})$$

$$\therefore L_1 \cdot x_j^I + L_2 \cdot x_j^{II} = F \cdot z_j \pm v_j \xi \quad (\text{A-5})$$

La ecuación (A-5) representa entonces, el balance de materia en el sistema en equilibrio donde las sustancias se distribuyen entre ambas fases y adicionalmente ocurre reacción química, en cualquiera de las dos fases. Especificando el balance para cada fase, en donde cada una se tiene una reacción de equilibrio, se obtiene:

$$L_1 \cdot x_j^I + L_2 \cdot x_j^{II} = F \cdot z_j \pm v_j \xi_I \quad (\text{A-6})$$

$$L_1 \cdot x_k^I + L_2 \cdot x_k^{II} = F \cdot z_k \pm v_k \xi_{II} \quad (\text{A-7})$$

Donde j son las sustancias que participan en la reacción de la fase I, con su grado de avance ξ_I y k las sustancias que participan en la reacción de la fase II con grado de avance ξ_{II} .

Para el modelo de equilibrio de fases, en un sistema en donde ambas fases se encuentran en fase líquida se debe cumplir que el producto entre el coeficiente de actividad y la composición de cada sustancia por aparte, debe ser igual al mismo producto de la misma sustancia en la otra fase [149,150].

$$(\gamma \cdot x)_i^I = (\gamma \cdot x)_i^{II} \quad (\text{A-8})$$

Y también se debe cumplir la ecuación de equilibrio químico en cada fase, para una reacción de una mezcla líquida [150,151]:

$$K_{eq,I} = \prod_{j=1}^r (x_j \gamma_j)^{\nu_j} \quad (\text{A-9})$$

$$K_{eq,II} = \prod_{k=1}^s (x_k \gamma_k)^{\nu_k} \quad (\text{A-10})$$

Y en adición se debe cumplir para las fracciones molares

$$\sum_i^N x_i^I = 1 \quad (\text{A-11})$$

$$\sum_i^N x_i^{II} = 1 \quad (\text{A-12})$$

En la tabla A-1 se presenta el número de ecuaciones para un sistema de N sustancias, donde todas se encuentran en equilibrio de fases y en cada fase ocurre una reacción química de equilibrio.

Tabla A-1. Número de ecuaciones para un sistema de N sustancias.

Balances de materia, ecuación (A-1 y/o A-6, A-7)	N
Equilibrio de fases, ecuación (A-8)	N
Equilibrio químico, ecuación (A-9, A-10)	2
Sumatoria de fracciones molares, ecuaciones (3-11, 3-12)	2
Total	$2N+4$

Tabla A-2. Cantidad de variables del sistema.

$T, P, K_{eq,I}, K_{eq,II}, F$	5
z_i	N
x_i^I	N
x_i^{II}	N
L_1, L_2	2
ζ_I, ζ_{II}	2
Total	$3N+9$

En los balances de materia, se usa la ecuación (A-1) para las sustancias que no participan de la reacción pero si se distribuyen entre ambas fases, y las ecuaciones (A-6, A-7) para las sustancias que participan de la reacción y también se distribuyen en ambas

fases. En la tabla A-2 se presenta la cantidad de variables para el sistema y en la tabla A-3 las variables conocidas.

Para este sistema se tendrán entonces los siguientes grados de libertad.

$$G^{\circ} = (3N + 9) - (2N + 4) = N + 5 \quad \text{A-13)}$$

Tabla A-3. Cantidad de variables conocidas.

$T, P, K_{eq,I}, K_{eq,II}, F$	5
z_i	N
Total	$N+5$

De acuerdo al análisis de grados de libertad anterior, se especifican las ecuaciones, y variables que se deben conocer para resolver el sistema. El sistema anterior puede tener simplificaciones, como el caso en que solo ocurra una reacción química en una de las fases, o se puede presentar también, que no todas las sustancias se distribuyan en ambas fases, de acuerdo a su solubilidad, como se muestra en el siguiente caso de estudio.

El sistema anterior puede ser aún más general si se consideran múltiples reacciones en una o ambas fases. En la tabla A-4 se presenta cantidad de ecuaciones para este caso.

Tabla A-4. Cantidad de ecuaciones cuando se tiene múltiples reacciones.

Balances de materia, ecuación (3-1 y/o 3-6, 3-7)	N
Equilibrio de fases, ecuación (3-8)	N
Equilibrio químico, ecuación (3-9, 3-10)	R
Sumatoria de fracciones molares, ecuaciones (3-11, 3-12)	2
Total	$2N+R+2$

Por cada reacción de equilibrio en la fase I habrá una ecuación de equilibrio químico representado por la ecuación (A-9) y por cada reacción de equilibrio en la fase II habrá una ecuación de equilibrio químico representado por la ecuación (A-10), de forma que la cantidad total de reacciones se define como R . Para el sistema, se tendrá la siguiente cantidad de variables.

