UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

CLARIFICACIÓN DE VINAZAS DE CAÑA DE AZÚCAR POR TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO Y FILTRACIÓN CON MEMBRANAS

NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C., Colombia

2014

CLARIFICACIÓN DE VINAZAS DE CAÑA DE AZÚCAR POR TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO Y FILTRACIÓN CON MEMBRANAS

NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería Química

Director:

Ph.D. Mario Enrique Velásquez Lozano

Línea de Investigación:

Biorrefinerías - Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Procesos químicos y bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C., Colombia

2014

Doy gracias a Dios por sus bendiciones y por la historia que ha hecho conmigo. Doy gracias a mis padres y a mi hermano Saúl por el apoyo incondicional en cada momento de dificultad.

Este trabajo lo dedico a mi esposo por su comprensión y a mis hijos Manuel y Pablo, por ser la razón de mi existir, el motor de mi vida y solo lamento los momentos que he dejado de disfrutar con ellos.

Agradecimientos

El autor presenta sus agradecimientos a:

Al ingeniero Mario Enrique Velásquez por su orientación y seguimiento al desarrollo del presente trabajo. Además por su apoyo desde las instalaciones del laboratorio de Bioprocesos.

A la Dra. Martha Cristina Bustos por su orientación y apoyo en la fase experimental de los ensayos de jarras realizada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

Al ingeniero Paulo César Narváez por su apoyo con el equipo de microfiltración.

A los auxiliares y técnicos de los Laboratorios de Ingeniería Química y de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá por su colaboración y apoyo logístico para el desarrollo del presente proyecto.

Al ingeniero Juan Carlos Serrato por su apoyo conceptual y con el equipo para las determinaciones de Demanda Química de Oxígeno.

Al ingeniero Orlando Cucunubá y al químico Johnny Jiménez de la empresa LIPESA COLOMBIA S.A. por su colaboración en el suministro de los coagulantes y la asistencia técnica para el desarrollo de este proyecto.

A los compañeros del laboratorio de bioprocesos por su apoyo y aportes realizados para el desarrollo de este proyecto.

Resumen

En este estudio se evaluó la disminución de carga contaminante de vinaza generada en la producción de etanol a partir de caña de azúcar mediante las operaciones de coagulación/floculación, sedimentación, microfiltración y ultrafiltración con membranas de poliétersulfona de 100 y 5 kDa. Se obtuvo una reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) desde 46294 hasta 14862 mg/L de O_2, remoción del 92 % en el color y del 67 % en sólidos totales. En la etapa de coagulación/floculación se utilizó policloruro de aluminio (PACl) generando la remoción mayoritaria de carga contaminante. Se evidenció un alto coeficiente de ensuciamiento de las membranas de microfiltración, lo que resultó en una reducción significativa del flujo a través de la membrana. En las membranas de ultrafiltración se obtuvo un coeficiente de permeabilidad reducido respecto al obtenido con el agua desionizada. La cantidad de sólidos remanentes en el permeado, el color y la DQO en el efluente final son el resultado de los azúcares, ácidos orgánicos, minerales y otros compuestos de bajo peso molecular no removidos en el tratamiento evaluado.

Palabras clave:

Vinaza, Coagulación, Remoción de color, Ultrafiltración

Abstract

The effectiveness of the sequence of coagulation, sedimentation, microfiltration and ultrafiltration was evaluated to reduce the organic loading of vinasse, the residue of alcohol distillation of sugarcane. The process removes a significant amount of COD, from 46294 - 14862 mg/L, and color and total solids reductions of 92% and 67%, respectively. The coagulation using polyaluminium chloride (PACl) and it generated the majority of pollutant load removal. The ultrafiltration membrane material was polyethersulfone with a molecular weight cut-off of 100 kDa and 5 kDa. We find that flux declines during microfiltration and ultrafiltration experiments and that indicates the membrane fouling. The water permeability observed is higher than vinasse permeability in two membranes. The treatment assessed could not remove low molecular weight solids such as sugar, organic acids and minerals.

Keywords: Vinasse, Coagulation, color removal, Ultrafiltration

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XIV**

Lista de Símbolos y abreviaturas ..... **XV**

Introducción **1**

1. Marco teórico **5**
1.1 Composición de la vinaza 5
1.1.1 Características fisicoquímicas 6
1.1.2 Melanoidinas 7
1.1.3 Polifenoles 8
1.2 Tratamiento de aguas residuales 8
1.2.1 Coagulación/Floculación 9
1.3 Tecnologías de membranas 12
1.3.1 Microfiltración (MF) 14
1.3.2 Ultrafiltración (UF) 14
1.3.3 Ensuciamiento de la membrana 16
1.4 Tratamientos aplicados a la vinaza 18
1.4.1 Antecedentes de coagulación/floculación 19
1.4.2 Aplicación de tecnología de membranas 20

2. Metodología **23**
2.1 Caracterización de la vinaza 24
2.1.1 Sólidos totales 25
2.1.2 Sólidos totales fijos 26
2.1.3 Conductividad eléctrica 26
2.1.4 pH 27
2.1.5 Color 27
2.1.6 Demanda química de oxígeno (DQO) 27
2.1.7 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5) 28
2.2 Coagulación y Floculación 28
2.3 Microfiltración 29
2.4 Ultrafiltración 30

3. Resultados y Análisis **33**
3.1 Caracterización de la vinaza 33

3.2 Efecto del tratamiento de la vinaza por coagulación/floculación 35
3.2 Aplicabilidad de la filtración con membranas 46
3.2.1 Microfiltración.....46
3.2.2 Ultrafiltración.....54
3.2.3 Operación con membrana PES 100 kDa 55
3.2.4 Operación con membrana PES de 5 kDa 58
3.2.5 Resistencias de filtración 62
3.2.6 Caracterización por etapa de tratamiento 64

4. Conclusiones y recomendaciones 71
4.1 Conclusiones.....71
4.2 Recomendaciones.....74

A. Anexo: Referentes de calidad de vertimientos 75

B. Anexo: Determinación de la DQO 79

C. ANEXO: Determinación de la DBO_5 83

D. ANEXO: Ficha técnica del coagulante.....87

E. ANEXO: Ficha técnica de los floculantes utilizados 91

F. ANEXO: Resultados de remoción DQO en coagulación 97

G. ANEXO: Resultados en la microfiltración 101

H. ANEXO: Cálculo de la permeabilidad del agua en ultrafiltración 105

I. ANEXO: Cálculo de las resistencias de ultrafiltración 109

Bibliografía 113

Lista de figuras

Figura 1-1 Mecanismo de coagulación (Carrasco Barbosa & Salazar Niño 2012) 10
Figura 1-2. Espectro de la filtración con membranas 13
Figura 1-3: Esquema de operación de la ultrafiltración 15
Figura 1-4. Efecto de la concentración de soluto sobre el flujo (Adaptado de Tejeda, 1995) 16
Figura 2-1. Diagrama del tratamiento evaluado 24
Figura 3-1. Curva de neutralización con hidróxido de sodio (NaOH) 36
Figura 3-2. Fotografía del ensayo de coagulación/floculación en jarras con PACl 37
Figura 3-3. Porcentajes de remoción de DQO en coagulación/floculación 38
Figura 3-4. Remoción de DQO y color para diferentes dosis de PACl 41
Figura 3-5. Volumen de lodo sedimentado con floculantes 43
Figura 3-6. Variación del flujo de permeado en cada membrana 47
Figura 3-7. Fotografía de los sólidos retenidos en las membranas de microfiltración 48
Figura 3-8. Variación del flujo en la membrana de 8 μm 49
Figura 3-9. Variación del flujo en la membrana de 0,45 μm 49
Figura 3-10. Disminución del flujo en función de la DQO en membrana de 0,45 μm 50
Figura 3-11. Coeficiente de bloqueo de poros en membrana 0,45 μm 52
Figura 3-12. Resistencia de sólidos depositados en microfiltración 53
Figura 3-13. Permeabilidad del agua en las membranas UF 55
Figura 3-14. Determinación de presión transmembranal con vinaza 56
Figura 3-15. Comparativo del flujo de vinaza y de agua en función de la presión transmembranal 57
Figura 3-16. Determinación de presión transmembranal 5 kDa con vinaza 59
Figura 3-17. Variación del flujo de vinaza en membrana de 5 kDa 59
Figura 3-18. Variación de la DQO en la operación con membrana PES 5 kDa 60
Figura 3-19. Variación del color en la operación con membrana 5 kDa 61
Figura 3-20. Reducción de la DQO por etapa de tratamiento 65
Figura 3-21. Reducción del color por etapa de tratamiento 66
Figura 3-22. Variación de los sólidos totales por etapa de tratamiento 67
Figura 3-23. Diagrama de operación de ultrafiltración con PES 5 kDa 68

Lista de tablas

Tabla 1-1. Características de las vinazas de caña de azúcar (García & Rojas 2006).....6
Tabla 1-2. Características contaminantes de la vinaza obtenida en Colombia (García & Rojas 2006) 7
Tabla 1-3. Materiales de fabricación de membranas (Harrison et al. 2003).....13
Tabla 2-1. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual (Metcalf, 2003) 25
Tabla 3-1. Caracterización fisicoquímica de la vinaza 34
Tabla 3-2. Caracterización de efluentes según dosis de PACl a pH de 8,5 40
Tabla 3-3. Variación en el porcentaje de sólidos en los clarificados de vinaza 41
Tabla 3-4. Variación en el contenido de sólidos con los floculantes 45
Tabla 3-5. Caracterización vinaza cruda en comparación con el efluente de coagulación/floculación 45
Tabla 3-6. Caracterización vinaza en la etapa de microfiltración 53
Tabla 3-7. Caracterización del efluente de la membrana UF de 100 kDa.....57
Tabla 3-8. Variación en el color del permeado con membrana 100 kDa 58
Tabla 3-9. Caracterización del efluente de la membrana UF de 5 kDa.....61
Tabla 3-10. Resistencias de filtración en las membranas PES.....63
Tabla 3-11. Balance de carga contaminante en la ultrafiltración PES 5 kDa 69

