

Recuperació de butirat i acetat produïts a partir de CO₂

Estudiant: Sandra Caro Romero

Grau en Ciències Ambientals

Correu electrònic: sandracaroromero@gmail.com

Tutor: Dra. Manuela Hidalgo Muñoz

Empresa / Institució: Universitat de Girona / Química Analítica i Ambiental

Vistiplau tutor:

Nom del tutor: Dra. Manuela Hidalgo Muñoz

Empresa / Institució: Universitat de Girona /
Departament de Química Analítica i Ambiental

Correu electrònic: manuela.hidalgo@udg.edu

Agraïments

Vull expressar el meu més sincer agraïment a totes aquelles persones que, d'una manera o altra, han fet possible aquest treball, i especialment:

A la tutora d'aquesta memòria, Dra. Manuela Hidalgo, pel seu suport i dedicació, per la confiança que han dipositat en mi, i que sense la direcció, no hagués estat possible la realització d'aquest treball. Amb aquestes paraules m'agradaria donar les gràcies també per haver-me donat l'oportunitat de treballar al seu costat, oferint-me coneixements que m'han enriquit tant en l'àmbit científic com professional.

A l'investigador predoctoral Pau Batlle i la Dra. Alba Anfruns, personal del LEQUIA, per facilitar-me els mitjans materials a la seva disposició.

A tots els meus companys, docents i no docents del Departament, per l'ajuda i comprensió mostrada en tot moment i rialles compartides.

A tota la meva família i amics, per donar-me suport, escoltar-me, entendre i sobretot per confiar sempre en mi. Moltes gràcies a tots.

Índex

Resum	4
1. Introducció	7
1.1. Extracció líquid-líquid	8
1.2. Extracció amb fibra buida (HF-LPME).....	9
2. Objectius	11
3. Secció experimental.....	12
3.1. Materials i reactius.....	12
3.2. Determinació d'àcids grassos.....	13
3.3. Metodologia	13
3.3.1. Extracció líquid-líquid (Batch)	13
3.3.2. Extracció amb Hollow Fiber	14
3.4. Sostenibilitat i ètica	14
4. Resultats i discussió.....	17
4.1. Extracció líquid-líquid (Batch).....	17
4.2. Extracció amb Hollow Fiber	18
5. Conclusions	23
Referències	24

Resum

L'augment del consum mundial d'energia en els últims anys i l'exhauriment resultant dels recursos fòssils com el petroli, estan motivant el desenvolupament de nous biocombustibles amb una menor petjada de carboni com a fonts alternatives d'energia renovable.

Darrerament s'ha prioritzat investigar la producció de biocombustibles a partir de diòxid de carboni (CO₂). Aquesta resulta atractiva, ja que soluciona els inconvenients de l'augment de preu d'alguns aliments bàsics i a més contribueix a mitigar l'efecte hivernacle. No obstant això, els mètodes proposats fins ara requereixen grans infraestructures, són cars i energèticament poc eficients.

D'aquesta manera, un equip d'investigadors del Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) de la Universitat de Girona ha descrit per primera vegada un mètode innovador per optimitzar la producció de butirat mitjançant electrosíntesi microbiana a partir de CO₂ com a única font de carboni. Aquest consisteix a estimular microorganismes carbohidrotròfics mitjançant corrents elèctrics perquè fixin el CO₂ en compostos orgànics d'alt valor afegit a valors de pH baixos. Durant aquest procés, s'obtenen productes intermedis com el butíric amb nombroses aplicacions i per tant, interessants d'extreure i recuperar.

Fins a la data, s'han desenvolupat diverses tecnologies per a la separació i recuperació d'àcids orgànics que permeten minimitzar la quantitat de mostra i el consum de reactius i de dissolvents cars i tòxics. En aquest treball es presenten dues tipologies de tècniques d'extracció i recuperació de l'acetat i el butirat: l'extracció líquid-líquid mitjançant dissolvents orgànics i l'extracció amb membranes de fibra buida. Aquesta última, es considera una tècnica fiable que pot proporcionar un elevat rendiment i que requereix un equipament senzill i de baix cost.

L'objectiu d'aquest treball és l'extracció i recuperació dels àcids acètic i butíric mitjançant una sèrie d'experiments del tipus líquid-líquid i experiments amb fibra buida; i l'avaluació i optimització de diferents paràmetres relacionats amb l'obtenció d'aquests dos principals compostos fent ús de membranes líquides suportades.

Resumen

El aumento del consumo mundial de energía en los últimos años y el agotamiento resultante de los recursos fósiles como el petróleo, están motivando el desarrollo de nuevos biocombustibles con una menor huella de carbono como fuentes alternativas de energía renovable.

Últimamente se ha priorizado investigar la producción de biocombustibles a partir de dióxido de carbono (CO₂). Esta resulta atractiva, porque soluciona los inconvenientes del aumento de precio de algunos alimentos básicos y además contribuye a mitigar el efecto invernadero. Sin embargo, los métodos propuestos hasta ahora requieren grandes infraestructuras, son caros y energéticamente poco eficientes.

De este modo, un equipo de investigadores del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA) de la Universidad de Girona han descrito por primera vez un método innovador para optimizar la producción de butirato mediante electrosíntesis microbiana a partir de CO₂ como única fuente de carbono. Este consiste en estimular microorganismos carbohidrotróficos mediante corrientes eléctricas para que fijen el CO₂ en compuestos orgánicos de alto valor añadido a valores de pH bajos. Durante este proceso, se obtienen productos intermedios como el butírico con numerosas aplicaciones y por tanto, interesantes de extraer y recuperar.

Hasta la fecha, se han desarrollado diversas tecnologías para la separación y recuperación de ácidos orgánicos que permiten minimizar la cantidad de muestra y el consumo de reactivos y de disolventes caros y tóxicos. En este trabajo se presentan dos tipologías de técnicas de extracción y recuperación del acetato y el butirato: la extracción líquido-líquido mediante disolventes orgánicos y la extracción con membranas de fibra hueca. Esta última, se considera una técnica fiable que puede proporcionar un elevado rendimiento y que requiere un equipamiento sencillo y de bajo coste.

El objetivo de este trabajo es la extracción y recuperación de los ácidos acético y butírico mediante una serie de experimentos del tipo líquido-líquido y experimentos con fibra hueca; y la evaluación y optimización de diferentes parámetros relacionados con la obtención de estos dos principales compuestos haciendo uso de membranas líquidas soportadas.

Abstract

The increase in global energy consumption in recent years and the resulting exhaustion of fossil resources such as oil are encouraging the development of new bio-fuels with a lower carbon footprint as alternative sources of renewable energy.

Recently, research has prioritized the production of biofuels from carbon dioxide (CO₂). This may be of high interest because it solves the problem of increasing prices in basic foods and also helps to mitigate the greenhouse effect. However, the methods proposed to date require large infrastructure, and are expensive and energy inefficient.