En la tabla A-5 se presenta la cantidad de variables para este caso.

Tabla A-5. Cantidad de variables para el caso cuando se tiene múltiples reacciones.

$T, P, K_{eq,I}, K_{eq,II}, F$	5
z_i	N
x_i^I	N
x_i^{II}	N
L_1, L_2	2
ζ_R	R
Total	$3N+R+7$

Para este sistema se tendrán entonces los siguientes grados de libertad presentados en la ecuación (A-14). En la tabla A-5 se presenta entonces las variables que se deben conocer en este caso.

$$G^\circ = (3N + R + 7) - (2N + R + 2) = N + 5 \quad (\text{A-14})$$

Tabla A-6. Cantidad de variables que se deben conocer para el caso de reacciones múltiples.

$T, P, K_{eq,I}, K_{eq,II}, F$	5
z_i	N
Total	$N+5$

Bibliografía

- [1] J.G. Speight, Chemical Process and Design Handbook, McGraw - Hill, 2002.
- [2] S. (University of M. Lee, Encyclopedia of chemical processing, Taylor & Francis Group, New York, 2006. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/E-ECHP-120007991> (accessed October 31, 2013).
- [3] C.M. Nguyen, G.J. Choi, Y.H. Choi, K.S. Jang, J.-C. Kim, D- and L-Lactic Acid Production From Fresh Sweet Potato Through Simultaneous Saccharification and Fermentation, *Biochem. Eng. J.* 81 (2013) 40–46. doi:10.1016/j.bej.2013.10.003.
- [4] H. Hanjing, S.-T. Yang, D. E. Ramey, A Hollow-Fiber Membrane Extraction Process for Recovery and Separation of Lactic Acid from Aqueous Solution, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 113-116 (2004) 671–688.
- [5] M. San-Martin, C. Pazos, J. Coca, Reactive Extraction of Lactic Acid with Alamine 336 in the Presence of Salts and Lactose, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 54 (1992) 1–6.
- [6] F.A. Castillo Martinez, E.M. Balciunas, J.M. Salgado, J.M. Domínguez González, A. Converti, R.P.D.S. Oliveira, Lactic acid properties, applications and production: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 30 (2013) 70–83. doi:10.1016/j.tifs.2012.11.007.
- [7] I.M. Mujtaba, E. a. Edreder, M. Emtir, Significant thermal energy reduction in lactic acid production process, *Appl. Energy.* 89 (2012) 74–80. doi:10.1016/j.apenergy.2010.11.031.
- [8] K.L. Wasewar, V.G. Pangarkar, A.B.M. Heesink, G.F. Versteeg, Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3385–3393. doi:10.1016/S0009-2509(03)00221-5.
- [9] D. Pinelli, F. Magelli, D. Matteuzzi, Production of L (+) and D (-) Lactic Acid Isomers by *Lactobacillus casei* subsp . *casei* DSM 20011 and *Lactobacillus coryniformis* subsp . *torquens* DSM 20004 in Continuous Fermentation, *J. Ferment. Bioeng.* 81 (1996) 548–552.
- [10] K.L. Wasewar, a B.M. Heesink, G.F. Versteeg, V.G. Pangarkar, Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics., *J. Biotechnol.* 97 (2002) 59–68. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12052683>.

-
- [11] K.L. Wasewar, A. a. Yawalkar, J. a. Moulijn, V.G. Pangarkar, Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5969–5982. doi:10.1021/ie049963n.
- [12] M. Matsumoto, T. Takagi, K. Kondo, Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng.* 85 (1998) 483–487. doi:10.1016/S0922-338X(98)80066-4.
- [13] A. Srivastava, P.K. Roychoudhury, V. Sahai, Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin., *Biotechnol. Bioeng.* 39 (1992) 607–13. doi:10.1002/bit.260390604.
- [14] S. Kulprathipanja, A. Oroskar, Separation of lactic acid from fermentation broth with an anionic polymeric absorbent, 5,069,418, 1991. <http://www.google.com/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT5068418&id=DpwmAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=Separation+of+lactic+acid+from+fermentation+broth+with+an+anionic+polymeric+absorbent&printsec=abstract> (accessed February 05, 2014).
- [15] G. Vaccari, A. y González-Vara, Fermentative production of L-lactic acid by *Lactobacillus casei* DSM 20011 and product recovery using ion exchange resins, *Appl. Microbiol.* 40 (1993) 23–27. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00170423> (accessed February 16, 2014).
- [16] X. Lihua, L. Shandong, Z. Zhongming, D. Xinhua, C. Peilin, Simultaneous ion-exchange and adsorption of lactic acid on D354 resin, *Chinese J. Chem. Eng.* 3 (1995) 82 – 87.
- [17] Y. Dai, C.J. King, Selectivity between Lactic Acid and Glucose during Recovery of Lactic Acid with Basic Extractants and Polymeric Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1215–1224. doi:10.1021/ie9506274.
- [18] X. Cao, H. Shik, Y. Koo, Recovery of L- (+) -lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400, *Biochem. Eng. J.* 11 (2002) 189–196. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00024-4.
- [19] W.-Y. Tong, X.-Y. Fu, S.-M. Lee, J. Yu, J.-W. Liu, D.-Z. Wei, et al., Purification of l(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92, *Biochem. Eng. J.* 18 (2004) 89–96. doi:10.1016/S1369-703X(03)00170-0.
- [20] J. Wu, Y. Hu, J. Zhou, W. Qian, X. Lin, Y. Chen, et al., Separation of D-lactic acid from aqueous solutions based on the adsorption technology, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 407 (2012) 29–37. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.04.051.
- [21] J. Quintero, A. Acosta, C. Mejia, R. Ríos, A.M. Torres, Purification of lactic acid obtained from a fermentative process of cassava syrup using ion exchange resins, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 65 (2012) 139–151.