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Área de filtración	m^2	
F	Factor de corrección por temperatura		
J	Flujo de permeado en operación	m^3/m^2s	
Jo	Flujo de permeado inicial	m^3/m^2s	
Jw	Flujo de permeado de agua desionizada	m^3/m^2s	
J_2	Flujo de agua limpia	m^3/m^2s	
J_3	Flujo de permeado de la muestra	m^3/m^2s	
J_4	Flujo de agua limpia después de limpieza	m^3/m^2s	
kDa	Kilodalton		*Masa molecular*
Kc	Resistencia de la capa de sólidos	m^{-1}	
Kp	Resistencia por bloqueo de poros	m^{-3}	
Lp	Coeficiente de permeabilidad	m^3/m^2skPa	
Rc	Resistencia por la capa de sólidos	m^{-1}	
Rm	Resistencia intrínseca de la membrana	m^{-1}	
Rp	Resistencia por bloqueo de poros	m^{-1}	
Rtotal	Resistencia total de filtración	m^{-1}	
S	Siemens		
T	Temperatura	K	
V_f	Volumen de permeado	L	
t	Tiempo	S	
T	Temperatura	°C	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
μ	Viscosidad dinámica	Pa.s	
Δ	Cambio de presión	Pa	

Abreviaturas

Abreviatura	Término
APHA	American Public Health Association
CE	Conductividad eléctrica
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DBO_5	Demanda Biológica de Oxígeno
ΔPTM	Presión transmembranal
FA	Floculante aniónico
FC	Floculante catiónico
MON	Materia orgánica natural
NWP	Normal Water Permeability
PACl	Policloruro de aluminio
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbiedad

Introducción

En Colombia para dar cumplimiento a la Ley 693 de 2001, desde septiembre de 2005 la gasolina debe contener 10 % de etanol para reducir las emisiones a la atmósfera (Isaza Jiménez et al. 2011). En paralelo con la ampliación de la producción de bioetanol en el país, se incrementó la generación de vinaza que se obtiene de la destilación del etanol producido por fermentación. Este subproducto se reconoce como un residuo con alto poder contaminante, por presentar características como Demanda Química de Oxígeno (DQO) entre 70000 y 120000 mg/L, conductividad eléctrica promedio de 17 mS/cm y pH promedio de 4,0 (Zayas et al. 2007. Específicamente para las vinazas generadas en Colombia, Isaza Jiménez et al. 2011 reporta valores de 179750 mg/L O_2 en DQO, 35 mS/cm y pH de 4 a 5. Este residuo presenta alta variabilidad en sus propiedades físicas y en su composición química dependiendo de la materia prima utilizada (Christofoletti et al. 2013) y de las condiciones de operación de la fermentación y de la destilación, cada tratamiento propuesto debe ser evaluado a condiciones locales para establecer la efectividad del mismo en la reducción de sustancias contaminantes.

Adicional a su potencial contaminante, la vinaza se genera en proporción de 15 a 1 en volumen por unidad de etanol obtenido (Magalhães et al. 2012), por lo que las empresas productoras de bioetanol deben asegurar el tratamiento y disposición controlada de la vinaza para evitar la contaminación del suelo y de las fuentes hídricas. Los tratamientos de vinazas se han enfocado en la remoción de los agentes contaminantes y particularmente en su valorización como subproducto. Por ejemplo, la producción de fertilizantes (Conil 2012), biogás (Espinoza-Escalante et al. 2009), compostaje (Díaz et al. 2002), entre otros, son experiencias reportadas que coinciden en la complejidad del efecto conjunto del alto contenido de materia orgánica, pH de carácter ácido y alta concentración de sales, por lo que no se ha identificado un tratamiento potencial a nivel industrial que pueda generalizarse para la vinaza.

Como alternativa para disminuir los impactos ambientales de la vinaza[1], en las destilerías de alcohol de Colombia se retorna al proceso cerca del 70 % de la vinaza diluida y el resto se concentra por medio de evaporación, alcanzando una concentración en sólidos

[1] En: http://aupec.univalle.edu.co/informes/2009/junio/vinaza.html, recuperado enero 23 de 2014

de hasta el 35% para luego utilizarla en la producción de abono orgánico a través del compostaje con cachaza. Según el Grupo de Investigación en Eficiencia Energética y Energías Alternativas (GEAL) de la Sede Palmira de la Universidad Nacional de Colombia, durante 2011 los ingenios azucareros del Valle Geográfico del Río Cauca produjeron 351 millones de litros de bioetanol, los cuales generaron como residuo alrededor de 877,5 millones de litros de vinaza[2]. La diversidad de tratamientos en evaluación e implementados es amplia, dentro de las alternativas actualmente reportadas por los ingenios del país se encuentra la recirculación de parte de la vinaza a las cubas de fermentación, el tratamiento biológico en reactores anaeróbicos y el compostaje.

Los resultados asociados a tratamientos biológicos coinciden en el potencial inhibitorio de algunos componentes presentes en la vinaza (Parnaudeau et al. 2008). Aún después del tratamiento biológico la vinaza conserva el color café oscuro original (Zayas et al. 2007), lo que indicaría que la fracción no biodegradable es el agente causante del color de la vinaza. Recientemente, Arimi et al. 2014 reportaron que el color de la vinaza, aún existente en el efluente de digestión anaeróbica, es de gran preocupación debido a que algunos colorantes no sólo son recalcitrantes a la biodegradación, sino también inhibidores de actividades biológicas. En consecuencia, es de interés diseñar un proceso de tratamiento eficaz para eliminar los efectos antimicrobianos ya que para la digestión anaerobia es necesaria una alta tasa de dilución con agua dulce para reducir ese potencial de inhibición.

Dentro de los tratamientos utilizados para la remoción de compuestos coloreados se encuentran la adsorción (Vecino et al. 2012), tratamientos de oxidación (Yang et al. 2008), la coagulación (Fan et al. 2011) y los procesos de membranas (Magalhães et al. 2012). En general, la remoción de color en el agua se ha estudiado tanto para la producción de agua de alta calidad (Fiksdal & Leiknes 2006) como en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Mutlu et al. 2002). El uso de membranas se ha identificado como una de las posibles soluciones para satisfacer las demandas futuras en lo que respecta al suministro de agua y saneamiento.

Leiknes 2009 ha identificado un incremento anual del 7,8% en la demanda de materiales para fabricar membranas y menciona el tratamiento de aguas como el principal uso de éstas, dentro de lo cual también incluye el desarrollo de sistemas de biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas residuales. Una de las principales limitaciones en el uso de esta alternativa tecnológica, corresponde al ensuciamiento de la membrana

[2] En: http://www.agenciadenoticias.unal.edu.co/ndetalle/article/buscan-aprovechamiento-de-las-vinazas-de-cana-de-azucar.html, citado en enero 23 de 2014.

debido a la acumulación de los solutos sobre su superficie o en sus poros reduciendo notablemente el flujo de permeado. (Kabsch-Korbutowicz 2005, Xu et al. 2011), entre otros, han estudiado el efecto de la eliminación previa de los materiales incrustantes para lo cual se han planteado alternativas como la prefiltración, coagulación y el intercambio iónico. En los estudios de los sistemas "híbrido de coagulación-filtración", los coagulantes más comunes son las sales de aluminio, sales férricas y polímeros.

Según este contexto, surge el interés de evaluar una alternativa cuyo propósito es la recuperación del agua de la vinaza mediante la remoción de los sólidos suspendidos por coagulación /floculación, la posterior microfiltración y finalmente ultrafiltración. Se consideraron estas tecnologías por el bajo consumo energético respecto a la evaporación y menores tiempos de retención en comparación con los tratamientos biológicos. El interés del presente proyecto es evaluar la efectividad del proceso propuesto en la reducción de la carga contaminante de una muestra de vinaza que contiene 2,5% en masa de materia seca. La efectividad se evalúa como porcentajes de remoción de parámetros fisicoquímicos como DQO, sólidos totales y color.

En primera instancia se realizó la revisión bibliográfica de las características reportadas para las vinazas generadas en Colombia, los tratamientos evaluados, las condiciones de operación y la eficiencia de los mismos. En el marco teórico se incluye una descripción de las tecnologías de coagulación/floculación y de las de filtración por membranas. Particularmente para la ultrafiltración, se resaltan los conceptos de presión óptima transmembranal, ensuciamiento de la membrana y resistencias de filtración.

El componente metodológico parte de la adaptación y estandarización de las técnicas de caracterización fisicoquímica de la vinaza siguiendo los métodos sugeridos por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) y los métodos aplicados por estudios previos (Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. 2009) en tratamiento de vinazas. Primero se caracterizó la vinaza para establecer sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente, se evaluó el efecto del pH y de la dosis del policloruro de aluminio en la etapa de coagulación. Como variables de respuesta se evaluaron el porcentaje de remoción de DQO, de color, de sólidos totales. Adicionalmente, se estableció el volumen de lodo generado en el tratamiento, que constituye un nuevo subproducto del proceso.