Thus, a team of researchers from the Laboratory of Chemical and Environmental Engineering (LEQUIA) of the University of Girona have first described an innovative method for optimizing the production of butyrate via microbial electrosynthesis based on CO₂ as the only carbon source. This involves using electric currents to stimulate carbohidrotrofic microorganisms to fix CO₂ into organic compounds of high value to low pH values. During this process, intermediate products are obtained such as butyric acid which has numerous applications and therefore interesting to extract and recover.

To date, we have developed several technologies for the separation and recovery of organic acids have been developed, which will minimize the amount of sample and reagent consumption as well as the use of expensive and toxic solvents. This paper presents two techniques for the extraction and recovery of acetate and butyrate: liquid-liquid extraction with organic solvents and extraction by hollow fiber membranes. The latter is considered to be a reliable technique that can provide high performance and requires simple and inexpensive equipment.

The aim of this work is the extraction and recovery of acetic and butyric acids through liquid-liquid and hollow fiber experiments; and the evaluation and optimization of various parameters in order to obtain these two main compounds using liquid supported membranes.

1. Introducció

L'augment del consum mundial d'energia en els últims anys i l'exhauriment resultant dels recursos fòssils com el petroli, estan motivant el desenvolupament de nous biocombustibles amb una menor petjada de carboni com a fonts alternatives d'energia renovable.

A més del bioetanol i el biodièsel, el biobutanol està atraient un interès significatiu com a biocombustible principalment a causa dels recents avenços en la seva producció. En comparació amb l'etanol, té menys miscibilitat en aigua, inflamabilitat, corrosivitat i l'avantatge de substituir-se directament per la gasolina en motors d'automòbils sense necessitat de modificacions¹.

Darrerament s'ha prioritzat investigar la producció de biocombustibles a partir de diòxid de carboni (CO₂). Aquesta resulta atractiva, ja que soluciona els inconvenients de l'augment de preu d'alguns aliments bàsics i a més contribueix a mitigar l'efecte hivernacle². No obstant això, els mètodes proposats fins ara requereixen grans infraestructures, són cars i energèticament poc eficients.

D'aquesta manera, un equip d'investigadors del Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) de la Universitat de Girona han descrit per primera vegada un mètode innovador per optimitzar la producció de butirat mitjançant electrosíntesi microbiana a partir de CO₂ com a única font de carboni. Aquest consisteix a estimular microorganismes carbohidrotrofics mitjançant corrents elèctrics perquè fixin el CO₂ en compostos orgànics d'alt valor afegit a valors de pH baixos³. Durant aquest procés, s'obtenen àcids grassos com ara els àcids acètic i butíric que són productes intermedis de gran valor afegit i per tant, interessants d'extreure i recuperar.

L'àcid butíric té nombroses aplicacions com ara l'obtenció d'acidificants que contribueixen al creixement cel·lular a les parets intestinals i amb això s'absorbeixen millor els nutrients; com a additius alimentaris i perfums; també s'utilitza com un suplement de l'alimentació animal, a causa de la capacitat per reduir la colonització bacteriana patògena i recentment per a la producció de bioplàstics⁴.

Fins a la data, s'han desenvolupat diverses tecnologies per a la separació i recuperació d'àcids orgànics que permeten minimitzar la quantitat de mostra i el consum de reactius i de dissolvents cars i tòxics. Aquest fet està més d'acord amb les tendències actuals cap a una "Química Verda".

A continuació s'introdueixen les dues tipologies de tècniques d'extracció i recuperació emprades en aquesta memòria per a la recuperació de butirat i acetat. Les concentracions d'àcids utilitzades han estat escollides tenint en compte els valors de màxim rendiment d'extracció i recuperació del mètode proposat per l'equip d'investigadors abans esmentat que corresponen a 1.000 ppm (45 mMC) d'àcid butíric i 500 ppm (15mMC) d'acètic³.

1.1. Extracció líquid-líquid

L'extracció líquid-líquid, també anomenada extracció amb dissolvents, consisteix en la separació dels constituents d'una mescla líquida per contacte amb un altre líquid immiscible. S'aplica principalment en camps on les substàncies a separar són químicament diferents.

De manera general, el sistema es compon d'un recipient on se situen dues fases, una aquosa que conté als anàlits i una altra orgànica que actua com extractant⁵. Després d'un període d'agitació, els anàlits es distribueixen entre les fases fins a arribar a una situació d'equilibri. Seguidament, es deixa reposar el sistema el temps necessari perquè es produeixi la separació de fases.

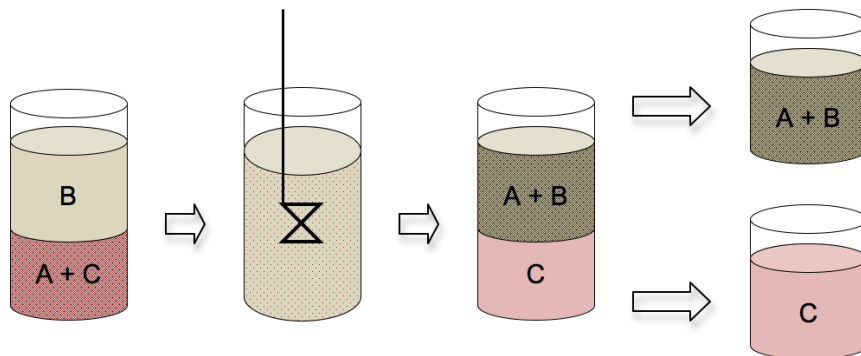


Figura 1. Esquema del procés d'extracció líquid-líquid on A: anàlit, B: dissolvent i C: líquid portador. Font pròpia.

El procés de transferència d'anàlit entre dues fases immiscibles passa primerament per una etapa de difusió de l'anàlit des de la dissolució que la conté fins a la interfase entre els medis, seguida de l'etapa de difusió a través de la doble capa formada per les fases implicades i finalment des de la doble capa fins a dins de la fase acceptora⁶.

Cal tenir una idea inicial de la polaritat dels anàlits i dels dissolvents emprats. Si un anàlit és poc soluble en aigua, la seva extracció es veurà més afavorida per l'ús de dissolvents apolars que emprant dissolvents polars, ja que el solut pot trobar-se en diferents formes en dissolució⁷.

Per tot això, la selectivitat i eficiència d'aquest procés es pot modular mitjançant una selecció adequada del dissolvent d'extracció i de les condicions experimentals, entre les que cal destacar el pH si els compostos presenten propietats àcid-base. Aquest cal que sigui poc volàtil, molt hidrofòbic, amb molta afinitat per la membrana que l'ha de suportar, selectiu, insoluble en funció dels compostos i fàcilment recuperable per a la seva reutilització⁸.

Tot i ser una tècnica molt versàtil, cal tenir en compte el temps necessari d'extracció, l'obtenció de factors de preconcentració baixos i el volum de dissolvent utilitzat com a factors limitants.

1.2. Extracció amb fibra buida (HF-LPME)

Aquesta tècnica està basada en l'ús de fibres buides com a suport de fases orgàniques immiscibles amb una fase aquosa que conté l'anàlit. S'utilitza per a l'extracció de compostos ionitzables/polars en mostres aquoses.

