

Ultrafiltración de vinazas provenientes de destilerías de etanol

Ultrafiltration of vinasse obtained from ethanol distillation

Gutiérrez, Carlos* ; Grosso, Jorge; Bullón, Johnny; Rennola, Leonardo; Salazar, Franklin; Cárdenas, Antonio

Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes

Mérida 5101-Venezuela.

*gutierrezc@ula.ve

Recibido: 01-07-2008

Revisado: 18-05-2009

Resumen

Vinaza fresca proveniente de una destilería de alcohol se sometió a ultrafiltración con membranas cerámicas con puntos de corte de 1 kDa y de 15 kDa. Al filtrado se le determinó la remoción de sólidos totales, materia orgánica, turbidez y color. La ultrafiltración se llevó a cabo en un piloto de filtración y se estudió el comportamiento del flujo de permeado en función de la presión a través de la membrana (TMP). Se confirmó la formación de una capa de gel que contribuye en el tratamiento de la vinaza al mejorar los valores de los parámetros estudiados. La membrana más eficiente fue la de 1 kDa que removió el 58% de los sólidos totales, el 70% de la materia orgánica, el 92% de la turbidez y el 82% del color. Los resultados anteriores indican que es posible tratar vinazas utilizando membranas cerámicas para producir efluentes con un potencial contaminante mucho menor.

Palabras clave: Vinaza, ultrafiltración, presión transmembrana (T_{mp}).

Abstract

Vinasse obtained from an alcohol distillery was treated using ceramic ultrafiltration membranes with cut points of 1 kDa and 15 kDa. The obtained permeate was analyzed for total solids removal, organic matter removal, turbidity and color. Ultrafiltration was carried out in a pilot unit and the permeate flux behaviour as a function of transmembrane pressure (TMP) was studied. The formation of a gel layer that contributes to the separation was confirmed. The most efficient membrane was the 1 kDa which removed 58% of total solids, 70% of organic matter, 92% of turbidity and 82% of color. Results show that it is possible to use membranes to treat vinasses to produce effluents with a low pollution potential.

Key words: Vinasse, ultrafiltration, transmembrane pressure.

1 Introducción

En la mayoría de los países de Latinoamérica se produce alcohol etílico y sus derivados a partir de azúcar y melazas. Este proceso comprende tres etapas: preparación de mostos, fermentación y destilación. La separación del alcohol en el proceso de destilación produce un subproducto denominado vinaza que representa un gran problema ambiental, debido a su poder contaminante.

El principal inconveniente de este desecho es el alto volumen generado en el proceso de destilación, se estima que por cada litro de etanol producido se obtienen entre 10 a 15 litros de este subproducto, que no es más que una mezcla de agua y compuestos orgánicos e inorgánicos. Las sustancias nocivas presentes en la vinaza se deben en gran par-

te a la materia orgánica representada por azúcares no degradados, carbohidratos no fermentados, compuestos recalcitrantes, restos de levaduras, y una variedad de compuestos inorgánicos (Rosillo, 2000).

La coloración de la vinaza es producto de la presencia de compuestos fenólicos recalcitrantes derivados de las melazas usadas en la fermentación (Gokarn y col., 2000). Su coloración oscura no permite la fotosíntesis por el bloqueo de los rayos solares causando deterioro a la vida acuática (FitzGibbon y col., 1998). Estos compuestos fenólicos recalcitrantes representan gran parte de la DQO presente en la vinaza e incluyen además sustancias tales como: ácido gálico, melanoides y ácidos tánicos, que no son degradados por tratamientos biológicos (Figaro y col., 2006, Zayas y col., 2007).