El tratamiento se complementó con microfiltración en flujo cruzado con membranas de éster de celulosa. Posteriormente se realizó ultrafiltración con membrana plana de poliétersulfona (PES) con diámetro de corte de 100 kDa y de 5 kDa. Se determinó la presión transmembranal, el flujo de permeado, las resistencias de filtración y la efectividad de la operación determinando la calidad del permeado recuperado. Se evaluó

la resistencia intrínseca de cada membrana, además se evaluó el coeficiente de permeabilidad en las dos membranas de la vinaza y se comparó con el obtenido para el agua. Se demostró que la resistencia generada por los sólidos depositados en la superficie de la membrana es significativa respecto a la resistencia total de filtración.

Dentro de los resultados significativos se encuentra que la etapa de coagulación/floculación genera la remoción mayoritaria de color, sólidos totales y DQO. Con el tratamiento propuesto se reduce la DQO de la vinaza hasta en un 67% en el efluente de la membrana de 5 kDa, En la reducción de color se obtuvo un cambio desde 2,704 $A_{475\ nm}$ hasta 0,224 $A_{475\ nm}$ y en sólidos totales de 2,47% a 0,8%. Los sólidos remanentes en el permeado corresponden a los compuestos solubles y de bajo peso molecular contenidos en el clarificado como ácidos orgánicos, azúcares, minerales y compuestos fenólicos.

1. Marco teórico

En la producción de azúcar a partir de caña de azúcar se genera un subproducto denominado melaza, el cual es utilizado para la producción de alcohol carburante, cuya producción genera un nuevo residuo denominado “vinaza”, palabra que proviene del latín “Vinaceus” (residuos del vino). Las vinazas son el efluente obtenido como producto de fondos en la primera destilación del etanol producido por fermentación, así los productos de esta operación son un destilado con aproximadamente 50 % (p/v) de etanol y la vinaza que contiene entre 4,7 y 7,5 % (en peso) de materia seca (Parnaudeau et al. 2008).

Dentro de la materia seca, la fracción mayoritaria corresponde a componentes de naturaleza orgánica y una fracción mineral representada en sales y metales como potasio, azufre, fósforo, entre otros. La vinaza es un residuo con alto poder contaminante debido a su DQO entre 70000 y 120000 mg/L, pH promedio de 4,0 unidades (Zayas et al. 2007), olor fuerte, color café oscuro (Arimi et al. 2014) y contenido de potasio de 8,0 % en base seca (Decloux et al. 2002). La vinaza por sus características físicas y químicas no tiene un tratamiento fácil, para reducir su impacto ambiental, se han desarrollado cambios en el proceso de fabricación de alcohol para obtener vinaza más concentrada, reduciendo el consumo de agua de dilución y así poder utilizarlas posteriormente en procesos de compostaje (Díaz et al. 2002).

1.1 Composición de la vinaza

La composición de la vinaza depende de las características de la materia prima usada en la producción de alcohol (Christofoletti et al. 2013), la vinaza de la caña de azúcar puede contener como impurezas procedentes del proceso de extracción de los jugos y de la fermentación. En ningún caso elementos extraños, tóxicos o metales pesados. La caña de azúcar es una gramínea con mecanismo fisiológico C4, eficiente en la utilización del agua y la luz en la asimilación del CO_2 para la producción de azúcares, proceso en el cual absorbe cantidades considerables de potasio, este elemento es el más abundante en la composición de la vinaza(García & Rojas 2006).

Puesto que su origen es la planta de caña, la vinaza está compuesta por materiales orgánicos y nutrientes minerales (Christofoletti et al. 2013) que hacen parte de compuestos y constituyentes vegetales como aminoácidos, proteínas, lípidos, ácidos diversos, glicerol, enzimas, bases, ácidos nucléicos, clorofila, lignina, quinonas, ceras y azúcares en proporciones variables en función de la variedad y época de cultivo y de las eficiencias de los procesos de fermentación y destilación (Nitayavardhana & Khanal 2010). Algunos de estos compuestos son los causantes del color café oscuro de la vinaza, considerando que es poco probable la adición de agentes sintéticos a la vinaza puede considerarse que la estructura de esos compuestos puede asemejarse a la de la materia orgánica natural (MON) que da color al agua y que por tanto es potencialmente removible por coagulación (Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. 2009).

1.1.1 Características fisicoquímicas

La naturaleza en forma normal descompone los materiales contenidos en la vinaza a través de procesos microbiológicos y recicla los elementos minerales, sin embargo, (Parnaudeau et al. 2008) afirman que se requiere mayor estudio de su efecto sobre el suelo donde esta pueda ser vertida. En la tabla 1-1 se presentan algunas características de las vinazas obtenidas en Colombia en función de la concentración de sólidos totales (ST).

Tabla 1-1. Características de las vinazas de caña de azúcar (García & Rojas 2006)

Análisis	Unidad	Vinaza 60% ST	Vinaza 10% ST
Materia Orgánica	(%)	44,3	4,20 – 6,70
N	(%)	0,92	0,09
P_2O_5	(%)	0,04	0,02
K_2O	(%)	4,7	0,11
CaO	(%)	1,27	0,19
MgO	(%)	0,65	0,188
$SO^{=}_4$	(%)	2,5	0,38
pH	-	4,3 – 4,5	3,5 – 4,3
Densidad	(kg/m^3)	1350	-
Conductividad e.	dS/cm	17,0	11,0
Viscosidad	cP	450	-

Estos datos permiten destacar algunas características sobre las cuales se fundamentan las ventajas o desventajas sobre las alternativas de tratamiento, como son, la elevada concentración electrolítica, la acidez y el contenido de materia orgánica, el cual se encuentra entre el 70 y 80% de los sólidos totales. La vinaza también contiene

compuestos volátiles tales como benzaldehído, ácido benzoico, etil palmitato, 2 acetilpirrol, alcohol 2-feniletílico, alcohol furfurílico, ácido acético, ácido fórmico, 1-3 butanodiol, acetona y etanol, entre otros. De esta forma, sí se dispone directamente la vinaza a un cuerpo de agua, considerando que los valores de DQO y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5) para un contenido de sólidos del 10% en peso son 116000 y 41200 mg/L, respectivamente, se genera un impacto ambiental significativo. En la tabla 1-2 se relacionan algunas de las propiedades consideradas para evaluar la capacidad contaminante de la vinaza.

Tabla 1-2. Características contaminantes de la vinaza obtenida en Colombia (García & Rojas 2006)

Análisis	Unidad	Vinaza < 10% s.t
DQO	mg/L	116000
DBO_5	mg/L	41200
pH	unidades	4,5
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/L	8990
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	mg/L	7100
Sulfatos ($SO_4^{=}$)	mg/L	5626
Fósforo (P)	mg/L	97

En el mismo estudio (García & Rojas 2006), cita el análisis de características de peligrosidad CRETIP realizado a la vinaza, concluyendo que no cumple con ninguno de los parámetros, por lo que no se considera residuo peligroso. La vinaza como subproducto de la fabricación de alcohol se produce en una proporción que varía entre 10:1 y 16:1 (Christofoletti et al. 2013), es decir por cada litro de alcohol se obtienen más de 10 litros de vinaza, es esta proporción se considera un subproducto con características de agua residual industrial que requiere tratamiento para su recirculación, reuso y para reducir su efecto contaminante sobre el suelo y los cuerpos de agua en caso de ser vertida.

1.1.2 Melanoidinas

Son compuestos poliméricos complejos generados en la reacción de Maillard debido a la reacción entre azúcares reductores y aminoácidos a las altas temperaturas (Salgado et al. 2010) afirman que las melanoidinas influyen significativamente en el color de las vinazas y tienen efecto antimicrobiano. La estructura y propiedades biológicas de melanoidinas han sido estudiadas por diferentes autores (Dwyer et al. 2009, Chandra et al. 2008) quienes afirman que no hay una estructura exacta de melanoidinas y su tamaño

puede variar de moléculas pequeñas a grandes polímeros (Wang et al. 2011). Como punto de partida para identificar el peso molecular de estos compuestos se referencia a (Rufián-Henares & Morales 2007) quienes utilizaron una membrana de 10 kDa para separar melanoidina sintética a base de lisina – glucosa de forma pura. (Dwyer et al. 2009) indica que el peso molecular de las melanoidinas está entre 40 y 70 kDa, lo que indicaría que membranas con diámetros de corte en este orden de magnitud conduciría al fraccionamiento de los componentes que definen el color café en las vinazas. Las melanoidinas tienen capacidad quelante de metales, actuando como polímeros hidrófilos aniónicos que pueden formar complejos con metales. Las melanoidinas son difíciles de caracterizar debido a que ocurren en diferentes tamaños y varían según el tipo de azúcar y aminoácido involucrado en la reacción (Arimi et al. 2014).

1.1.3 Polifenoles

Los compuestos polifenólicos agrupan una serie de compuestos tradicionalmente llamados taninos. Son compuestos fácilmente modificables por procesos oxidativos, cambios de pH y reacciones con metales y tienen importancia por su efecto organoléptico en productos alimenticios, propiedad antimicrobiana y capacidad antioxidante (Rebolo López 2007). Los polifenoles incluyen ácidos fenólicos, flavonoides y taninos, los ácidos son incoloros pero pueden oxidarse a compuestos amarillo marrón por exposición al aire.