- [22] H.-G. Nam, C. Park, S.-H. Jo, Y.-W. Suh, S. Mun, Continuous separation of succinic acid and lactic acid by using a three-zone simulated moving bed process packed with Amberchrom-CG300C, *Process Biochem.* 47 (2012) 2418–2426. doi:10.1016/j.procbio.2012.09.027.
- [23] A. Senol, Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of (Water + Pyruvic Acid + Alcohol / Alamine). Modeling and Optimization of Extraction, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 528–536. doi:10.1021/je3012265.
- [24] Z. Li, W. Qin, Y. Dai, Liquid-liquid equilibria of aqueous acetic acid derivatives with trioctylamine and select organic diluents, *J. Chem. Eng. Data.* 25 (2003) 1113–1119. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je025628z> (accessed May 03, 2014).
- [25] A. Senol, Extraction equilibria of nicotinic acid using Alamine 300/diluent and conventional solvent systems, *Turkish J. Chem.* 26 (2002) 77–88. <http://pdf.easechem.com/pdf/20/kim-26-1-9-9909-7.pdf> (accessed May 03, 2014).
- [26] T. Kirsch, G. Maurer, Distribution of oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996) 1722–1735. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9505827> (accessed May 04, 2014).
- [27] J. a. Tamada, a. S. Kertes, C.J. King, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1319–1326. doi:10.1021/ie00103a035.
- [28] T. Kirsch, G. Maurer, Distribution of binary mixtures of citric, acetic and oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine Part I. Organic solvent toluene, *Fluid Phase Equilib.* (1997) 213–231. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381296032189> (accessed October 15, 2014).
- [29] M.E. Marti, T. Gurkan, L.K. Doraiswamy, Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Extraction of Pyruvic Acid with Trioctylamine in 1-Octanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13518–13525. doi:10.1021/ie200625q.
- [30] R. Juang, R. Huang, Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant, *Chem. Eng. J.* 65 (1997) 47–53. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894797031173> (accessed October 15, 2014).
- [31] M. San-Martín, C. Pazos, J. Coca, Liquid–liquid extraction of lactic acid with Alamine 336, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 336 (1996) 281–285. [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199603\)65:3<281::AID-JCTB414>3.0.CO;2-9/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4660(199603)65:3<281::AID-JCTB414>3.0.CO;2-9/abstract) (accessed March 11, 2014).

-
- [32] B. Choudhury, T. Swaminathan, Lactic acid extraction with trioctyl amine, *Bioprocess Eng.* 19 (1998) 317–320. <http://link.springer.com/article/10.1007/s004490050526> (accessed May 02, 2014).
- [33] M. Järvinen, L. Myllykoski, R. Keiski, J. Sohlo, Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction., *Bioseparation.* 9 (2000) 163–6. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11105245>.
- [34] D. Yankov, J. Molinier, J. Albet, G. Malmay, G. Kyuchoukov, Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane, *Biochem. Eng. J.* 21 (2004) 63–71. doi:10.1016/j.bej.2004.03.006.
- [35] S. Joachim, P. Wasserscheid, Production of lactic acid by way of fermentation and extraction of amines, US 2010/0273224 A1, 2010. <http://www.google.st/patents/US20100273224> (accessed March 23, 2014).
- [36] L. Chen, A. Zeng, H. Dong, Q. Li, C. Niu, A novel process for recovery and refining of L-lactic acid from fermentation broth., *Bioresour. Technol.* 112 (2012) 280–4. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.100.
- [37] P. Pal, J. Sikder, S. Roy, L. Giorno, Process Intensification Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 1549–1559. doi:10.1016/j.cep.2009.09.003.
- [38] R. Chen, Y.Y. Lee, Membrane-mediated extractive fermentation for lactic acid production from cellulosic biomass., *Appl. Biochem. Biotechnol.* 63-65 (1997) 435–48. doi:10.1007/BF02920444.
- [39] R. Juang, R. Huang, Kinetic studies on lactic acid extraction with amine using a microporous membrane-based stirred cell, *J. Memb. Sci.* 129 (1997) 185–196. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738896003389> (accessed March 23, 2014).
- [40] Y. Tong, M. Hirata, H. Takanashi, T. Hano, F. Kubota, M. Goto, et al., Extraction of lactic acid from fermented broth with microporous hollow fiber membranes, *J. Membr.* 143 (1998) 81–91. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738898000167> (accessed March 25, 2014).
- [41] M. Hongo, Y. Nomura, M. Iwahara, Novel method of lactic Acid production by electro dialysis fermentation., *Appl. Environ. Microbiol.* 52 (1986) 314–9. <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=203522&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [42] E. Gyo Lee, S.-H. Moon, Y. Keun Chang, I.-K. Yoo, H. Nam Chang, Lactic acid recovery using two-stage electro dialysis and its modelling, *J. Memb. Sci.* 145 (1998) 53–66. doi:10.1016/S0376-7388(98)00065-9.