Varios tratamientos han sido usados para mejorar los

desechos de las destilerías de alcohol (Satyawali, 2007) y se les clasifica en dos grandes grupos: los enmarcados en métodos biológicos en los que se emplean diferentes bacterias, hongos y algas, y los correspondientes a los métodos físico-químicos en los que se recurre a procesos de adsorción, floculación-coagulación, oxidación y tratamiento con membranas. Se han realizado pocos trabajos sobre la filtración de vinazas con membranas, se han reportado remociones de color mayores al 90% a través de procesos de ósmosis inversa y nanofiltración (Nataraj y col, 2006). Se ha obtenido una reducción de 50% de DQO al usar membranas cerámicas con 0.05 μm de diámetro de poro, operando a 6,08 m/s y 0,5 bar de presión a través de la membrana (Chang y col., 1994). Finalmente, se reportan remociones de color y turbidez por el orden del 90% usando para ello una membrana cerámica con diámetro promedio de poro de 0.005 μm (Rennola y col, 2007).

La coloración oscura, alta turbidez y cantidad de carga orgánica son razones justificadas para realizar un tratamiento a la vinaza que minimice el impacto ambiental de este efluente. El presente estudio tiene como finalidad caracterizar la vinaza producida en la Destilería Campo Elías Edo. Mérida y estudiar el uso de procesos de separación con membranas cerámicas (ultrafiltración) para evaluar el comportamiento del flujo de vinaza fresca en la filtración y su efecto en la remoción de color, turbidez, sólidos totales (ST) y materia orgánica (MO) del permeado obtenido.

2 Materiales y métodos

2.1 Caracterización de la vinaza

La vinaza fue obtenida en la Destilería Campo Elías, ubicada en Ejido, Estado Mérida. Es un efluente del proceso de destilación para obtener etanol al 95%, a una temperatura de 90°C. Se recogió aproximadamente un volumen de 80 litros y se almacenó a una temperatura promedio de 5 °C. Los sólidos totales se determinaron por desecación a peso constante a 105°C. Los sólidos fijos fueron determinados por calcinación de la muestra a peso constante a 550 °C y la materia orgánica se obtuvo por diferencia de peso entre los sólidos totales y los sólidos fijos (Apha-Awwa-Wpcf, 1992). Los valores de turbidez y color se obtuvieron haciendo uso del colorímetro "Hach DR/890".

2.2 Filtración con membranas

Las membranas usadas para el tratamiento por ultrafiltración fueron fabricadas por TAMI Industries Francia (25 cm de largo y 1 cm de diámetro externo). Son membranas compuestas con material de soporte: alúmina con una capa activa filtrante de óxido de zirconio. Se utilizaron dos membranas con puntos de corte de 1kDa y 15 kDa. El proceso de filtración con membranas se llevó a cabo en un módulo de filtración (Fig.1), constituido por una bomba de desplazamiento positivo marca Hydracell modelo D-10, un

manómetro de Bourdon marca ASHCROFT con rango 0-200 psi, una válvula de compuerta, un tanque de almacenamiento del producto concentrado con capacidad de 5.0 L en acero inoxidable y con chaqueta térmica para controlar la temperatura en el sistema y un módulo de acero inoxidable para membranas cerámicas tubulares.

2.3 Proceso de lavado de las membranas

Las membranas inicialmente fueron lavadas con solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 1% a 70°C durante 20 min a 30 psi, luego se circuló agua destilada durante 15 min. Posteriormente, se realizó un lavado con ácido nítrico (HNO₃) al 1% a 1 bar de presión durante 15 min a 70°C y luego a 2 bares durante 5 min a temperatura constante. Por último se lavó tres veces con agua destilada hasta neutralizar el permeado.

2.4 Caracterización de las membranas

Se procedió a caracterizar cada una de las membranas haciendo circular agua destilada en la membrana a una velocidad tangencial de 4 m/s, para luego registrar un flujo de permeado constante a una determinada presión. Posteriormente se incrementó la presión midiendo el flujo de permeado hasta alcanzar el estado estacionario y de esta manera se construyó la curva de flujo de permeado por unidad de área de filtración en función de la caída de presión; la pendiente de la curva obtenida refleja en este caso la magnitud de la permeabilidad. Esta caracterización se llevó a cabo a 25°C y fue realizada por triplicado tomando como valor de permeabilidad, el promedio obtenido.