1.2 Tratamiento de aguas residuales

La selección de la alternativa más adecuada para el tratamiento de los residuos líquidos de una industria está determinada por la normatividad ambiental, la disponibilidad tecnológica y el costo del sistema. El tratamiento de aguas residuales industriales es uno de los componentes de la gestión ambiental empresarial, por lo que se realiza simultáneamente con otras actividades como uso eficiente del agua, cambios operacionales, reconversión tecnológica, entre otras, que cambian la visión correctiva y se enfocan en prevenir o minimizar la generación del residuo. Para el tratamiento de las aguas residuales industriales se menciona como procesos generales: tratamientos primarios, secundarios y terciarios, utilizándose sólo los que sean de aplicación al proceso industrial específico. A continuación se realiza una descripción de cada una de estas categorías (Metcalf & Eddy 2003):

- Pretratamientos y tratamientos primarios: tienen por objeto la eliminación de sólidos en suspensión, coloides. Las operaciones típicas que se realizan son: cribado, neutralización, coagulación-floculación, sedimentación, filtración, floculación, desarenado y eliminación de grasas por flotación.
- Tratamientos secundarios: se efectúa mediante el uso de microorganismos, en estos procesos se elimina materia orgánica biodegradable. Los procesos son:

lodos activados, filtros percoladores, lagunas de estabilización, reactores UASB, entre otros.

- Tratamientos terciarios: procesos de oxidación (destrucción o transformación de materia orgánica y compuestos inorgánicos oxidables) y de reducción. Como procesos de precipitación química para eliminación de metales y aniones inorgánicos o sistemas de ozono o peróxido de hidrógeno.

Además de estos procesos, también se han utilizado otros tratamientos como son:

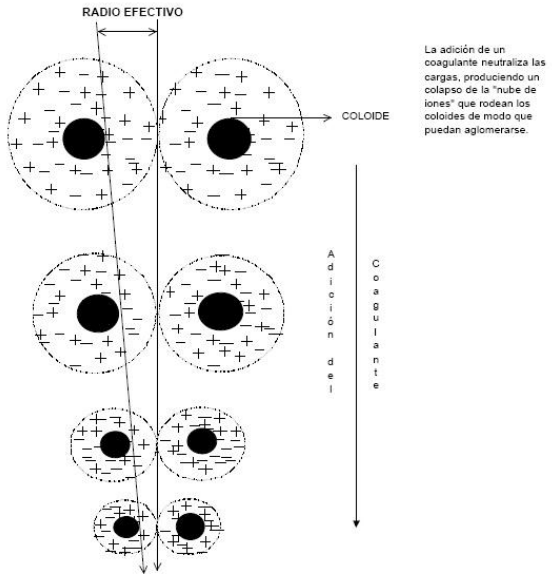
- Procesos de membrana (ósmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis) y de intercambio iónico: para la eliminación de especies disueltas y coloides.
- Procesos de adsorción con carbón activo, para eliminación de compuestos orgánicos.
- Procesos electroquímicos: electrolisis y electro-membranas. Eliminación o transformación de especies disueltas.

Considerando que en el presente proyecto se propuso la tecnología de coagulación/floculación para remover sólidos suspendidos y la tecnología de membranas para reducir la carga contaminante, a continuación se presenta el fundamento de estas operaciones.

1.2.1 Coagulación/Floculación

Se utiliza para eliminar sólidos en suspensión y material coloidal. La coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales, por adición y dispersión rápida de productos químicos (coagulantes) que neutralizan la carga eléctrica de la materia coloidal. Este efecto se genera por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos como se representa en la figura 1-1.

Figura 1-1 Mecanismo de coagulación (Carrasco Barbosa & Salazar Niño 2012)



La floculación consiste en la agrupación de las partículas coloidales desestabilizadas, formando agregados de mayor tamaño denominados “flóculos”, los cuales sedimentan por gravedad (Metcalf & Eddy 2003). La floculación se realiza por agitación lenta para facilitar el contacto y agregación de las partículas desestabilizadas. Para favorecer la formación de flóculos más voluminosos y su sedimentación, se suelen utilizar determinados productos químicos (floculantes), generalmente de naturaleza polimérica. Estos floculantes establecen puentes de unión entre los flóculos inicialmente formados.

La floculación está influenciada por fuerzas químicas y físicas como la capacidad de intercambio, tamaño y concentración del floc, pH, temperatura del agua y concentración de los electrolitos que se encuentran en la solución. Se presentan dos tipos de floculación dependiendo de las partículas, si estas son grandes la floculación es ortocinetica debido a que se produce un movimiento browniano muy lento y por lo tanto se necesita de algún mecanismo para producir la colisión entre las partículas, si el tamaño de las partículas es pequeño la floculación es pericinetica debido a que el movimiento browniano genera el transporte de las partículas.

Los floculantes se clasifican según su naturaleza en minerales y orgánicos, según su origen en sintéticos o naturales y según el signo de su carga eléctrica pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Hay dos clases principales de materiales usados en los procesos de coagulación/floculación (Renault et al. 2009):

- Coagulantes inorgánicos y orgánicos: aditivos minerales (sales de calcio), sales metálicas hidrolizantes (sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfatos, etc), pre-hidrolizados de metales (cloruro de polialuminio, sulfato de polialuminosilicato) y polielectrolitos (ayudantes de coagulación).
- Floculantes orgánicos: incluyen polielectrolitos catiónicos y aniónicos, polímeros no iónicos, polímeros modificados hidrofóbicamente y anfóteros, y floculantes naturales (derivados de almidón, las gomas de guar, alginatos, taninos, etc.)

El sulfato de aluminio (alumbre) es uno de los coagulantes más utilizado en tratamientos de aguas residuales y su rendimiento ya no necesita ser probado, además de ser ventajoso por su bajo costo, facilidad de uso y disponibilidad. Sin embargo, produce abundante lodo que es difícil de deshidratar, su eficiencia es totalmente dependiente del pH y sus flóculos a baja temperatura tienen baja resistencia mecánica (Renault et al. 2009). Los agregados de hidróxido férrico son físicamente más discretos y más densos que los productos de la hidrólisis del sulfato de aluminio y como presentan alta densidad de carga catiónica, aumentan su reactividad y capacidad de absorber la materia orgánica emulsificada (Duan & Gregory 2003). Los polímeros también mejoran la sedimentación y aumentan la tenacidad de los flóculos.

La eliminación de materia orgánica a través de la coagulación mediante uso de coagulantes de aluminio o hierro, ha sido ampliamente documentada (Fan et al. 2008). Los principales mecanismos de remoción de los compuestos orgánicos (Duan & Gregory 2003) son: la compresión de la doble capa de coloide por neutralización de la carga, o por atrapamiento coloidal en el coagulante precipitado. Este último fenómeno es comúnmente conocido como la floculación de barrido. En cuanto a las moléculas grandes, este proceso puede conducir a la precipitación de complejos metálicos-húmicos que se pueden eliminar por sedimentación o filtración.

En la co-precipitación, la materia orgánica soluble se adsorbe en la superficie de los cristales de hidróxido de metal formados. Dentro de los enlaces que inducen la adsorción por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, unión hidrófoba, enlaces iónicos o interacciones dipolo. La eficiencia de la eliminación de la materia orgánica por coagulación se ve fuertemente afectada por factores tales como: la naturaleza y propiedades de las partículas NOM, tipo y la dosis de coagulante, pH, fuerza iónica y la temperatura (Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. 2009).

Policloruro de aluminio: Se define como coagulante inorgánico, es esencialmente un polímero catiónico de fórmula molecular: $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}.(H_2O)_{12}]^{7+}$ ó $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}.H_2O$ donde $0 < m < 3n$. En solución, y dependiendo del proceso empleado, tiene un contenido en Al_2O_3 de 10 a 23 g/100 g. Cuando el polímero se adiciona al agua, el aluminio

experimenta las reacciones de hidrólisis presentadas a continuación (Kabsch-Korbutowicz 2005b):

$$Al^{+3} \underset{+H_2O,-H^+}{\longleftrightarrow} Al(OH)^{2+} \underset{+H_2O,-H^+}{\longleftrightarrow} Al(OH)_2^{+} \underset{+H_2O,-H^+}{\longleftrightarrow} Al(OH)_3 \underset{+H_2O,-H^+}{\longleftrightarrow} Al(OH)_4^{-}$$