Els porus de la fibra buida s'impregnen amb un dissolvent, normalment orgànic, i l'anàlit és extret des d'una fase aquosa (fase donadora) mitjançant el dissolvent orgànic immobilitzat en els porus de la fibra buida (fase orgànica) fins a una altra fase aquosa (fase acceptora) que es troba a l'interior de la fibra⁹. Aquest procés es pot descriure per la següent equació:



On A_{mostra} correspon a l'anàlit en la solució, $A_{\text{acceptora}}$ és l'anàlit en la fase acceptora i A_{org} és l'anàlit en la fase orgànica.

Aquesta modalitat d'extracció s'empra quan es pretén extreure anàlits bàsics o àcids amb grups ionitzables solubles en el dissolvent orgànic. D'aquesta manera l'anàlit es troba en la forma neutra en la fase donadora, i ionitzat en la fase acceptora⁹.

El mecanisme de transport dels anàlits depèn del gradient de pH entre la fase donadora i l'acceptora com s'il·lustra a continuació, on els anàlits iònics i hidrofòbics són recuperats o re-extrets de la matriu a la fase acceptora:

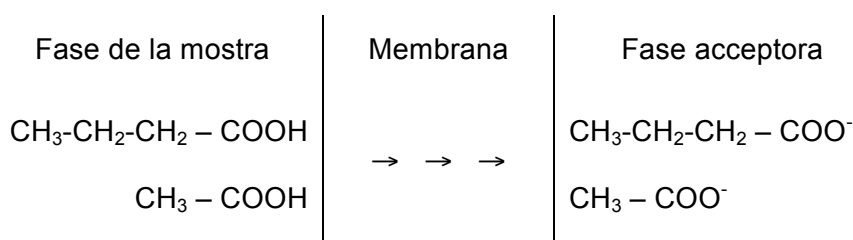


Figura 2. Mecanisme de transport dependent del pH per àcids

La fase orgànica actua com una barrera entre les dissolucions aquoses donadora i acceptora, impedit la barreja de les dues fases. Mitjançant aquest sistema, les mostres poden ser agitades fortament sense pèrdua de la fase orgànica durant la microextracció⁸. Per tant, es considera una tècnica fiable que pot proporcionar un elevat rendiment i que requereix un equipament senzill i de baix cost a causa que els volums de dissolvent orgànic empleats són molt petits i la manipulació de la mostra és mínima.

2. Objectius

The aim of this work is the recovery of butyrate produced from CO₂ by microbial electrosynthesis.

The specific objectives of this work are:

- Studying and developing different microextraction methodologies and recovering high value compounds of interest in this work.
- Establishing which of the chosen organic solvents may obtain a greater performance during the acetate and butyrate extraction and recovery process.
- Studying and developing a continuous butyrate and acetate separating process using supported liquid membranes (SLM-HF) on polypropylene hollow fibers.
- Evaluating and optimizing a variety of parameters in order to achieve the maximum efficiency in the recovery of the two main compounds mentioned using supported liquid membranes.

3. Secció experimental

3.1. Materials i Reactius

A continuació s'enumeren els reactius i dissolvents emprats així com els instruments i equips utilitzats per a la determinació dels anàlits estudiats. La solució inicial composta d'àcid acètic (15 mM) i àcid butíric (45 mM) va ser preparada diluint els seus àcids concentrats en aigua ionitzada MilliQ. L'àcid butíric concentrat té una puresa superior al 99%, un pes molecular de 88,11 g/mol i una densitat de 0,96 g/cm³. L'àcid acètic concentrat té una puresa del 96%, un pes molecular de 60,05 g/mol i una densitat de 1,05 g/cm³. El pH de la solució inicial es troba al voltant de 3. A més de les instal·lacions generals del laboratori (campanes extractores, instal·lacions de gasos, equips de neteja, etc.) s'utilitzen els següents reactius i aparells:

Reactius:

- Àcid Acètic (Fluka)
- Àcid Butíric (Fluka)
- Dodecà (Sigma-Aldrich)
- Dodecanol (MERCK)
- Decà (Aldrich)
- 1-Octanol (Fluka-Sigma-Aldrich)
- Aliquat 336 (Aldrich)
- Dihexilèter (Aldrich)
- Aigua destil·lada calitat Alpha Q. (Millipore, Milford, MA, USA)
- Àcid fosfòric (Panreac)
- Àcid crotònic (Panreac)
- Sosa (NaOH) (Panreac)

Aparells:

- Agitador magnètic MultiMix D (MM90E, OVAN, EU)
- Balança analítica de màxim 600 g (EK/EW-i, AND, USA)
- Bomba peristàltica MINIPULS3 (M312, GILSON, France)
- Equip de purificació d'aigua Milli-Q (Millipore, Bedford, MA; USA)
- pH-metre Basic +20 (Crison, Espanya)
- Agitador rotatori LaBinco (Dinko, Espanya)
- Centrífuga digital MIXTASEL-BL (J.P.Selecta, Espanya)
- Bomba aspirant ABM (Greiffenberger Antriebstechnik, Alemanya)

A més, s'ha fet ús d'instruments de laboratori com vasos de precipitats, xeringa de vidre, embuts de vidre, micropipetes graduades (1-1000 µl), pipetes graduades (1-10 ml), pipetes Pasteur, vials de 2 ml, tubs resistents a àcids per tal de dur a terme el procediment en continu i fibra buida de polipropilè Accurel Q 3/2 (Membrana, Wuppertal, Alemanya).

3.2. Determinació d'àcids grassos

Les mostres s'han preparat en vials d' 1,5 ml i acidificat amb 100 µl d'àcid fosfòric i com a patró intern 85 µl d'àcid crotonic. La determinació dels àcids en fase aquosa s'ha realitzat mitjançant cromatografia de gasos emprant un equip Agilent 7890A equipat amb una columna DB-FFAP i un detector de flama (FID). La rampa de temperatura comença a 40°C durant 1 minut, a continuació augmenta a 5°C/min fins als 70°C, seguidament a 10°C/min fins a 180°C i finalment a 35°C/min fins a 250°C, mantenint aquesta temperatura durant 5 minuts. Les temperatures de l'injector i el detector van ser de 250°C i 275°C, respectivament.

3.3. Metodologia

Amb l'objectiu de determinar quins dels dissolvents orgànics escollits són els més efectius per a l'extracció i recuperació de butirat i acetat, es van realitzar tres experiments d'extracció líquid-líquid amb les mateixes concentracions d'àcids orgànics però variant el pH de cadascun d'ells.

Per altra banda, per tal d'estudiar com afecten els paràmetres del cabal i la concentració dels àcids en el rendiment final del procés, es van realitzar un seguit d'experiments amb una membrana líquida de Dodecà + 6% de Dodecanol suportada sobre una fibra de polipropilè Accurel Q3/2 de 50 cm de llargada.

3.3.1. Extracció líquid-líquid (Batch)

Per a cadascun dels experiments, es varen omplir cinc tubs amb 8ml, mitjançant una pipeta de vidre, d'una dissolució aquosa amb 1.000 ppm de butirat i 500 ppm d'acetat. Amb l'objectiu d'estudiar l'efecte del pH, una de les dissolucions es va acidificar amb 2-3 gotes de fosfat (H₃PO₄) fins a pH 2 i les altres dues es van basificar amb sosa (NaOH 1M) fins a pH 4 i 8.