2.5 Filtración de vinaza

La filtración de las vinazas se realizó a cinco presiones diferentes de operación y a una velocidad de flujo tangencial de 4 m/s. A los permeados obtenidos se les hicieron análisis de: turbidez, color, sólidos totales y materia orgánica. Los datos experimentales obtenidos se realizaron por triplicado, graficando para ello los valores promedios. Cabe mencionar que las desviaciones de los datos experimentales con respecto a los valores promedios no sobrepasan el 6%.

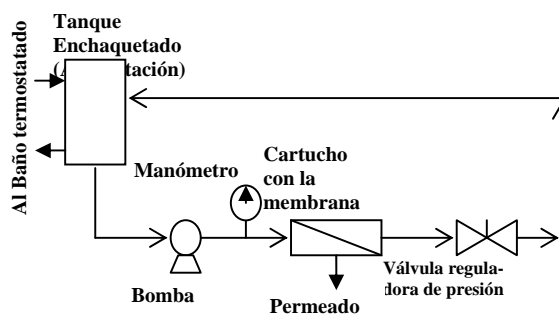


Fig. 1. Módulo de filtración con membranas (MF)

3 Discusión de resultados

3.1 Caracterización de la vinaza

En la Tabla 1 se muestran las características de la vinaza usada en este estudio. Los porcentajes determinados de sólidos totales, fijos y volátiles muestran que un 76% de los sólidos totales lo constituye materia orgánica. La acidez característica de este efluente se debe a la presencia de gran cantidad de ácidos orgánicos. Los valores reportados en este estudio coinciden con los mostrados por (Sheehan y col., 1979), aún cuando estas características dependan del tipo de alimentación usada y del proceso de manufactura en la producción del etanol.

Los valores de turbidez y color son elevados y demuestran que el efluente no puede ser vertido directamente a redes de aguas municipales.

Tabla 1. Características de la vinaza de la Destilería Campo Elías, Mérida -Venezuela

Característica	Vinaza
pH a 25 °C	4,02
Sólidos Totales (mg/L)	39820±472
Sólidos Fijos (mg/L)	9760±574
Sólidos Volátiles (mg/L)	30060±640
Turbidez (FAU)	4500±500
Color (Pt-Co)	98000±1500

3.2 Tratamiento con membranas

En la Tabla 2 se presentan los valores de permeabilidad para el agua destilada a partir de la caracterización hecha a las membranas usadas en el presente estudio, luego de realizar un barrido de flujo de permeado versus presión. Se puede observar que la permeabilidad de la membrana de 15 kDa es prácticamente tres veces el valor obtenido para la de 1 kDa.

Tabla 2. Comparación de permeabilidades

Membrana, kDa	Permeabilidad (L/m ² .h.bar) Experimental
1	31.56
15	85.61

Un valor mucho mayor de la permeabilidad de la membrana de 15 kDa es de esperarse ya que tienen un diámetro de poro mucho mayor.

3.3 Efecto de la TMP en el flujo de permeado

En la Fig. 2, se pueden observar las curvas que describen la variación de flujo de permeado versus la TMP para las membranas de 1 kDa y 15 kDa, usando vinaza y agua destilada. Comparando las curvas de flujo de vinaza y agua

para la membrana de 1 kDa, se puede observar claramente la disminución del flujo debido presumiblemente del fenómeno de concentración de polarización. El efecto de concentración por polarización es igual para el caso de la membrana de 15 kDa, sin embargo, la disminución de flujo es menos acentuada. Los flujos de vinaza para las membranas de 1 kDa y 15 kDa demuestran comportamientos con valores en el mismo orden de magnitud, notándose claramente la poca dependencia del flujo de permeado con la presión a través de la membrana a altas presiones.