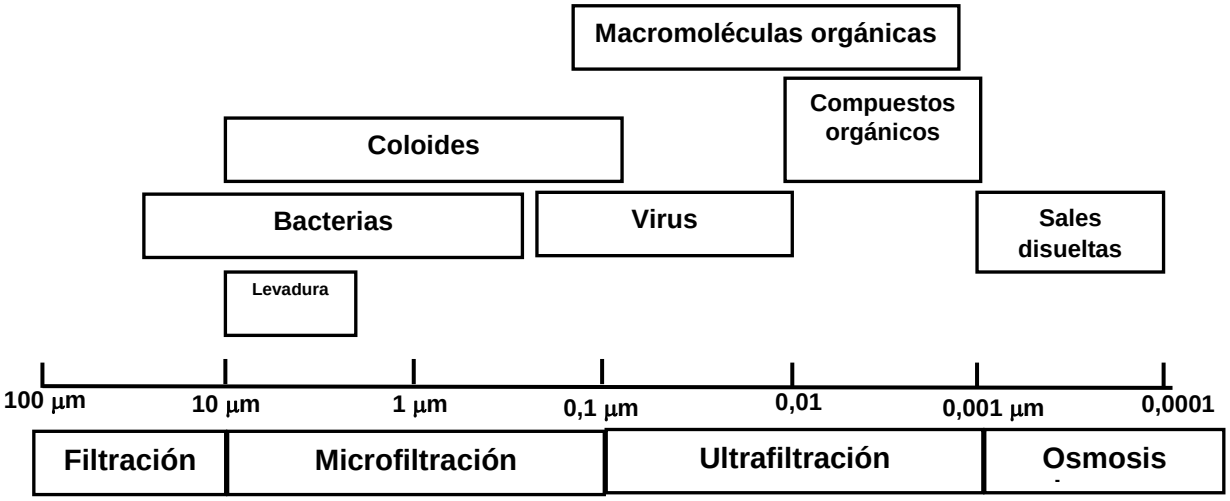
(Kabsch-Korbutowicz 2005b) reporta que el avance de cada reacción y la naturaleza de las especies producidas dependen de la concentración de iones aluminio, pH, temperatura y de otros iones presentes. Se han detectado los monómeros presentados en las reacciones anteriores y formas poliméricas como $Al_2(OH)_2^{4+}$,$Al_3(OH)_4^{5+}$ y $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Estos compuestos, que en su mayoría tienen carga positiva se enlazan con el material suspendido o soluble que presenta cargas superficiales negativas y facilita su remoción.

1.3 Tecnologías de membranas

Actualmente existen varios procesos que utilizan una membrana para lograr una separación dada de una corriente de alimentación en dos corrientes: permeado y retenido (Magalhães et al. 2012). Estos procesos se pueden caracterizar de acuerdo a la fuerza impulsora del proceso: gradiente de presión (microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa), gradiente de concentración (diálisis) o gradiente de voltaje (electrodiálisis).

Se emplean membranas que pueden ser porosas o densas, en las primeras el mecanismo de transporte del permeado es convectivo mientras que en la osmosis inversa es difusivo. Así, esta última tecnología se considera de alta presión por requerir gradientes a través de la membrana entre 700 y 20000 kPa (Harrison et al. 2003), según el mismo autor la microfiltración o la ultrafiltración operan a presiones máximas de 500 kPa. El tamaño de partícula que retienen las membranas son: en la microfiltración se utilizan tamaños de poro entre 0,1 μm y 10 μm, en la ultrafiltración los tamaños de poro fluctúan entre 0,001 μm y 0,1 μm y para tamaños menores, se utiliza la osmosis inversa en la cual el permeado característico son moléculas de agua (Tejeda et al. 1995). En la figura 1-2 se presenta un esquema de las sustancias que podrían separarse por cada una de las operaciones correspondientes al uso de membranas.

Figura 1-2. Espectro de la filtración con membranas



En las aplicaciones de estos procesos al tratamiento de aguas residuales, el afluente pasa a través de una membrana porosa, mediante la acción de un gradiente de presión, consiguiendo una separación en función del tamaño de las moléculas presentes en el afluente y del tamaño de poro de la membrana. Los materiales de las membranas utilizadas en filtración se dividen en dos grandes grupos, poliméricas y no poliméricas, a continuación en la tabla 1-3 se enuncian los principales materiales utilizados para la fabricación de los módulos de filtración con membranas.

Tabla 1-3. Materiales de fabricación de membranas (Harrison et al. 2003)

Materiales no poliméricos	Materiales poliméricos
Cerámicas Carbón Óxidos metálicos Metales	Acetato de celulosa Polisulfona Polietersulfona Poliacrilonitrilo Policarbonato Poliamida Polieterimida

La tecnología de membranas corresponde a uno de los avances más notables en el tratamiento de agua de los últimos años. La microfiltración y la ultrafiltración, procesos de membrana de baja presión, se han presentado como muy eficaces para la eliminación de partículas, turbidez, bacterias y quistes de las aguas naturales (Kabsch-Korbutowicz 2005a). Sin embargo, esos procesos no son lo suficientemente eficaces en la eliminación del color y se presenta obstrucción de la membrana propia del ensuciamiento. Este tema ha llevado a un gran interés en los procesos híbridos que

implican técnicas físicas y químicas para eliminar eficazmente la materia orgánica y reducir la incidencia de cualquier ensuciamiento orgánico (Wang & Wang 2006). En esta última referencia, se reporta que la remoción de materia orgánica con ultrafiltración y coagulación previa a pH neutro fue del 50% mientras que el paso del agua sin pretratamiento condujo a remoción del 30%, así, el sistema híbrido coagulación-membranas de tratamiento puede ser eficaz para la eliminación de los coloides y sustancias orgánicas disueltas, lo cual es esencial para la prevención de ensuciamiento irreversible de la membrana y su degradación (Duan & Gregory 2003).

1.3.1 Microfiltración (MF)

La microfiltración se realiza generalmente con membranas porosas simétricas para la separación de coloides, pigmentos, hongos y algunas bacterias. El diámetro de corte oscila entre 0,1 μm y 10 μm. Según Tejeda et al. (1995), la presión transmembranal varía entre 100 y 500 kDa. El flujo (J) en $L.h^{-1}.m^{-2}$ se define en función del flujo de permeado ($L.h^{-1}$) respecto al área de la membrana (m^2).

La caída de presión a través de la membrana, definida como presión transmembranal (ΔPTM) está definida por la ecuación 1.1:

$$\Delta PTM = P_1 - P_{atm} \qquad (1.1)$$

En donde:

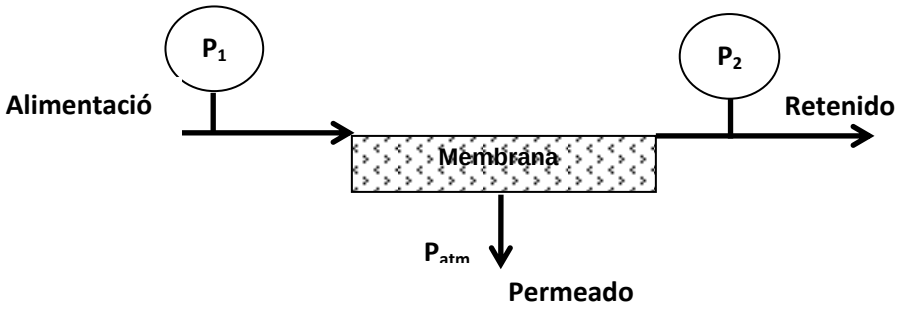
P_1 es la presión manométrica en la línea de alimentación (psi)

P_{atm} es la presión manométrica en la descarga = 0 psi

1.3.2 Ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración utiliza membranas microporosas, generalmente anisotrópicas, para separar macromoléculas y partículas. Este tipo de membranas son las más utilizadas en ultrafiltración debido a que las membranas microporosas convencionales poseen una estructura tortuosa que provoca retención irreversible dentro de la matriz lo que dificulta su limpieza y reutilización. La caída de presión a través de la membrana es calculada como la diferencia entre la presión media en la interfaz de la membrana y la presión del permeado. En la figura 1-3 se presenta un diagrama esquemático de la operación de ultrafiltración.

Figura 1-3: Esquema de operación de la ultrafiltración



La caída de presión a través de la membrana, definida como presión transmembranal (ΔPTM) está definida por la ecuación 1.2:

$$\Delta PTM = \frac{P_1+P_2}{2} - P_{atm} \qquad (1.2)$$

En donde:

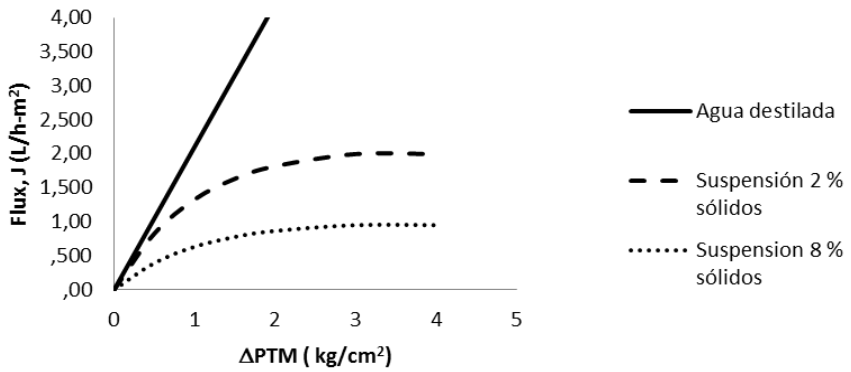
P_1 es la presión manométrica de alimentación (Pa)

P_2 es la presión manométrica del retenido (Pa)

P_{atm} es la presión atmosférica, correspondiente a presión manométrica igual a cero

El flujo de permeado (J) es función de la caída de presión transmembranal (ΔPTM) de forma proporcional. Los datos se ajustan a una línea recta con el mayor coeficiente de regresión para el agua destilada, pero si la misma membrana se utiliza para la suspensión tendería asintóticamente, el flujo no aumenta incluso aumentando la presión transmembranal, este comportamiento de la membrana se ilustra en la figura 1-4.

Figura 1-4. Efecto de la concentración de soluto sobre el flujo (Adaptado de Tejeda, 1995)



Cuando hay incremento del flujo con la presión transmembranal, la resistencia controlante del proceso es la de la membrana mientras que la resistencia de los sólidos en su superficie se hace despreciable (Tejeda et al. 1995). Por el contrario, el comportamiento de la zona asintótica se argumenta con el depósito de una capa de sólidos que se compacta ante el incremento de la presión transmembranal lo cual se manifiesta en un flujo constante, de esta forma la resistencia de los sólidos controla el proceso.