S'afegiren, a cada tub per separat, 8 ml del dissolvent orgànic escollit: Dodecà + 6% de Dodecanol, Dihexilèter, Decà, 1-Octanol o una barreja de Dodecà + 6% de Dodecanol + Aliquat 336. De cada tub es va preparar el seu replicat.

Es van agafar 1,5 ml mitjançant una micropipeta graduada de la dissolució aquosa inicial i introduir en un vial per tal de reservar-se a la nevera i analitzar-se posteriorment al cromatògraf. Seguidament, els tubs es van situar en un agitador rotatori a 30 rpm durant 24 hores.

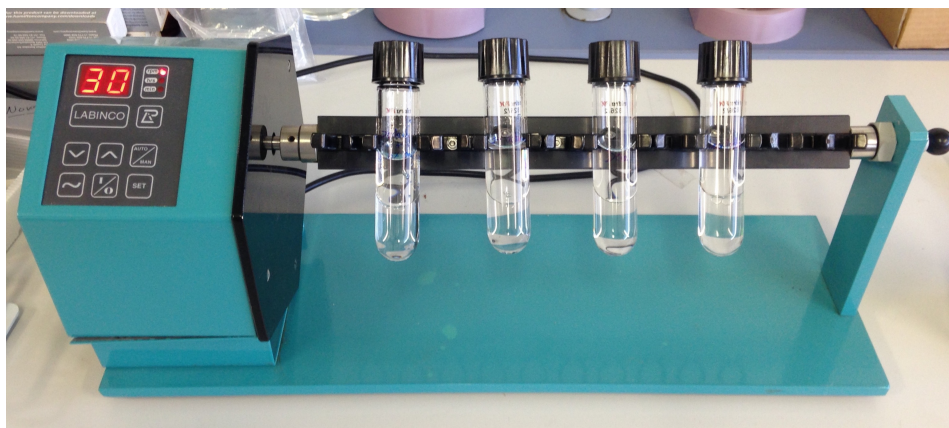


Figura 3. Muntatge extracció líquid-líquid. Font pròpia.

Un cop transcorregudes aquestes hores, es varen centrifugar els tubs a 400 rpm durant 10 minuts. Seguidament, mitjançant una pipeta de vidre es van agafar 5 ml de cada dissolvent orgànic per separat i introduir en tubs per separat juntament amb 5 ml de sosa (NaOH 0,1M). Aquests, es situaren en un agitador rotatori a 30 rpm durant 24 hores. A continuació, es va aspirar la part de dissolvent orgànic restant fent ús d'una bomba aspirant i es varen agafar 1,5 ml de la dissolució aquosa amb àcids en vials.

Finalment, passades les 24 hores els tubs es tornaren a centrifugar a 400 rpm durant 10 minuts, es va aspirar la fase orgànica i agafar 1,5 ml de la sosa (NaOH) en vials.

3.3.2. Extracció amb Hollow Fiber

Primer de tot, per a cada experiment es va calibrar la bomba peristàltica emprada per als diferents cabals aplicats de 0,25, 0,5, 1 i 1,5 ml/min.

Per tal d'impregnar la fibra amb el dissolvent orgànic, aquesta es va introduir en un vas de precipitats ple d'aigua Milli-Q i es van injectar uns 5 ml de Dodecà + 6% de Dodecanol mitjançant una xeringa de vidre. Seguidament, per tal d'eliminar l'excedent de dissolvent de la fibra, es va fer circular pel seu interior sosa (NaOH 0,1M) durant uns dos minuts.

Una vegada impregnada, es va introduir la fibra en un vas de precipitats emprant com a fase donadora una solució aquosa (Feed) de 200 ml formada pels àcids acètic i butíric a diferents concentracions depenent de l'experiment. Totes es van ajustar a pH 4 utilitzant sosa (NaOH 1M). Com a fase acceptora es van emprar 200 ml d'una solució aquosa de sosa (NaOH 0,1M) en un altre vas de precipitats (Stripping).

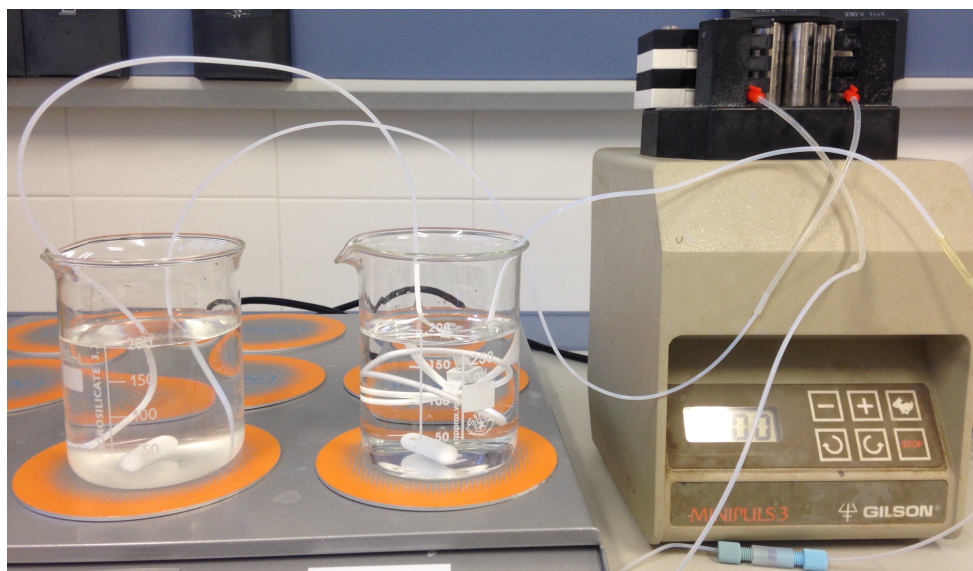


Figura 4. Muntatge microextracció amb membranes líquides. Font pròpia.

Finalment, es va posar la bomba en marxa i a cada vas es va introduir una barreta magnètica per tal d'agitar les solucions a 200 rpm. Es van agafar freqüentment mostres de cada vas en vials per tal de conservar-les a la nevera fins la seva anàlisi. Un cop transcorregudes 24 hores aproximadament, es va donar per finalitzat cadascun dels experiments.

3.4. Sostenibilitat i ètica

Pel que fa als criteris ètics i de sostenibilitat dins la metodologia d'aquest treball, cal esmentar que les membranes líquides utilitzades es caracteritzen per a emprar un volum reduït de dissolvents orgànics, d'alt cost i potencialment perillosos per l'ambient en comparació amb altres tècniques tradicionals com l'extracció líquid-líquid.

S'ha prioritzat el fet d'aconseguir la major eficàcia tenint en compte aspectes relacionats amb els costos socials i ambientals. L'ús de fibres buides per a l'extracció de compostos d'interès, està enfocat a la miniaturització de la preparació de la mostra i a un desenvolupament econòmic ràpid, senzill i precís. D'aquesta manera, s'ha previngut i avaluat l'impacte d'aquests al medi natural.