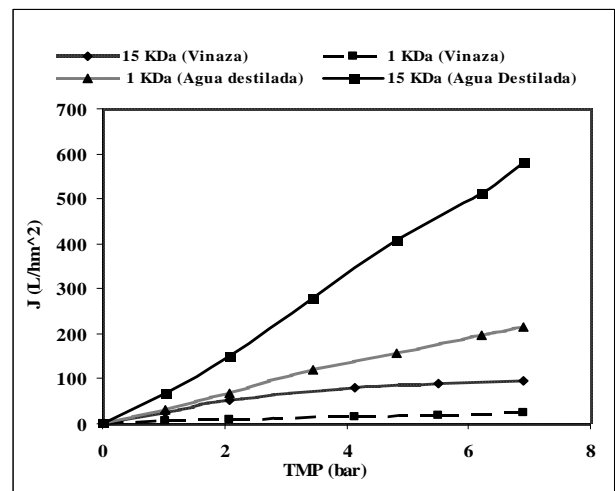


Fig. 2. Variación del flujo de permeado (J) en función de la presión transmembranal (TMP) para velocidad tangencial de 4 m/s

Las curvas de filtración de vinaza muestran comportamientos no lineales diferentes a los descritos al filtrar agua, en ellas se identifican dos zonas, la primera zona en donde el flujo prácticamente crece proporcionalmente con la presión (Ley de Darcy) y se alcanzan valores de 52 L/hm² y 9.48 L/hm² para las membranas de 15 y 1 kDa respectivamente, la capa resistiva de polarización y/o capa gel pudiera estar formándose ya sea por adsorción de los sólidos sobre la superficie de la membrana o en los poros. Una segunda zona a presiones mayores de 2.1 bar en donde la variación del flujo de permeado es pequeña por efecto, presumiblemente, de la capa gel sobre la superficie de la membrana que hace que el incremento del flujo de vinaza sea menor hasta hacerse constante e independiente de la TMP. Se han descrito y modelado comportamientos en sistemas coloidales similares a los obtenidos con las membranas de 1 kDa y 15 kDa, en los que se establece un flujo crítico que divide ambas zonas y que sirve como criterio para la transición entre la polarización por concentración y la formación irreversible de la capa gel (Bacchin, 2004).

3.4 Taponamiento en las membranas usadas

La presunción de la formación de la capa gel irreversible se reafirma al realizar las pruebas de taponamiento. Se

puede notar en la Fig.3, la disminución de la permeabilidad para el agua destilada, en la caracterización, y después del sólo enjuague posterior a la filtración de vinaza, que indica la presencia de una capa irreversible sobre la superficie de las membranas que reduce el flujo de agua después de filtrada la vinaza. La disminución del flujo de agua indica que existe una resistencia extra a la pared de la membrana que hace que el flujo disminuya, posiblemente la compactación de la capa pueda ocurrir explicando la poca dependencia del flujo con la TMP. Es decir, si se aumenta la presión, aumenta la compactación de la capa gel y se compensa el aumento de presión (mayor flujo) con el aumento de la resistencia al flujo (compactación).

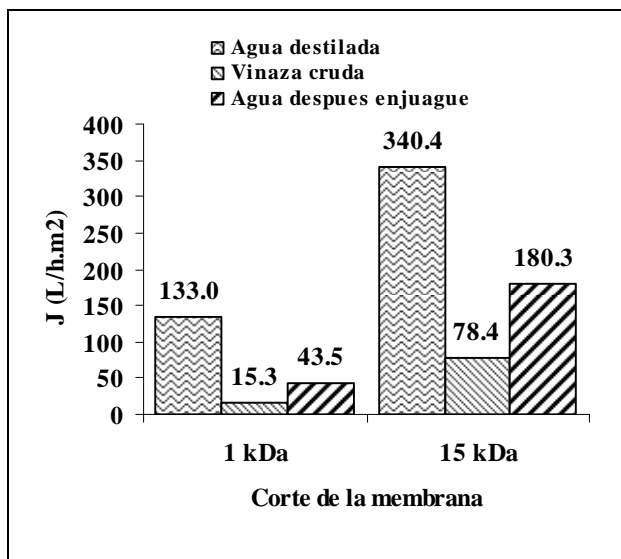


Fig. 3. Pruebas de taponamiento en membranas de 1 y 15 kDa. velocidad tangencial: 4 m/s y presión: 4.1 bar

Si se realiza una comparación entre las membranas usadas, el taponamiento es mayor en la de un 1 kDa con una disminución en el flujo del 67 % frente a un 47 % para la de 15 kDa. Estos valores explican el comportamiento de las curvas de filtración para la vinaza en la Fig. 2, y dan cuenta del efecto de polarización por concentración y formación de la capa gel ocurren en mayor grado en la membrana de 1 kDa. Posiblemente este hecho este relacionado con la naturaleza y tamaño de los sólidos presentes en la vinaza.