1.3.3 Ensuciamiento de la membrana

Uno de los principales problemas reportados en el tratamiento de aguas es el ensuciamiento de la membrana cuando se remueve materia orgánica (Kim et al. 2006). Este fenómeno se define como la saturación progresiva de los sitios de adsorción del material de la membrana que conduce a constricción o bloqueo de los poros, y formación de la torta o de la capa gel. (Dong et al. 2012) han sugerido que hay una fracción de la materia orgánica que es gran ensuciador y por tanto controla la velocidad y el grado de ensuciamiento. A continuación se presenta la base conceptual de cada uno de estos modelos teóricos para estudiar el ensuciamiento de la membrana, estos se fundamentan en los mecanismos que causan este fenómeno: formación de torta en la superficie de membrana y bloqueo de los poros.

- **Modelo de filtración con formación de torta**

Este modelo supone que los solutos macro-rechazados por la membrana puede formar una capa de deposición o torta con una resistencia a la filtración K_c, que aumenta proporcionalmente a la cantidad de volumen filtrado, V_f. El proceso de filtración de la torta se puede expresar según la ecuación 1.3 (Wang & Wang 2006):

$$\frac{\Delta PTM}{\mu.J} = A.R_{mo} + k_c.V_f \qquad (1.3)$$

Donde, K_c es el coeficiente de filtración de la torta, A es el área de la membrana, ΔPTM, es la presión transmembranal, μ es la viscosidad, J es el flujo de permeado y R_{mo} es la resistencia intrínseca de la membrana.

De acuerdo con la ecuación (1.1), ΔPTM, J y V_f son medibles durante el experimento, por lo que la pendiente de la recta es K_c representa la resistencia de la capa de torta depositada sobre la superficie de la membrana.

- **Modelo de estrechamiento o bloqueo de los poros**

Este modelo supone que una fracción de micro-solutos pueden penetrar en los poros de la membrana, adsorbiéndose sobre su superficie interior de tal manera que reduce el espacio vacío de los poros. El proceso de bloqueo de los poros puede ser expresado por la ecuación 1.4 (Wang & Wang 2006):

$$\frac{t}{V_f} = \frac{1}{Q_o} + k_p.t \qquad (1.4)$$

Donde V_f es el volumen de permeado, Qo es el caudal inicial de permeado, K_p, es el coeficiente de bloqueo de los poros, t es el tiempo de filtración. De acuerdo con la ecuación 1.4, Qo, t y V_f se determinan experimentalmente y mediante la correlación de estos datos se obtiene K_p, que representa la resistencia de bloqueo de los poros.

De otra parte, Dong et al. (2012) propone calcular el ensuciamiento de la membrana como la resistencia total de filtración (R_t en m^{-1}) en función de la presión transmembranal (ΔTMP en Pa), de la viscosidad del permeado (μ en Pa.s) y del flujo de permeado (J en m^3/m^2 s), según la ecuación 1.5:

$$R_t = \frac{\Delta PTM}{\mu.J} = R_c + R_p + R_m \qquad (1.5)$$

Como se observa en la ecuación (1.5), R_t expresa la resistencia total del filtro como la resultante de la resistencia de la capa gel (R_c, m^{-1}) de la resistencia del bloqueo de poros

(R_p, m^{-1}) y de la resistencia intrínseca de la membrana (R_m, m^{-1}). Para determinar la resistencia total, realiza el cálculo independiente de cada resistencia como se presenta a continuación en las ecuaciones 1.6, 1.7 y 1.8:

$$R_m = \frac{\Delta PTM}{\mu . J_2} \qquad (1.6)$$

$$R_p = \frac{\Delta PTM}{\mu . J_4} - R_m \qquad (1.7)$$

$$R_c = \frac{\Delta PTM}{\mu . J_3} - R_m - R_p \qquad (1.8)$$

En estas ecuaciones J_2 es el flujo de agua limpia, J_4 es el flujo de agua limpia después del lavado de la membrana y J_3 es el flujo de permeado de las muestras coaguladas. La ecuación 1.5 fue propuesta por (Tejeda et al. 1995) como la ecuación 1.9:

$$J = L_p \Delta PTM = \frac{\Delta PTM}{\mu . (R_m + R_s)} \qquad (1.9)$$

En donde Rs equivale a la resistencia de la capa de soluto de polarización, L_p es el coeficiente de permeabilidad y corresponde al inverso del valor de la resistencia de filtración por la viscosidad, de acuerdo al análisis dimensional de la ecuación 1.9, la permeabilidad puede definirse como el flujo de permeado por unidad de diferencia de presión a través de la membrana. La permeabilidad, se reduce en la medida que se incrementa la resistencia de filtración y en sistema internacional se expresa en m^3/m^2skPa.

1.4 Tratamientos aplicados a la vinaza

Las experiencias a nivel mundial presentan un intervalo amplio de posibilidades como por ejemplo, la producción de fertilizantes (Conil 2012), compostaje (Díaz et al. 2002), uso como suplemento para dietas de rumiantes (García & Rojas 2006), tratamientos oxidativos y físicoquímicos (Yang et al. 2008). En el caso de la vinaza se han realizado tratamientos biológicos para reducción de los agentes contaminantes. El principal tratamiento es la digestión anaeróbica para producir biogás (Espinoza-Escalante et al. 2009), pero una de las limitaciones es la necesidad de realizar altas diluciones debido a los componentes antimicrobianos (Chandra et al. 2008), los cuales permanecen en el efluente después del tratamiento biológico de manera que se hace necesario el tratamiento físicoquímico para completar la remoción de esos compuestos recalcitrantes.

En Brasil, la vinaza se dispone directamente al suelo en áreas agrícolas (Christofoletti et al. 2013), sin embrago, esta aplicación de la vinaza al suelo podría generar problemas de olores e incrementar la fitotoxicidad del suelo, así que esta alternativa pudiera no ser sostenible en el tiempo y debería estudiarse en función de las características del suelo. Otros tratamientos han estado focalizados en la remoción del color de la vinaza, como es el caso de la utilización de microorganismos como los hongos de la podredumbre blanca, los cuales se han encontrado capaces de degradar compuestos tipo melanoidinas debido a los complejos enzimáticos, donde enzimas tipo lacasas serían las responsables de oxidar este tipo de compuestos con grupos funcionales tipo fenoles (Robles-González et al. 2012). Estos procesos también incluyen eficiencias variables en la decoloración, dificultad operativa y la formación ocasional de nuevos contaminantes.

Los reportes relacionados anteriormente coinciden en la complejidad del efecto conjunto del alto contenido de materia orgánica, pH de carácter ácido y alta concentración de sales, por lo que no se ha identificado un tratamiento potencial a nivel industrial que pueda generalizarse para la vinaza. Por lo anterior, se han estudiado combinaciones de tratamientos biológicos y fisicoquímicos para establecer el efecto de la combinación en la reducción de DQO, color, turbiedad, entre otros.

1.4.1 Antecedentes de coagulación/floculación

La coagulación / floculación es el proceso que se aplica más ampliamente para eliminar las partículas coloidales y materias orgánicas naturales (MON) en agua y tratamiento de aguas residuales. Siendo las macromoléculas similares a la MON, se espera que las melanoidinas sean susceptibles a la eliminación por un proceso de coagulación / floculación (Liang, Wang, Zhou & Liu 2009). La coagulación/floculación está normalmente acompañada por una alta remoción de materias orgánicas y los compuestos disueltos en el agua pueden conglomerarse para formar pequeñas partículas que se dispersan en la fase líquida. Los coagulantes pueden neutralizar las cargas eléctricas de las partículas y por lo tanto pueden conglomerarse en partículas más grandes que pueden separarse fácilmente del agua.

Zayas et al. (2007) aplicaron el tratamiento de coagulación/floculación a vinaza tratada anaeróbicamente en un reactor UASB, obteniendo remociones superiores al 80 % de color precipitando con hidróxido de calcio, también obtuvo remoción del 84% en DQO y del 99% para color y turbiedad. Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. (2009) estudiaron las variables de mayor influencia en los procesos de coagulación y floculación de vinaza tratada biológicamente y obtuvo que la eficiencia de remoción de la materia orgánica depende del pH, dosis y tipo de coagulante, por lo cual se debe experimentar con cada material y coagulante para definir las condiciones de operación requeridas en función de la calidad preestablecida para el producto del tratamiento. En ese mismo estudio,

obtuvieron que la remoción de DQO y de color es independiente de la velocidad de mezcla rápida, pero que este parámetro es significativo en la eficiencia de remoción de turbiedad, el cual se redujo ante el incremento en la velocidad de agitación. La remoción de los tres parámetros descritos fue independiente del tiempo de mezcla rápida.

Dwyer et al. (2009) reporta que las sales de aluminio son eficientes para la remoción de melanoidinas a pH entre 5.0 y 6.0, de otra parte, afirma que sustancias de naturaleza aromática, además de compuestos con grupos carboxilo, hidroxilo y amino permanecieron en solución, indicando que aún con la dosis óptima no se remueven todos los compuestos orgánicos. Un hilo común en la mayoría de estos métodos es su costo relativamente alto, las dosis elevadas de reactivos, y en algunos casos, la generación de otros contaminantes (Robles-González et al. 2012).