- [43] L. Madzingaidzo, H. Danner, R. Braun, Process development and optimisation of lactic acid purification using electrodialysis., *J. Biotechnol.* 96 (2002) 223–39. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12044551>.
- [44] V. Hábová, K. Melzoch, M. Rychtera, B. Sekavová, Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth, *Desalination*. 163 (2004) 361–372. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916404000700> (accessed February 23, 2014).
- [45] G. Min-tian, M. Hirata, M. Koide, H. Takanashi, T. Hano, Production of L-lactic acid by electrodialysis fermentation (EDF), *Process Biochem.* 39 (2004) 1903–1907. doi:10.1016/j.procbio.2003.09.010.
- [46] G. Min-tian, M. Koide, R. Gotou, H. Takanashi, M. Hirata, T. Hano, Development of a continuous electrodialysis fermentation system for production of lactic acid by *Lactobacillus rhamnosus*, *Process Biochem.* 40 (2005) 1033–1036. doi:10.1016/j.procbio.2004.02.028.
- [47] M. Hirata, M. Gao, E. Toorisaka, H. Takanashi, T. Hano, Production of lactic acid by continuous electrodialysis fermentation with a glucose concentration controller, *Biochem. Eng. J.* 25 (2005) 159–163. doi:10.1016/j.bej.2005.05.001.
- [48] S.S. Yi, Y.C. Lu, G.S. Luo, Separation and concentration of lactic acid by electroelectrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 308–314. doi:10.1016/j.seppur.2007.09.004.
- [49] X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, T. Xu, In situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: operational compatibility and uniformity., *Bioresour. Technol.* 125 (2012) 165–71. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.125.
- [50] X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, H. Feng, T. Xu, In-situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: continuous operation., *Bioresour. Technol.* 147 (2013) 442–8. doi:10.1016/j.biortech.2013.08.045.
- [51] P. Dey, L. Linnanen, P. Pal, Separation of lactic acid from fermentation broth by cross flow nanofiltration: Membrane characterization and transport modelling, *Desalination*. 288 (2012) 47–57. doi:10.1016/j.desal.2011.12.009.
- [52] J. Sikder, S. Chakraborty, P. Pal, E. Drioli, C. Bhattacharjee, Purification of lactic acid from microfiltrate fermentation broth by cross-flow nanofiltration, *Biochem. Eng. J.* 69 (2012) 130–137. doi:10.1016/j.bej.2012.09.003.

- [53] P. Dey, P. Pal, Modelling and simulation of continuous L (+) lactic acid production from sugarcane juice in membrane integrated hybrid-reactor system, *Biochem. Eng. J.* 79 (2013) 15–24. doi:10.1016/j.bej.2013.06.014.
- [54] A. Boonpan, S. Pivsa-art, S. Pongswat, A. Areesirisuk, P. Sirisangsawang, Separation of D, L-Lactic Acid by Filtration Process, *Energy Procedia.* 34 (2013) 898–904. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.827.
- [55] P. Pal, P. Dey, Process intensification in lactic acid production by three stage membrane integrated hybrid reactor system, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 64 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.cep.2012.12.006.
- [56] V.S. Kislik, *Liquid Membranes Principles & Applications in Chemical Separation & Wastewater Treatment*, 1st ed., Elsevier B.V., Amsterdam, 2010. doi:10.1016/B978-0-444-53218-3.00001-5.
- [57] R. Juang, R. Huang, Separation of citric and lactic acids in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes, *J. Memb. Sci.* 136 (1997) 89–99. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738897001762> (accessed June 16, 2012).
- [58] R. Juang, S. Lee, R. Shiau, Mass-transfer modeling of permeation of lactic acid across amine-mediated supported liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 137 (1997) 231–239.
- [59] J. Marták, Š. Schlosser, S. Vlčková, Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid, *J. Memb. Sci.* 318 (2008) 298–310. doi:10.1016/j.memsci.2008.02.064.
- [60] C. Schöller, J. Chaudhuri, D. Phyle, Emulsion liquid membrane extraction of organic acids—I. A theoretical model for lactic acid extraction with emulsion swelling, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 41–48. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925099280198L> (accessed April 24, 2014).
- [61] D. Phyle, Emulsion liquid membrane extraction of organic acids—II. Experimental, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 49–56. doi:10.1016/0009-2509(92)80199-M.
- [62] W. Zihao, J. Yuanli, F. Jufu, The entrainment swelling of emulsion during lactic acid extraction by LSMs, *J. Memb. Sci.* 109 (1996) 25–34. doi:10.1016/0376-7388(95)00156-5.
- [63] J. Yuanli, W. Fuan, K. Hyun, L. Sook, Modeling of the permeation swelling of emulsion during lactic acid extraction by liquid surfactant membranes, *J. Memb. Sci.* 191 (2001) 215–223. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738801004707> (accessed April 24, 2014).