3.5 Caracterización de los permeados obtenidos

Las Figs. 4.a y 4.b muestran la remoción de turbidez y color para las membranas usadas. El comportamiento de las curvas demuestra un aumento en la remoción con el incremento de la presión, lo que puede evidenciar que la capa gel formada sufre compactación por efecto de la TMP, disminuyendo su porosidad, aumentando la retención de especies. Al observar las curvas de remoción tanto de turbidez y

color para ambas membranas a una misma presión, las diferencias no sobrepasan del 4%, lo que demuestra que para ambas membranas la resistencia al flujo de permeado la ejerce la capa gel. Se alcanzan valores de remoción hasta del 92% para la turbidez en la membrana de 1 kDa y 88% para la de 15 kDa lo que da cuenta de la alta eficiencia de estos procesos. En cuanto a la remoción de color el comportamiento es similar al de la turbidez, la Fig. 4.b muestra que la membrana de 1 kDa sigue siendo la mas eficiente en la remoción, la explicación pudiera residir en el tamaño de los compuestos responsables de la coloración. (Narkis y col., 1977) señalan que el material húmico, principal responsable de la coloración en la vinaza, está formado por sustancias parcialmente aromáticas y alifáticas, polimerizadas aleatoriamente, con un peso molecular entre 200 y 50000 Da. Esto refleja que la disminución del corte de la membrana incrementa el porcentaje de remoción de color, producto de la mayor retención de estas sustancias.

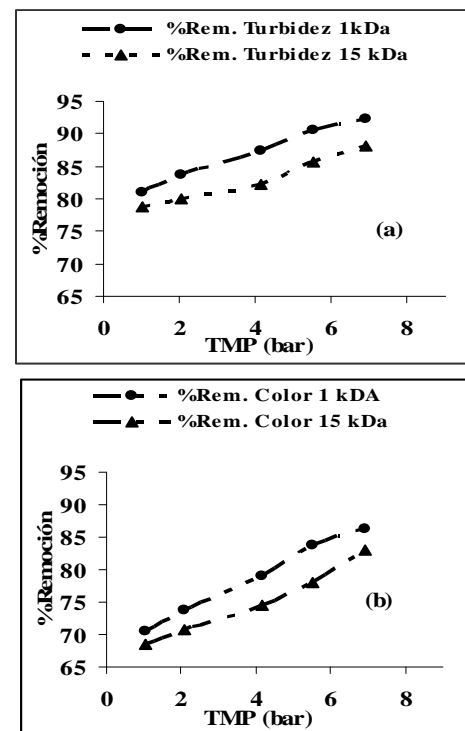


Fig.4. Comparación entre los porcentajes de remoción de turbidez (a) y color (b) en el permeado como función de la presión transmembrana (TMP). Velocidad= 4 m/s; T=25 °C

En la Fig. 5, se refleja claramente como disminuye el color y la turbidez al aumentar la TMP en los permeados obtenidos con la membrana de 1 kDa de manera más marcada que en la membrana de 15 kDa. En todos los casos hay una coloración marrón, lo que indica la presencia de compuestos orgánicos coloreados, que pueden ser de pesos moleculares bajos, menores a 1000 kDa en el caso de la Fig. 4a y menores a 15 kDa en el caso de la Fig. 4b. No se puede,

con los análisis realizados, especificar los pesos moleculares de las sustancias presentes en el permeado, ya que la capa gel también influye en la separación, sin embargo, los resultados de la Fig. 4 y de la Fig. 5, parecen indicar que sobre la membrana de mayor tamaño de poro (15 kDa) se forma una capa menos compacta que con la membrana de 1 kDa. También existe la posibilidad de que la capa no se forme de manera homogénea sobre toda la membrana, dejando espacios en los cuales la filtración se hace a través de la membrana cerámica directamente.