Inanc et al. (1999) reportaron que la coagulación con alumbre y sales de hierro no era eficaz para eliminar el color. Se exploró el tratamiento con cal y el ozono con el efluente digerido anaeróbicamente. La dosificación óptima de cal se encontró que era 10 g/L resultante en la eliminación de DQO 82,5% y 67,6% de reducción en color en un período de 30 min. Azbar et al. (2008) estudió el tratamiento previo con coagulantes de hierro y aluminio en aguas residuales de la industria del aceite de oliva y concluye que bajo condiciones de proceso controladas, el pretratamiento fisicoquímico puede mejorar la productividad de biogás de la digestión anaerobia. No obstante, el pretratamiento biológico de las aguas residuales se puede eliminar una gran cantidad de materia orgánica lo cual es beneficioso para la operación de coagulación, a través ahorro de la dosis de coagulantes y la mejora de la eficiencia de la coagulación (Azbar et al. 2008), aunque en su estudio con aguas residuales de aceite de oliva obtuvo que el orden contrario de las operaciones: coagulación seguido de digestión anaerobia, aumentó la producción de biogás en un 80%, sugiriendo que sí obtuvo remoción de compuestos inhibidores de la actividad microbiana. Fan et al. (2011) estudió la remoción de colorantes en vinazas con cloruro férrico y coagulantes de aluminio antes de la digestión anaeróbica, la eliminación de color fue de 45 y 29%, respectivamente. Este mismo autor también aplicó coagulación después del tratamiento anaeróbico, la remoción de color por coagulación mejoró en más del doble para los dos coagulantes.

1.4.2 Aplicación de tecnología de membranas

La tecnología de membranas no ha sido aplicada industrialmente para el tratamiento de vinazas. A nivel de investigación, la microfiltración y ultrafiltración han sido estudiadas para la remoción de carga contaminante de aguas residuales de la industria de levaduras, del corcho y de textiles. En las aguas residuales de levaduras se evaluó la

remoción de color mediante coagulación como etapa previa a la microfiltración (Mutlu et al. 2002), en ese estudio obtuvieron menor remoción de DQO respecto a la remoción de color, los autores obtuvieron remociones de 89% en color y 72% en DQO en un proceso secuencial de coagulación y membranas de 0,8 μm y 400 kDa.

En otro estudio realizado en aguas del procesamiento de corcho (Minhalma & Pinho 2001), se estableció que los compuestos coloidales, de origen fenólico, son los compuestos responsables del ensuciamiento de la membrana. Lee et al. (2009), evaluó un sistema de coagulación seguido de microfiltración y ultrafiltración para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, en ese estudio encontraron que flujo fue mucho mayor para la membrana de ultrafiltración cuando se utilizaba coagulación. Por el contrario, obtuvieron que el flujo disminuyó en la membrana de microfiltración. Los autores atribuyen este comportamiento a cambios en el tamaño de partículas coaguladas y su interacción con poros de la membrana. También evaluaron las resistencias de filtración para las membranas de 0,45 mm, 0,1 mm y 100 kDa elaboradas en celulosa modificada. Para la membrana de 100 kDa obtuvieron resistencia intrínseca de la membrana del orden de 4.10^{11} m^{-1}, para la resistencia por bloqueo de poros obtuvieron 1.10^{11} m^{-1} y 3.10^{11} m^{-1} para la resistencia de la capa gel.

Magalhaes (2012) planteó que las operaciones de microfiltración y ultrafiltración pueden ser un pretratamiento aplicable para la vinaza, el concentrado puede aplicarse en fertilización por irrigación y el permeado puede ser tratado biológicamente para reducir la carga contaminante. Según los resultados de este estudio, se incrementó en el 250% la concentración de sólidos totales y en 175% la DQO y que el pretratamiento mejoró la remoción de carga contaminante durante el tratamiento biológico.

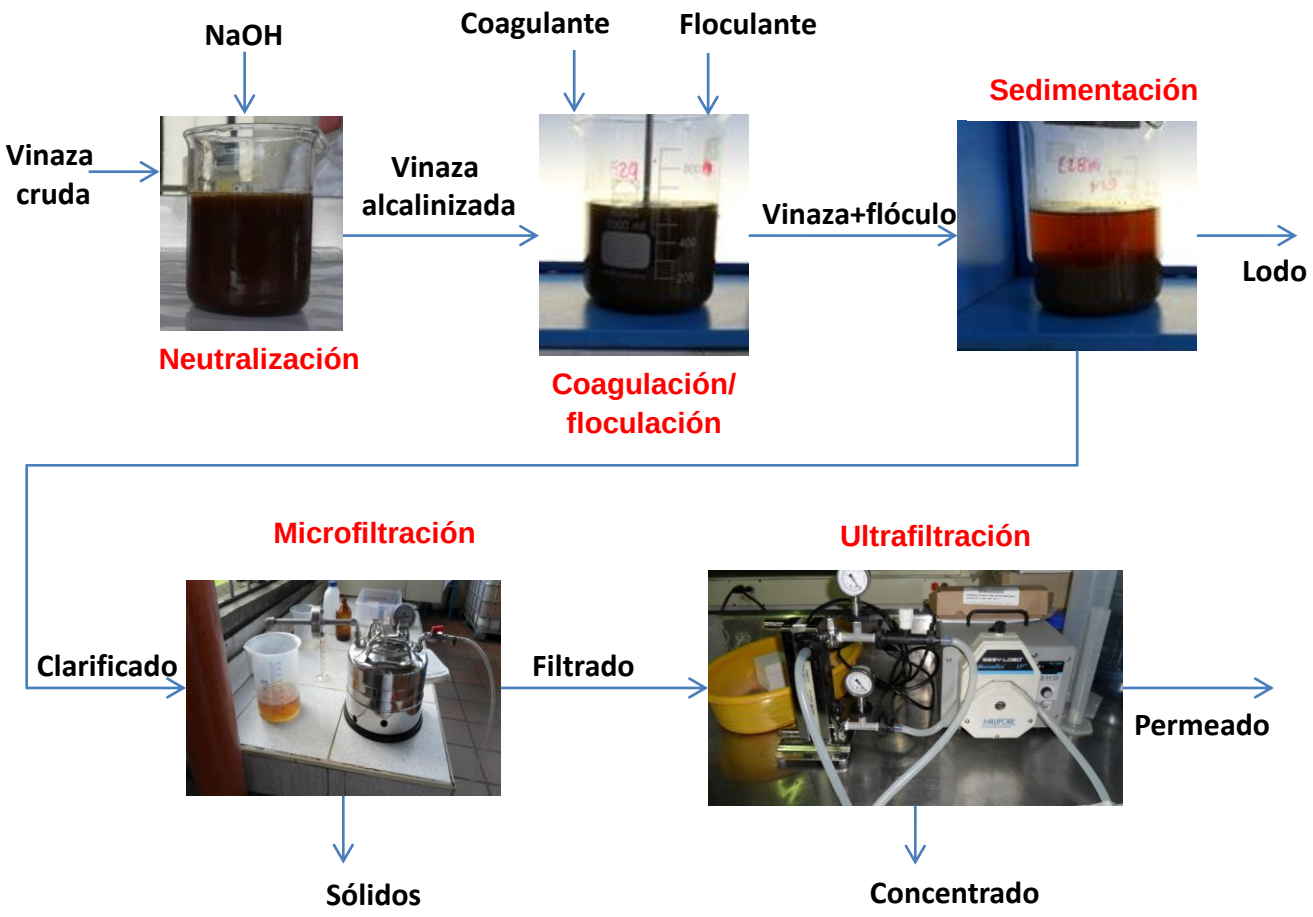
2. Metodología

El desarrollo experimental del presente proyecto se realizó con una muestra de vinaza obtenida de una planta de alcohol carburante del Valle del Cauca. Las muestras objeto de esta investigación se mantuvieron en refrigeradores a 4° C en el laboratorio de bioprocesos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Inicialmente se realizó la caracterización de las muestras siguiendo los métodos presentados por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005). Algunos métodos fueron adaptados según la bibliografía consultada sobre el tema de coagulación en aguas residuales de destilerías. Como producto de la consulta se documentó cada técnica y se realizó la caracterización de la vinaza sin tratar. El tratamiento evaluado consistió en coagulación/ floculación, sedimentación, microfiltración y ultrafiltración como se representa en la figura 2-1. La temperatura del afluente al tratamiento fue de 22±2° C, que corresponde a la temperatura ambiente de Bogotá D.C.

En la operación de coagulación/floculación se realizó una fase preexperimental para encontrar un coagulante que generara desestabilización en la vinaza y por tanto un efluente clarificado. Con el coagulante que cumplió las características descritas anteriormente, se evaluaron las variables de pH, dosis de coagulante y tipo de floculante estableciendo su incidencia sobre la remoción de color residual y de la carga contaminante medida como DQO. Adicionalmente, se analizó el cambio de los sólidos totales. Cada parámetro se analizó comparativamente con el valor en el afluente a la operación y se calcularon los correspondientes porcentajes de remoción, que por ejemplo para DQO se calcula mediante la ecuación 2.1.

$$Remoción = \frac{DQO_{alimentación} - DQO_{efluente}}{DQO_{alimentación}} 100 \qquad (2.1)$$

Figura 2-1. Diagrama del tratamiento evaluado



Todas las pruebas de jarras se realizaron por duplicado y el efluente obtenido se comparó con la norma vigente para Colombia en vertimientos, el Decreto 3930 de 2010 del Ministerio de Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y los valores establecidos para calidad de agua para riego según la FAO (1985) citados por Lasso & Ramírez (2011), que se presentan en el Anexo A.