- [64] B.S. Chanukya, M. Kumar, N.K. Rastogi, Optimization of lactic acid pertraction using liquid emulsion membranes by response surface methodology, *Sep. Purif. Technol.* 111 (2013) 1–8. doi:10.1016/j.seppur.2013.03.026.
- [65] L.J. Lozano, C. Godínez, A. P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *J. Memb. Sci.* 376 (2011) 1–14. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.036.
- [66] J.A. Ibañez Mengual, A. Hernández Giménez, F. Tejerina García, Estudio del transporte mediado a través de membranas líquidas, 1997. http://books.google.com.co/books?id=i_Lif2g58CIC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
- [67] R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [68] M.F. San Roman, E. Bringas, R. Ibañez, I. Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 2–10.
- [69] N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, Recent advances in supported liquid membrane technology, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 171–177. doi:10.1016/j.seppur.2006.06.022.
- [70] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004. doi:10.1002/0470020393.
- [71] H.C. Ferraz, L.T. Duarte, M. Di Luccio, T.L.M. Alves, A.C. Habert, C.P. Borges, Recent achievements in facilitated transport membrane for separation processes, *Brazilian J. Chem. Eng.* 24 (2007) 101–118.
- [72] B. Zhang, G. Gozzelino, G. Baldi, Membrane liquid loss of supported liquid membrane based on n-decanol, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 193 (2001) 61–70. doi:10.1016/S0927-7757(01)00688-4.
- [73] E.B. Elizalde, Contribución al diseño de procesos de separación con membranas líquidas selectivas. Tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cr (VI), Universidad de Cantabria, 2008. <http://www.tdr.cesca.es/handle/10803/10690> (accessed April 24, 2014).
- [74] J. Kadojawa, *Ionic liquids New Aspects for the Future*, 1st ed., InTech, Rijeka, 2013.
- [75] A. Pérez de los Ríos, Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas, Universidad de Murcia, 2007. <http://www.tdx.cat/handle/10803/10937>.

-
- [76] A. Pérez de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Víllora, Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature, *Desalination*. 245 (2009) 776–782. doi:10.1016/j.desal.2009.02.051.
- [77] P. Cserjési, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Memb. Sci.* 349 (2010) 6–11. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.044.
- [78] C. Araneda Beas, F. Valenzuela Lozano, Membranas líquidas emulsificadas: Variación tecnológica de la extracción con solventes en hidrometalurgia, *Rev. Cienc. Ahora*. 19 (2007).
- [79] M. Aguilar, J.L. Cortina, *Solvent Extraction and Liquid Membranes Fundamentals and Applications in New Materials*, 1st ed., Taylor & Francis Group, London, 2008.
- [80] J. a. Moulijn, A. Stankiewicz, J. Grievink, A. Górak, Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis, *Comput. Chem. Eng.* 32 (2008) 3–11. doi:10.1016/j.compchemeng.2007.05.014.
- [81] W. Cichy, S. Schlosser, J. Szymanowski, Recovery of phenol with cyanex® 923 in membrane extraction-stripping systems, *Solvent Extr. Ion Exch.* 19 (2001) 37–41.
- [82] P. Izák, M. Köckerling, U. Kragl, Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation, *Desalination*. 199 (2006) 96–98. doi:10.1016/j.desal.2006.03.151.
- [83] T. Sirman, L. Pyle, A.S. Grandison, Extraction of organic acids using a supported liquid membrane., *Biochem. Soc. Trans.* 19 (1991) 274S. doi:10.1042/bst019274s.
- [84] R. Juang, L. Chen, Analysis of the Transport Rates of Citric Acid through a Supported Liquid Membrane Containing Tri-n-octylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1673–1679. doi:10.1021/ie950468o.
- [85] B. Yordanov, L. Boyadzhiev, Pertraction of citric acid by means of emulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 238 (2004) 191–197. doi:10.1016/j.memsci.2004.04.004.
- [86] D. Cascaval, A. Galaction, C. Oniscu, Selective Pertraction of Carboxylic Acids Obtained by Citric Fermentation, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2005) 1907–1925. doi:10.1081/SS-120035935.
- [87] M. Blahušiak, Š. Schlosser, J. Marták, Simulation of a hybrid fermentation-separation process for production of butyric acid, *Chem. Pap.* 64 (2010) 213–222. doi:10.2478/s11696-009-0114-7.