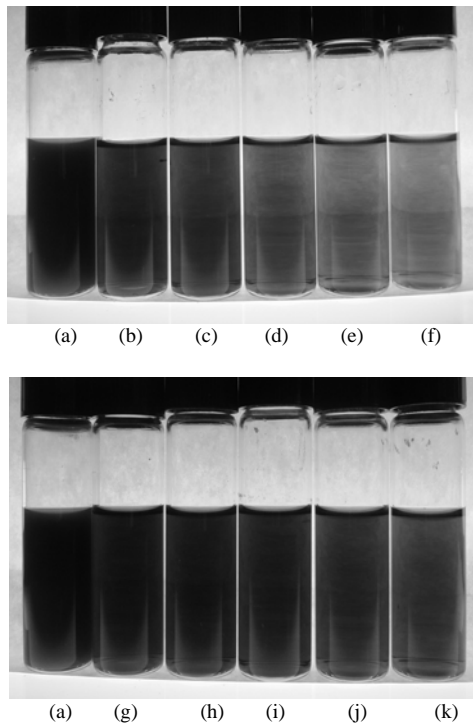


Fig. 5. Permeados obtenidos a partir de ultrafiltraciones con membranas cerámicas. (a) Vinaza cruda; (b) Permeado 1 bar/ 1kDa; (c) Permeado 2.1 bar/1 kDa; (d) Permeado 4.1 bar/1 kDa; (e) Permeado 5.5 bar/15 kDa; (f) Permeado 7.1 bar/1kDa; (g) Permeado 1 bar/ 15 kDa; (h) Permeado 2.1 bar/15 kDa; (i) Permeado 4.1 bar/15 kDa; (j) Permeado 5.5 bar/15 kDa; (k) Permeado 7.1 bar/15 kDa

En la Fig. 6, se muestra la remoción de sólidos totales y materia orgánica para las filtraciones con las membranas de 1 kDa y 15 kDa. Se puede notar que el incremento de la presión a través de la membrana (TMP), trae consigo un aumento en la remoción de sólidos totales y materia orgánica para la membrana de 1 kDa, presumiblemente este comportamiento sea producto de la compactación de la capa gel formada durante la filtración. En la membrana de 15 kDa los porcentajes de remoción siguen un comportamiento ascendente, pero con una pendiente mucho menor que en el caso de la membrana de 1 kDa. Esto implica que la dependencia de la remoción con la presión es menos importante en la membrana de 15 kDa, lo que sugiere que la compactación de la capa gel en este caso es menos importante.

La mayor parte de los sólidos retenidos son de materia orgánica. La materia inorgánica retenida es mucho menor y esta por el orden de 20 a 25% para las membranas de 1 kDa y 15 kDa respectivamente. Esta baja retención se puede explicar porque la materia inorgánica está formada fundamentalmente por iones en solución, de tamaños muy inferiores a los diámetros de poros de las membranas y por ende pasan fácilmente a través de las membranas. La retención se podría explicar por adsorción de estos compuestos inorgánicos sobre los sólidos orgánicos que son retenidos. La notoria remoción de materia orgánica representa una mejora sustancial en la carga contaminante de la vinaza y debe tener una implicación directa en la disminución del DQO presente en el permeado.

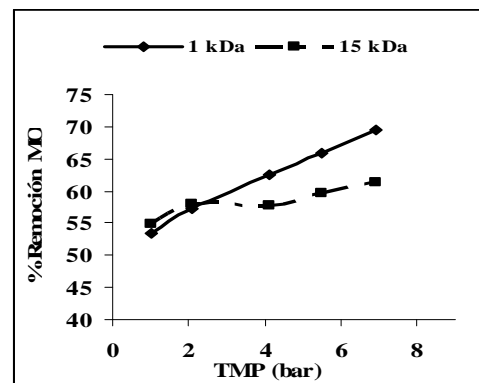
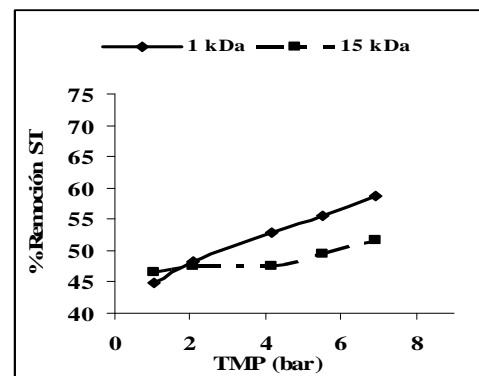