Finalment, és important que el residus obtinguts durant la metodologia es classifiquin segons les seves característiques fisico-químiques per minimitzar els riscos i l'impacte sobre el medi. Un cop classificats d'acord amb les directrius de la Universitat de Girona, aquests es recullen per tal que els gestioni una empresa especialitzada.

4. Resultats i discussió

4.1. Extracció líquid-líquid (Batch)

A continuació es presenten en les taules 1 i 2 els resultats obtinguts respecte als tres experiments d'extracció líquid-líquid en Batch. Aquest han estat realitzats per tal d'escollir el dissolvent amb el qual obtenim major eficiència, a les concentracions d'àcids orgànics de 1.000 ppm d'àcid butíric i 500 ppm d'acètic i a pH 2, 4, i 8.

Taula 1. Valors d'extracció i recuperació de butíric en %.

BUTÍRIC	% Extracció			% Recuperació		
	pH 2	pH 4	pH 8	pH 2	pH 4	pH 8
Dissolvent						
Dodecà + Dodecanol	34,44	24,76	-	-	-	100
Dihexiléter	39,71	29,22	-	-	-	-
Decà	-	-	-	131,65	142,96	100
1-Octanol	84,93	76,79	-	-	-	117,31
Dodecà + Dodecanol + Aliquat	60,08	66,18	76,45	75,78	-	78,18

Taula 2. Valors d'extracció i recuperació d'acètic en %.

ACÈTIC	% Extracció			% Recuperació		
	pH 2	pH 4	pH 8	pH 2	pH 4	pH 8
Dissolvent						
Dodecà + Dodecanol	4,64	2,14	8,98	52,28	-	100
Dihexiléter	6,80	3,46	7,5652	51,23	-	-
Decà	1,00	2,47	9,6446	100	100	100
1-Octanol	22,22	13,69	-	-	-	100
Dodecà + Dodecanol + Aliquat	17,62	17,98	37,7656	53,36	-	52,67

Primerament, es pot observar que s'aconsegueixen millors resultats per a l'extracció de butíric que per a l'acètic. Obtenim menor percentatge d'extracció i recuperació per l'acètic, ja que és un àcid de cadena més curta i per tant poc extraïble pels dissolvents orgànics immiscibles en aigua aplicats. Per contra, obtenim major extracció del butíric, amb polaritat semblant a la dels dissolvents i amb una cadena més llarga de carbonis que resulta menys polar i per tant, més favorable d'extreure.

Pel que fa el pH, pren un paper important en l'eficàcia de l'extracció, sobretot en aquest cas on els anàlits tenen grups funcionals ionitzables. A pH 2 s'ha obtingut major tant per cent d'extracció i recuperació. A mesura que augmentem el pH els valors disminueixen a causa del comportament dels àcids a pH 4, justament al voltant del seu pKa, que es troben en part protonats i en part desprotonats. Així, com més baix sigui el pH més protonat es trobarà l'anàlit, més tendència tindrà a passar a través dels porus de la membrana i a desprotonar-se a la fase acceptora. Això explica que a pH 4 els valors d'extracció i recuperació s'acostin als de pH 2 i en canvi, els de pH 8 resultin més baixos, fins i tot nuls.

En relació als diferents dissolvents orgànics emprats, s'ha obtingut major tant per cent d'extracció l'1-Octanol (84,93%) i Dodecà + Dodecanol + Aliquat (76,45%). En canvi en la recuperació, els dissolvents més eficients han estat el Dodecà + Dodecanol + Aliquat amb valors d'entre el 50 i 70%. Observem que els dissolvents que donen millors resultats són els alcohols i els èters i per contra, amb els alcans s'obté menor eficàcia. Aquest fet és degut a la polaritat dels dissolvents, on els alcohols com l'1-Octanol són més polars que el Decà i el Dodecà amb cadenes llargues, la qual cosa afavoreix l'extracció de molècules de polaritat més semblant com la del butíric.

4.2. Extracció amb Hollow Fiber

Tot i els resultats comentats en l'apartat anterior, per als experiments amb fibra buida s'ha decidit utilitzar Dodecà + Dodecanol sense Aliquat 336. Aquest és un bescanviador aniònic compost per les sals Tricaprylylmethylammonium chloride i Trioctylmethylammonium chloride que en dissolució bescanvien el clorur pel butirat que està en forma aniònica. En una solució amb diversos ions, aquests interferiran en l'extracció complicant el sistema. A més, s'afegeix Dodecanol per tal d'augmentar la polaritat del Dodecà que tot sol no resultaria eficient per al procés.

Pel que fa al dissolvent 1-Octanol, amb el qual obtenim els millors resultats, no s'utilitza en aquest treball pel fet que no tots els bons solvents en extracció líquid-líquid ho són també en membranes líquides. S'han fet proves prèvies i s'ha vist que l'1-Octanol i el Dihexilèter no resulten estables en la membrana i acaben solubilitzant amb l'aigua.

A continuació es presenten gràficament els resultats dels experiments realitzats amb fibra buida. Primerament, es mostren els valors de la concentració en ppm d'àcid butíric i acètic al Feed i al Stripping, a diferents cabals durant 24 hores, partint d'unes concentracions inicials de 1.000 ppm d'àcid butíric i 500 ppm d'acètic i a pH 4.

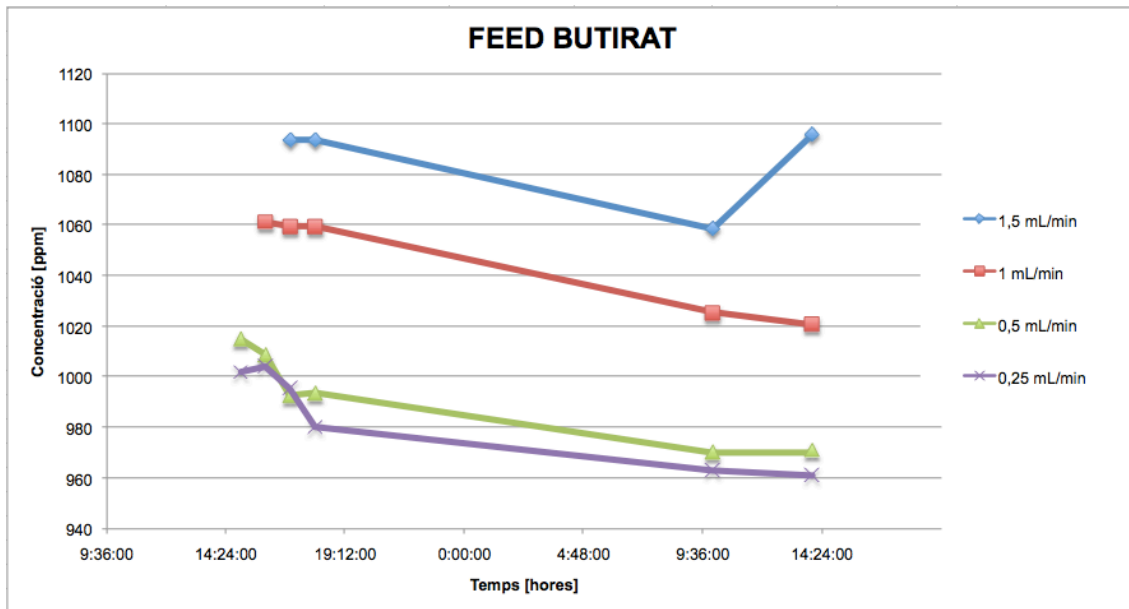


Figura 5. Valors de concentració en ppm de butirat al Feed, a diferents cabals durant 24 hores.