- [88] P. Szczepanski, S. Koter, Diffusive Transport of Benzoic Acid through an Agitated Bulk Liquid Membrane, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 2465–2472. doi:10.1080/01496395.2011.609240.
- [89] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, Extraction of Metal Ions by ELM Separation Technology, *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (2012) 346–356. doi:10.1080/01932691.2011.567148.
- [90] A. M. Sastre, A.. Kumar, S. J. P., S. R. K., Improved techniques in liquid membrane separations: An overview, *Sep. Purif. Methods.* 27 (1998) 213–298.
- [91] C. Lee, S. Wang, S. Wang, Extraction of trivalent europium via emulsion liquid membrane containing PC-88A as mobile carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1556–1564. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00030a015> (accessed October 04, 2014).
- [92] E. Rodríguez de San Martín, J. de Gyves, Membranas líquidas soportadas. Aplicación al proceso de extracción de IN(III) de medio HCL 3M, *J. Mex. Chem. Soc.* (1996) 239–244.
- [93] K. Dimitrov, S. Alexandrova, L. Boyadzhiev, S. Ruellan, M. Burgard, Recovery of copper from solutions by rotating film pertraction, *Sep. Purif. Technol.* 12 (1997) 165–173. doi:10.1016/S1383-5866(97)00046-4.
- [94] X.J. Yang, A.G. Fane, Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport, *J. Memb. Sci.* 156 (1999) 251–263.
- [95] G. Breembroek, G. Witkamp, G. Van Rosmalen, Design and testing of an emulsion liquid membrane pilot plant, *Sep. Sci. Technol.* 10 (2000) 1539–1571. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100100240> (accessed October 04, 2014).
- [96] A. M. Sastre, F. J. Alguacil, M. Alonso, F. Lopez, A. Lopez-Delgado, On Cadmium (II) Membrane Based Extraction using Cyanex 923 as Carrier, *Solvent Extr. Ion Exch.* 26 (2008) 192–207.
- [97] S.M. Mousavi, S. Kiani, M.R. Farmad, a. Hemati, B. Abbasi, Extraction of Arsenic(V) from Water Using Emulsion Liquid Membrane, *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (2012) 123–129. doi:10.1080/01932691.2010.548230.
- [98] P. Navarro, F.J. Alguacir, Extracción de Mo (VI) de disoluciones en medio nítrico mediante Alamine 336 o Aliquat 336, *Rev. Metal.* 31 (1995) 379–385. doi:10.3989/revmetalm.1995.v31.i6.
- [99] M. Naim, A. Monir, Desalination using supported liquid membranes, *Desalination.* 153 (2002) 361–369.

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916402011293> (accessed October 04, 2014).
- [100] J.S. I. Miesiac, Pertraction of Penicillin G in Hollow Fiber Contained Liquid Membranes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 228 (1998) 77–81.
- [101] N. Sunsandee, N. Leepipatpiboon, P. Ramakul, U. Pancharoen, The selective separation of (S)-amlodipine via a hollow fiber supported liquid membrane: Modeling and experimental verification, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 299–308. doi:10.1016/j.cej.2011.11.068.
- [102] S. Venkatesan, K.M.S. Begum, Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier, *Desalination*. 236 (2009) 65–77. doi:10.1016/j.desal.2007.10.052.
- [103] J.J. Close, K. Farmer, S.S. Moganty, R.E. Baltus, CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance, *J. Memb. Sci.* 390-391 (2012) 201–210. doi:10.1016/j.memsci.2011.11.037.
- [104] a. G. Gaikwad, Transport of carbonate ions through supported liquid membrane by using Alamine 336 and trioctylphosphine oxide as carriers, *Green Chem. Lett. Rev.* 4 (2011) 159–169. doi:10.1080/17518253.2010.528046.
- [105] L. a. Neves, J.G. Crespo, I.M. Coelho, Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *J. Memb. Sci.* 357 (2010) 160–170. doi:10.1016/j.memsci.2010.04.016.
- [106] D. Li, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 1st ed., Springer, 2008.
- [107] R. Gupta, S.S.Y. Leung, R. Manica, D.F. Fletcher, B.S. Haynes, Hydrodynamics of liquid–liquid Taylor flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 180–189. doi:10.1016/j.ces.2013.01.013.
- [108] M.J.F. Warnier, M.H.J.M. de Croon, E. V. Rebrov, J.C. Schouten, Pressure drop of gas–liquid Taylor flow in round micro-capillaries for low to intermediate Reynolds numbers, *Microfluid. Nanofluidics*. 8 (2009) 33–45. doi:10.1007/s10404-009-0448-z.
- [109] T.S. Zhao, Q.C. Bi, Co-current air-water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels, *Int. J. Multiph. Flow*. 27 (2001) 765–782.
- [110] J.J. Heiszwolf, M.T. Kreutzer, M.G. Van Den Eijnden, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Gas–liquid mass transfer of aqueous Taylor flow in monoliths, *Catal. Today*. 69 (2001) 51–55.