Fig. 6. Comparación entre los porcentajes de remoción de sólidos totales (ST) y de materia orgánica (MO) en el permeado como función de la presión transmembrana (TMP). Velocidad= 4 m/s; T=25 °C

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que el tratamiento de las vinazas con membranas produce efluentes con una carga orgánica muy inferior a la de las vinazas originales lo que mejora la calidad de estos efluentes. Con la membrana de 1 kDa es posible remover el 58% de los sólidos totales, el 70% de la materia orgánica, el 92% de la turbidez y el 82% del color al operar a una presión de 7,1 bares de TMP.

También se demuestra la formación de una capa gel

que sirve como coadyuvante en la filtración de las vinazas y su efectividad aumenta a medida que se opera a mayor presión a través de la membrana.

Agradecimientos

A la Universidad de Los Andes y al Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial de la Escuela de Ingeniería Química por permitir el desarrollo del presente estudio. Al FONACIT como ente de financiamiento de la presente investigación. A la Destilería Campo Elías, Edo. Mérida por suministrarnos la vinaza utilizada.

Referencias

- Apha-Awwa-Wpcf, 1992, Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Editorial Díaz de Santos SA. Madrid.
- Bacchin P, 2004, A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane, *Journal of Membrane Science*, 228, pp. 237-241.
- Chang IS, Choo KH, Lee CH, Pek UH, Koh UC, Kim SW, Koh JH, 1994, Application of ceramic membrane as a pre-treatment in anaerobic digestion of alcohol-distillery wastes. *Journal of Membrane Science*, 90, (1-2), pp. 131-139.
- Figaro S, Louisy-Louis S, Lambert J, Ehrhardt J, Ouen-sanga A, Gaspard S, 2006, Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons, *Water Research*, Vol. 40, pp. 3456-3466.
- FitzGibbon F, Singh D, McMullan G y Marchant R, 1998, The effect of phenolic acids and molasses spentwash concentration on distillery wastewater remediation by fungi, *Process Biochemistry*, Vol. 33(8), pp. 799-803.
- Gokarn AN, Mayadevi S, 2000, Active charcoal from agrowaste for colour removal of treated spentwash. In: *Proceedings of Annual Convention of D.S.T.A., Part I*, pp. B1-B10.
- Narkis N, Rebhum M, 1977, Stoichiometric relationship between Humic and Fulvic Acids and Flocculants, *Journal AWWA*, Vol. 69, pp. 325-328.
- Nataraj SK, Hosamani KM, Aminabhavi TM, 2006, Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes, *Water Research*, Vol. 40(12), pp. 2349-2356.
- Rennola L, Yépez C, Salazar F, Bullón J, 2007, Tratamiento de aguas residuales de una destilería mediante el uso de coagulantes y membranas, *Revista Técnica de Ingeniería Universidad del Zulia*, Vol. 30, Edición Especial, pp. 11-19.
- Rosillo CF, Bajay SV, Rothman H, 2000, *Industrial Uses of Biomass Energy: The example of Brazil*. London, UK CRC Press, pp. 133-137.
- Sheehan GJ, Greenfield PF, 1979, Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater, *Water Research*, 14 (3), pp. 257-277.
- Satyawali Y y Balakrishnan M, 2008, Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review, *Journal of Environmental Management*, 86, pp. 481-497.
- Zayas T, Romero L, Salgado L, Meraz M y Morales U, 2007, Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent, *Separation and Purification Technology*, Vol. 57, pp. 270-276.