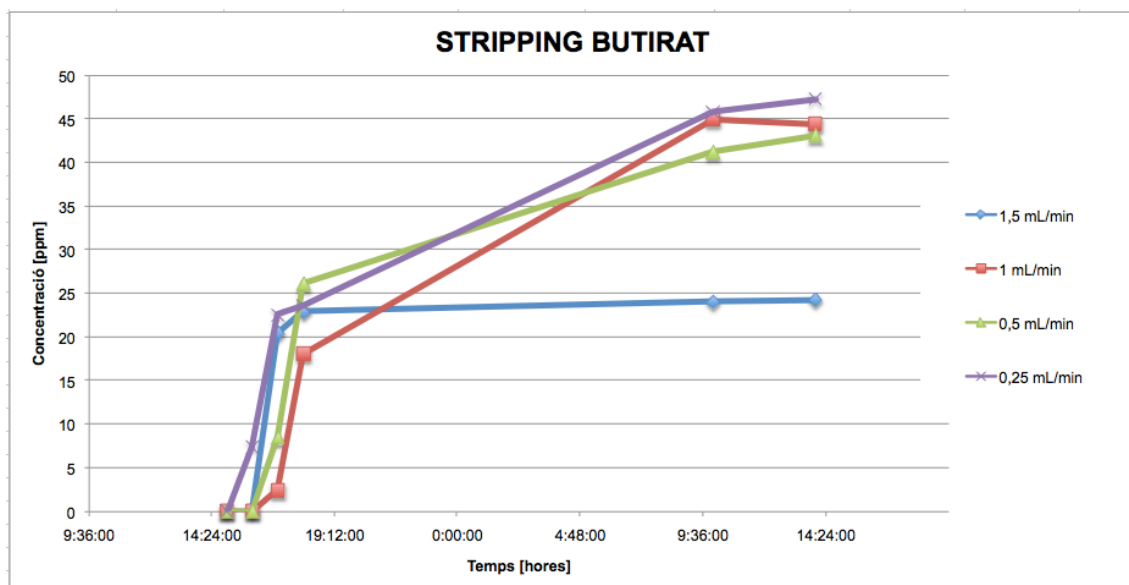


Figura 6. Valors de concentració en ppm de butirat al Stripping, a diferents cabals durant 24 hores.

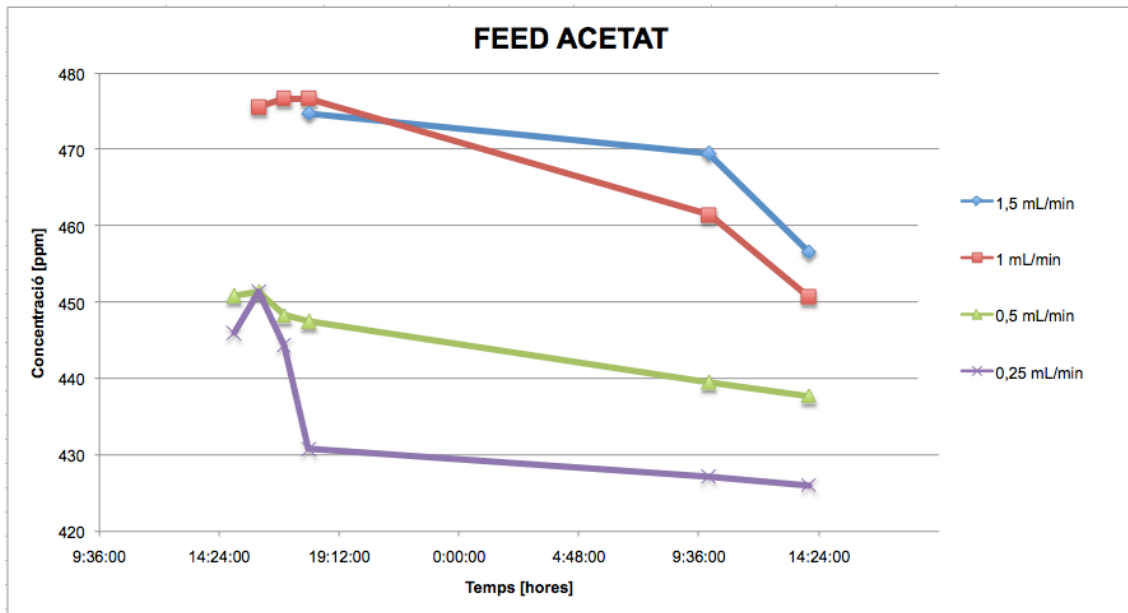


Figura 7. Valors de concentració en ppm d'acetat al Feed, a diferents cabals durant 24 hores.

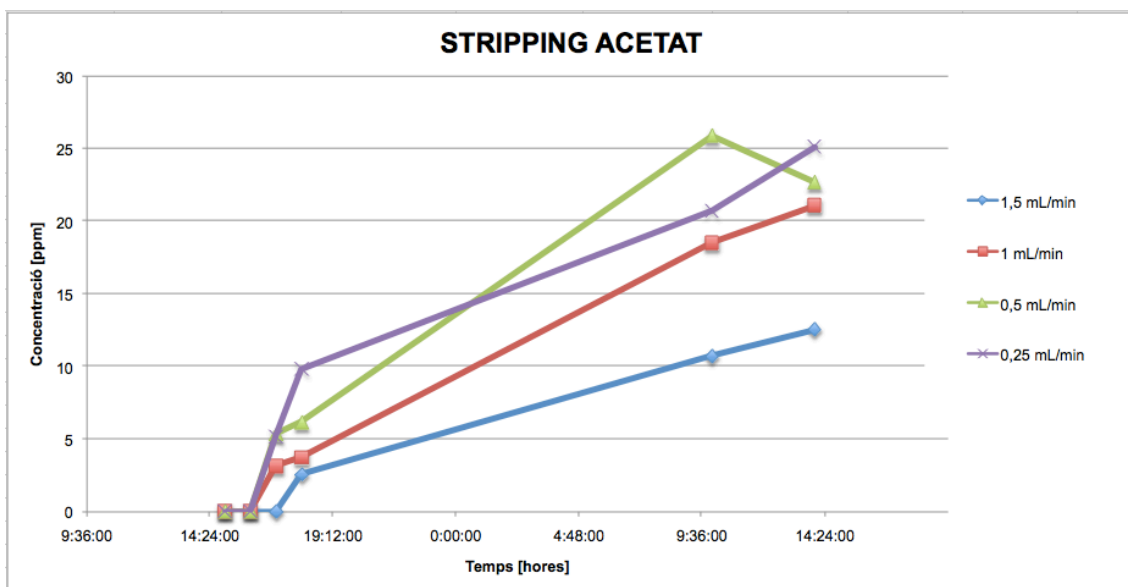


Figura 8. Valors de concentració en ppm d'acetat al Stripping, a diferents cabals durant 24 hores.