- [111] B. Cao, L. Luo, Modeling of Gas Liquid Taylor Flow in Capillaries by Using a Two Fluid Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 13050–13061.
- [112] N.V. Ndinisa, D.E. Wiley, D.F. Fletcher, Computational Fluid Dynamics Simulations of Taylor Bubbles in Tubular Membranes, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 40–49. doi:10.1205/cherd.03394.
- [113] J. Fontalvo, M. a. G. Vorstman, J.G. Wijers, J.T.F. Keurentjes, Heat supply and reduction of polarization effects in pervaporation by two-phase feed, *J. Memb. Sci.* 279 (2006) 156–164. doi:10.1016/j.memsci.2005.11.047.
- [114] Y. Wibisono, E.R. Cornelissen, a. J.B. Kemperman, W.G.J. van der Meer, K. Nijmeijer, Two-phase flow in membrane processes: A technology with a future, *J. Memb. Sci.* 453 (2014) 566–602. doi:10.1016/j.memsci.2013.10.072.
- [115] P. Wei, K. Zhang, W. Gao, L. Kong, R. Field, CFD modeling of hydrodynamic characteristics of slug bubble flow in a flat sheet membrane bioreactor, *J. Memb. Sci.* 445 (2013) 15–24. doi:10.1016/j.memsci.2013.05.036.
- [116] P. Valeh-e-Sheyda, M. Rahimi, E. Karimi, M. Asadi, Application of two-phase flow for cooling of hybrid microchannel PV cells: A comparative study, *Energy Convers. Manag.* 69 (2013) 122–130. doi:10.1016/j.enconman.2013.01.029.
- [117] R.S. Abiev, I.V. Lavretsov, Intensification of mass transfer from liquid to capillary wall by Taylor vortices in minichannels, bubble velocity and pressure drop, *Chem. Eng. Sci.* 74 (2012) 59–68. doi:10.1016/j.ces.2012.02.024.
- [118] T. Abadie, J. Aubin, D. Legendre, C. Xuereb, Hydrodynamics of gas–liquid Taylor flow in rectangular microchannels, *Microfluid. Nanofluidics.* 12 (2011) 355–369. doi:10.1007/s10404-011-0880-8.
- [119] T. Taha, Z.F. Cui, Hydrodynamics of slug flow inside capillaries, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1181–1190. doi:10.1016/j.ces.2003.10.025.
- [120] N. Shao, A. Gavriilidis, P. Angeli, Effect of Inlet Conditions on Taylor Bubble Length in Microchannels, *Heat Transf. Eng.* 32 (2011) 1117–1125. doi:10.1080/01457632.2011.562460.
- [121] N. Shao, W. Salman, a. Gavriilidis, P. Angeli, CFD simulations of the effect of inlet conditions on Taylor flow formation, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 29 (2008) 1603–1611. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.06.010.
- [122] R. Gupta, D.F. Fletcher, B.S. Haynes, On the CFD modelling of Taylor flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2941–2950. doi:10.1016/j.ces.2009.03.018.