Els resultats esperats haurien de mostrar una disminució en la concentració dels àcids a la fase Feed i un augment en la del Stripping. Aquesta disminució no resulta molt notable possiblement a un error analític, ja que partim de concentracions molt elevades. Aquest fet també es veu reflectit en la concentració inicial de partida que, tot i ser la mateixa en tots els experiments, hi ha variacions en els gràfics. Al llarg del temps les concentracions al Feed són pràcticament constants, no s'aprecia una disminució notable d'aquestes, ja que si ens fixem en les concentracions al Stripping l'augment és d'unes 50 ppm.

Comparant els resultats dels dos àcids, s'aconsegueix menys recuperació pel butíric que per l'acètic tal com s'ha observat en l'apartat anterior. Pel que fa al cabal, a mesura que disminueix s'aprecien millors resultats del procediment. S'ha realitzat un experiment a cabal 0 ml/min, amb les mateixes condicions que els experiments anteriors amb el qual s'ha obtingut una concentració final de 60 ppm.

Seguidament es mostren els valors obtinguts a diferents concentracions dels àcids a cabal 1 ml/min també durant 24 hores i a pH 4. S'observa el mateix comportament dels àcids al llarg del temps que els experiments comentats anteriorment, amb majors extraccions i recuperacions per l'àcid butíric que per l'acètic.

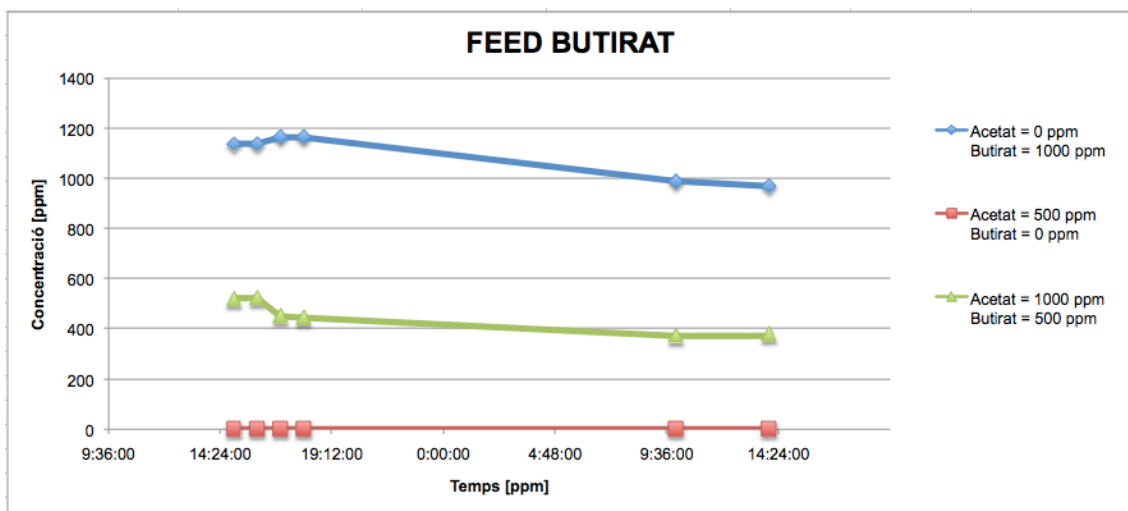


Figura 9. Concentració de butíric al Feed, a diferents concentracions, cabal 1 ml/min i durant 24 hores.

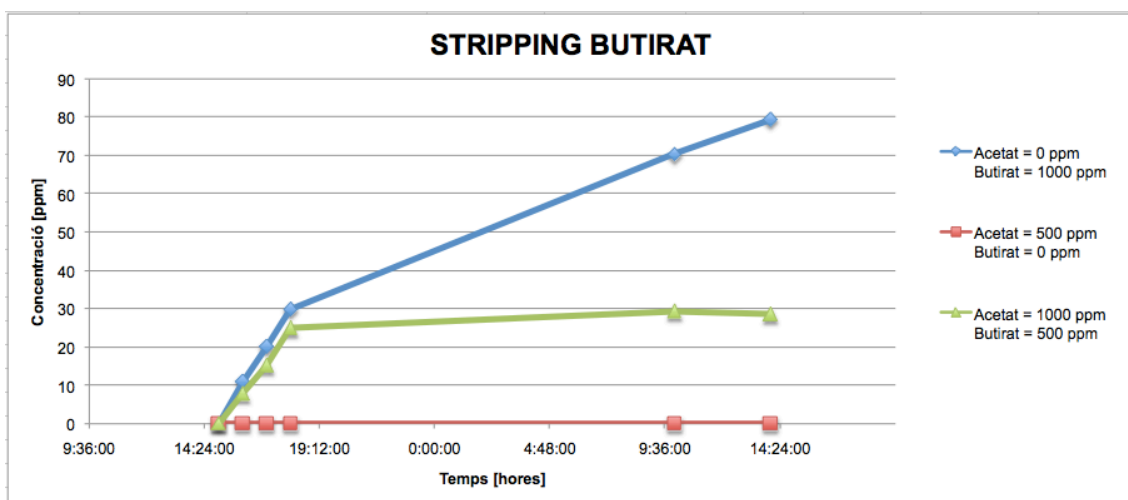


Figura 10. Concentració de butíric al Stripping, a diferents concentracions, cabal 1 ml/min durant 24 hores.

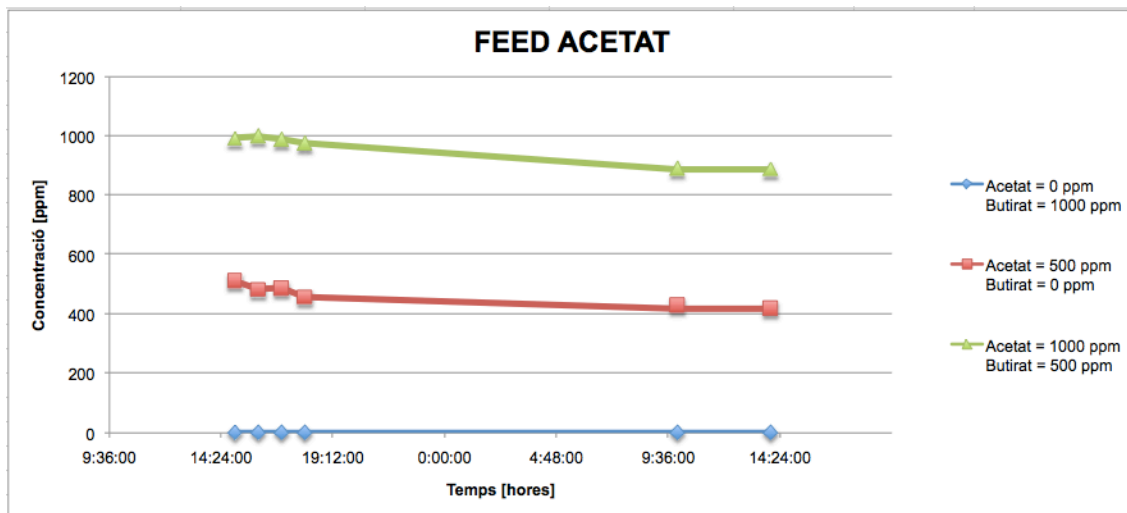


Figura 11. Concentració d'acetat al Feed, a diferents concentracions, cabal 1 ml/min i durant 24 hores.

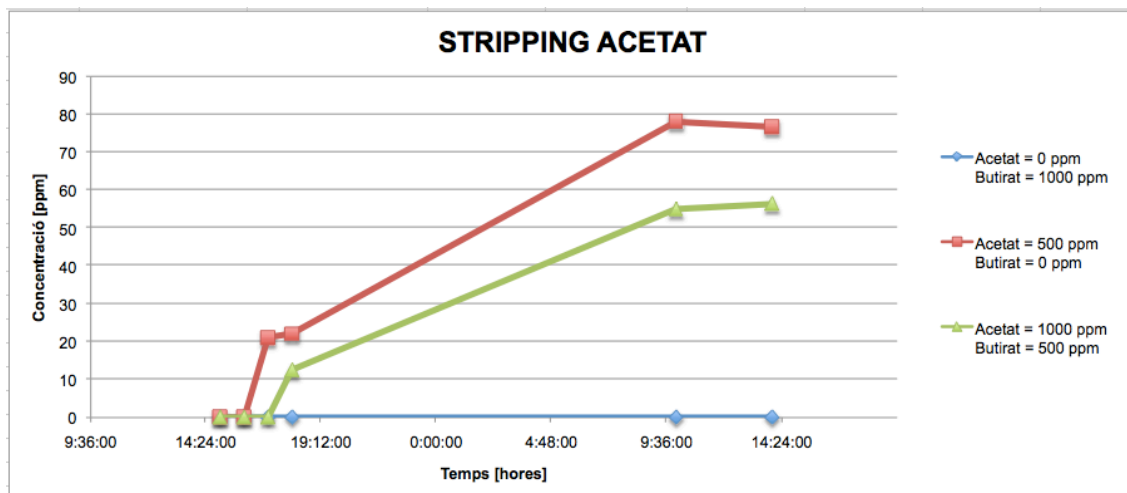


Figura 12. Concentració d'acetat al Stripping, a diferents concentracions, cabal 1 ml/min i durant 24 hores.

En aquest cas, per tots dos tipus d'experiments amb fibra buida s'ha treballat amb el mateix volum de 200 ml per les dues fases, donadora i acceptora. En un futur, es podrien obtenir millors resultats disminuint el volum de la fase acceptora de sosa càustica, de manera que s'obtingués una solució amb dels àcids més concentrada.

També es podria dur a terme el procediment a cabals menors i aturar el sistema al punt òptim on s'obtingui un major rendiment sense pèrdues o que la fibra pugui arribar a trencar-se. Seria d'interès agafar mostres de les dues fases d'una manera més contínua i fer una anàlisi precís de les mostres. Aquest és un estudi preliminar que seria interessant de seguir per tal de millorar i optimitzar el procés de manera que es pugui aplicar a gran escala.

5. Conclusions

The results of the experiments of liquid-liquid extraction show less extraction by acetic than butyric, which is more favorable to remove and have a polarity similar to solvents and a longer chain of carbon.

At pH 2 was obtained the higher percentage of extraction and recovery. At the lower pH the analyte will be protonated, is more likely to pass through the pores of the membrane and be desprotonated at the acceptor phase.

In relation to various organic solvents used, higher percentage of extraction is obtained with 1-Octanol and Dodecanol + Dodecà + Aliquat. This is due to the polarity of solvents, alcohols such as 1-Octanol are more polar than Decà and Dodecà with long chains, which favors the extraction of molecules more similar polarity as the butyric.

However, for experiments with hollow fiber has decided to use Dodecà + Dodecanol without Aliquat 336. It is an anion exchanger which interferes in the extraction system. Dodecanol is added to increase the polarity of the Dodecà that alone would not be efficient for the process.

Experiments with hollow fiber, confirms the smaller percentage of recovery for acetic than for butyric acid. There is a decrease in the concentration of acid in the feed phase and an increase in the stripping. As the volume decreases, increases the extraction and recovery of acids.

These experiments conducted in continuous, may have greater importance in future research and scaling of the process. In the future, we could get better results by reducing the volume of acceptor phase, which would provide a more concentrated acid solution. It would be interesting to stop the system to the point where we can reach the maximum performance.

Referències

1. Xue, C., Zhao, J., Chen, L., Bai, F., Yang, S. and Sun, J. (2014). Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: current state and prospects. *Appl Microbiol Biotechnol*, 98(8), pp.3463-3474.
2. J. Ebert, "Biobutanol: the next big biofuel," *BiomassMagazine*, pp. 28-32, 2008.
3. Ganigué, R., Puig, S., Batlle-Vilanova, P., Balaguer, M. and Colprim, J. (2015). Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide. *Chem. Commun.*, 51(15), pp.3235-3238.
4. M. Dwidar, J.-Y. Park, R. J. Mitchell and B.-I. Sang, The Future of Butyric Acid in Industry, *Sci. World J.*, vol. 2012, 471417, 10 pages.
5. Ramos M. 2011. Microextracción en fase líquida usando membranas líquidas soportadas sobre fibras huecas (HF-LPME, *hollow fiber based liquid phase microextraction*) como procedimiento de preconcentración y limpieza para la determinación de fármacos en matrices biológicas y ambientales. *Anal. Chem.*, 69, 235.
6. Abdehagh, N., Tezel, F. and Thibault, J. (2014). Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and Bioenergy*, 60, pp.222-246.
7. Ghambarian, M., Yamini, Y. and Esrafil, A. (2012). Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications. *Microchimica Acta*, 177(3-4), pp.271-294.
8. Integrated Electromicrobial Conversion of CO₂ to Higher Alcohols. Han Li, Paul H. Opgenorth, David G. Wernick, Steve Rogers, Tung-Yun Wu, Wendy Higashide, Peter Malati, Yi-Xin Huo, Kwang Myung Cho, James C. Liao. *Science* 30 March 2012: Vol. 335 no. 6076 p. 1596. DOI: 10.1126/science.1217643.
9. Batlle, P., Ganigué, R., Ramió, S., Bañeras, L., Jiménez, G., Hidalgo, M., Balaguer, D., Colprim, J., Puig, S., (2016). Selective microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide. LEQUIA, Institute of the Environment, University of Girona. Research paper in process.