-
- [123] B. Xu, W. Cai, X. Liu, X. Zhang, Mass transfer behavior of liquid–liquid slug flow in circular cross-section microchannel, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1203–1211. doi:10.1016/j.cherd.2013.01.014.
- [124] J. Jovanović, W. Zhou, E. V. Rebrov, T. a. Nijhuis, V. Hessel, J.C. Schouten, Liquid–liquid slug flow: Hydrodynamics and pressure drop, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 42–54. doi:10.1016/j.ces.2010.09.040.
- [125] K. Burlage, C. Gerhardy, H. Praefke, M. a. Liauw, W.K. Schomburg, Slug length monitoring in liquid–liquid Taylor-flow integrated in a novel PVDF micro-channel, *Chem. Eng. J.* (2012). doi:10.1016/j.cej.2012.08.070.
- [126] M. Kashid, Y. Harshe, D. Agar, Liquid-liquid slug flow in a capillary: an alternative to suspended drop or film contactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8420–8430. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie070077x> (accessed October 10, 2014).
- [127] V. Talimi, Y.S. Muzychka, S. Kocabiyik, A review on numerical studies of slug flow hydrodynamics and heat transfer in microtubes and microchannels, *Int. J. Multiph. Flow.* 39 (2012) 88–104. doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.10.005.
- [128] G.F. Teletzke, H.T. Davis, L.E. Scriven, Wetting hydrodynamics, *Rev. Phys. Appliquée.* 23 (1988) 989–1007. doi:10.1051/rphysap:01988002306098900.
- [129] H.L. Goldsmith, S.G. Mason, The flow suspensions through tubes. II. Single large bubbles, *J. Colloid Sci.* 18 (1963) 237–261.
- [130] T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro, Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2947–2962.
- [131] R.S. Abiev, Bubbles velocity, Taylor circulation rate and mass transfer model for slug flow in milli- and microchannels, *Chem. Eng. J.* 227 (2013) 66–79. doi:10.1016/j.cej.2012.10.009.
- [132] M. Mendorf, D.W. Agar, Scale-up of Capillary Extraction Equipment, *Chemie Ing. Tech.* 83 (2011) 1120–1124. doi:10.1002/cite.201100026.
- [133] M. Kashid, O. Detraz, M.S. Moya, I. Yuranov, P. Prechtel, J. Membrez, et al., Micro-batch reactor for catching intermediates and monitoring kinetics of rapid and exothermic homogeneous reactions, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 149–156. doi:10.1016/j.cej.2012.10.019.
- [134] S. Erdogan, M. Wörner, H.S. Soyhan, Modeling the diffusion-free liquid phase residence time distribution of Taylor flow by the unit cell concept: Progress and limitations, *Chem. Eng. J.* 200-202 (2012) 380–390. doi:10.1016/j.cej.2012.06.062.

- [135] M.N. Kashid, D.W. Agar, S. Turek, CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid–liquid slug flow microreactor, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5102–5109. doi:10.1016/j.ces.2007.01.068.
- [136] M.N. Kashid, D.W. Agar, Hydrodynamics of liquid–liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop, *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 1–13. doi:10.1016/j.cej.2006.11.020.
- [137] J. Prochazka, A. Heyberger, V. Bizek, M. Kousova, E. Volaufova, Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 2. Comparison of Equilibria for Lactic, Malic, and Citric Acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1565–1573. doi:10.1021/ie00030a016.
- [138] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144. doi:10.1002/aic.690140124.
- [139] J.A. Tamadat, C.J. King, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1327–1333.
- [140] M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes., *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 877–902. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.04.002.
- [141] M. Altaf, B.J. Naveena, M. Venkateshwar, E.V. Kumar, G. Reddy, Single step fermentation of starch to l(+) lactic acid by *Lactobacillus amylophilus* GV6 in SSF using inexpensive nitrogen sources to replace peptone and yeast extract – Optimization by RSM, *Process Biochem.* 41 (2006) 465–472. doi:10.1016/j.procbio.2005.07.011.
- [142] R.P. John, A. G S, K.M. Nampoothiri, A. Pandey, Direct lactic acid fermentation: focus on simultaneous saccharification and lactic acid production., *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 145–52. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.10.004.
- [143] K. Shibata, D.M. Flores, G. Kobayashi, K. Sonomoto, Direct l-lactic acid fermentation with sago starch by a novel amyolytic lactic acid bacterium, *Enterococcus faecium*, *Enzyme Microb. Technol.* 41 (2007) 149–155. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.12.020.
- [144] J. Tamada, C. King, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 3. Effect of temperature, water coextraction, and process considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 336 (1990) 1333–1338. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00103a037> (accessed May 03, 2014).
- [145] Z. Li, W. Qin, Y. Dai, Liquid-liquid equilibria of acetic, propionic, butyric, and valeric acids with trioctylamine as extractant, *J. Chem. Eng. Data.* (2002) 843–848. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je015526t> (accessed May 03, 2014).

- [146] A.F. Morales, J. Albet, G. Kyuchoukov, G. Malmay, J. Molinier, Influence of Extractant (TBP and TOA), Diluent, and Modifier on Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acids, *J. Chem. Eng. Data.* 48 (2003) 874–886. doi:10.1021/je020179o.
- [147] W. Ratchford, E. Harris, Extraction of lactic acid from water solution by amine-solvent mixtures, *Ind.* 43 (1951) 778–781. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50495a052> (accessed May 03, 2014).
- [148] E.J. Henley, E.M. Rosen, Cálculo de balances de materia y energía, en Español, Editorial Reverté, S.A., 1993.
- [149] S.I. Sandler, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc, 2006.
- [150] M.F. Doherty, M.F. Malone, *Conceptual design of distillation Systems*, McGraw - Hill, 2001.
- [151] G. Maurer, Phase equilibria in chemical reactive fluid mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 39–51. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381295028706> (accessed May 03, 2014).