2.1 Caracterización de la vinaza

Para determinar la carga contaminante presente en las vinazas se seleccionaron los principales parámetros fisicoquímicos en lo referente a usos del agua y vertimientos

(Metcalf & Eddy 2003). Se tomó como referencia la caracterización fisicoquímica de aguas residuales considerando la similitud de la matriz en cuestión. En la tabla 2-1 se resumen los contaminantes de importancia en el tratamiento de un agua residual.

Tabla 2-1. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual (Metcalf, 2003)

Contaminante	Descripción/Efecto
Sólidos suspendidos	Son la fracción de materia seca insoluble que puede generar depósitos de lodos e interfiere en los tratamientos interfaciales.
Sólidos inorgánicos disueltos	Los aniones y cationes se añaden al agua como consecuencia de su uso, y es posible que se deban eliminar en caso de reutilización o vertimiento según la calidad de agua requerida.
Materia orgánica biodegradable	Compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos, grasas animales, la materia orgánica biodegradable se mide, en la mayoría de las ocasiones, en función de la DBO (Demanda Bioquímica de Oxigeno). Si se descargan al entorno sin tratar su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
Materia orgánica refractaria	Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes tenso activos, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
Nutrientes	El nitrógeno, el fosforo y el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer al crecimiento de organismos no deseados.
Metales pesados	Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y se hace necesario removerlo si se desea reutilizar el agua.
Patógenos	Los organismos patógenos presentes en el agua residual pueden transmitir enfermedades contagiosas en los seres humanos.

Con base en la tabla anterior, se seleccionaron para la caracterización de la vinaza los parámetros de sólidos totales, sólidos totales volátiles, sólidos fijos o cenizas, demanda química de oxígeno (DQO) como indicador de materia orgánica, color como indicador de melanoidinas, sólidos totales, pH y conductividad eléctrica.

2.1.1 Sólidos totales

Definidos como el material remanente en un recipiente después de la evaporación de la muestra de agua y el posterior secado de la misma en un horno a temperatura definida.

Los sólidos totales incluyen los sólidos suspendidos y los disueltos. Se realizó según el método APHA 2540 B por determinación gravimétrica con secado hasta peso constante. La muestra de vinaza homogénea se dispone en una cápsula de porcelana previamente tarada durante 2 horas a la misma temperatura del análisis, el incremento de peso de la cápsula representa los sólidos totales.

Para la determinación de los sólidos suspendidos, se utilizó el método gravimétrico APHA 2540 D, para lo cual se toma una alícuota de 10 mL de muestra homogeneizada mediante agitación magnética y se filtra a través de un papel filtro de 1,2 µm. La diferencia en peso del filtro antes y después de filtrar la muestra y su posterior secado a 105 ±2° C indica el contenido en sólidos en suspensión de la muestra. La diferencia entre los sólidos totales y los sólidos suspendidos corresponde a la cantidad de sólidos disueltos. El resultado de cada análisis se expresa en mg/L.

En las muestras de vinaza obtenidas bajo la mejor condición de clarificación se les determinó la turbiedad siguiendo el método APHA 2130 B, que corresponde al método nefelométrico que indica la proporción de sólidos en suspensión por determinación de la interferencia al paso de un haz de luz a través de la muestra, el resultado se expresa en Unidades Nefelométricas de turbiedad (UNT).

2.1.2 Sólidos totales fijos

Los sólidos totales fijos y volátiles se determinaron por gravimetría mediante incineración de los sólidos totales a 550 °C según el método APHA 2540 E. Para medir este parámetro, se llevan las muestras de sólidos totales de la vinaza a una mufla *Hoskins*, a 550º C por 20 minutos, con el fin de calcinarlas en su totalidad. En donde finalmente el cambio de peso de la cápsula de porcelana indica el valor del material volátil y el peso retenido en el recipiente corresponde a las cenizas obtenidas. Cada resultado se expresa como porcentaje en peso con respecto a la muestra inicial utilizada en el ensayo.

2.1.3 Conductividad eléctrica

Para cuantificar este parámetro se utiliza el equipo pH metro y conductimetro Thermo Scientific Orion Star-4-star a temperatura media de 20° C. El parámetro depende de la temperatura y es expresado en dS/cm. Según el método APHA 2510 este parámetro mide la capacidad de una solución acuosa para conducir la electricidad.

Los metales como hierro, magnesio, potasio y sodio se determinaron por espectrofotometría por absorción atómica de llama en contacto con aire y acetileno según el método APHA 3111 B. El aluminio y el calcio se determinaron por el método APHA 3111 D de llama directa con acetileno y óxido nitroso. Estos análisis se realizaron el Laboratorio de Análisis Experimental del Laboratorio de Ingeniería Química.

2.1.4 pH

Del mismo modo que la conductividad eléctrica, este parámetro se midió mediante el equipo Thermo Scientific Orion Star-4-star a temperatura media de 20° C. La compensación automática de temperatura que dispone este equipo asegura la precisión de las mediciones.

2.1.5 Color

Según el método 2120C el matiz se define por la longitud de onda dominante. Para la determinación de color se sigue el método utilizado por (Song et al. 2004) el cual sugiere la evaluación de la absorbancia a 475 nm porque esta longitud de onda es la característica del color café, metodología aplicada también por (Ryan et al. 2008) y (Liang, Wang, Zhou & Liu 2009) en el estudio de remoción de color en la vinaza por tratamiento fisicoquímico. Ryan et al. (2008), además comprobó la relación lineal entre la remoción de color y DQO indicando que el color es una forma conveniente de cuantificar la remoción de melanoidinas.

La determinación se realiza sobre una muestra previamente centrifugada a 10000 rpm durante 10 minutos a 20 °C en un espectrofotómetro Marca Genesys™ 10 UV (Spectronic) a longitud de onda de 475 nm con celda de cuarzo esmerilada de 10 mm. Para la vinaza cruda se realizó dilución en agua destilada en proporción 1:4 para que la lectura de absorbancia estuviera dentro del rango de determinación del espectrofotómetro.

2.1.6 Demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es una medida del oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación por un oxidante químico fuerte. Este parámetro determina el contenido total de materia orgánica oxidable, sea biodegradable o no. La oxidación bajo condiciones controladas de acidez, temperatura y tiempo transforma la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. El análisis se fundamenta en la oxidación con solución con dicromato de potasio en reflujo durante dos horas a 150° C.

La determinación de DQO se realizó siguiendo el protocolo APHA 5220 D, de reflujo cerrado por determinación colorimétrica. Se utilizó un reactor DQO Hach modelo 45600 que opera a 150±2° C para la digestión de la muestra en tubos de vidrio de borosilicato, de 16x100 mm, con tapa rosca y con empaque de teflón. El volumen de reacción fue 7,5 mL compuesto por 2,5 mL de la muestra problema, 1,5 mL de solución de dicromato de potasio y 3,5 mL de solución catalizadora (H_2SO_4 concentrado/$HgSO_4$). Las determinaciones se realizaron por lectura de la absorbancia a 600 nm de la muestra digerida en un espectrofotómetro Marca Genesys™ 10 UV (Spectronic). El método se detalla en el Anexo B.

2.1.7 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5)

Este parámetro determina la materia orgánica biodegradable. Se define como la cantidad de oxígeno necesaria para descomponer la materia orgánica presente, por la acción bioquímica aerobia. Para esta determinación se aplicó el método APHA 5210 B realizando incubación de la muestra durante 5 días, a 20º C y fuera del contacto del aire, a un pH entre 7 y 7,5 en presencia de nutrientes y microelementos. Se determina el oxígeno disuelto en la muestra original y lo que queda después de 5 días de incubación. La diferencia define la DBO_5 y se expresa en mg O_2/L. Esta determinación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo C.

2.2 Coagulación y Floculación

El tratamiento fisicoquímico tuvo como propósito inicial la precipitación de sólidos suspendidos. La coagulación se desarrolló con policloruro de aluminio (PACl) suministrado por LIPESA COLOMBIA S.A., la ficha técnica del producto se presenta en el Anexo D. Se seleccionó este coagulante ya que en los ensayos preliminares realizados con el PACl se observó desestabilización en la vinaza y formación de flóculos respecto a lo obtenido con cloruro férrico y sulfato de aluminio. El primer parámetro seleccionado fue la concentración de la solución de coagulación a utilizar, para lo cual LIPESA COLOMBIA S.A. sugiere concentraciones en volumen de 1% para aguas potables y de 10% para aguas residuales, en este proyecto se trabajó con esta última concentración de coagulante preparado con agua destilada. Las variables estudiadas en esta etapa del tratamiento fisicoquímico fueron, dosis de coagulante desde 4 a 10 gL^{-1}, pH inicial de coagulación entre 4,6 y 10,0 y el efecto del tipo de floculante. Se evaluó la eficiencia en remoción de, color, sólidos suspendidos y demanda química de oxígeno (DQO) bajo cada condición experimental. El propósito fue establecer la combinación que conduce a la mayor remoción de DQO, de la turbiedad y del color residual en el efluente.

Los ensayos de coagulación y floculación se realizaron a temperatura ambiente entre 20 y 22° C y se llevaron a cabo en un equipo para prueba de jarras serie FC6S VELP SCIENTIFICA provisto de 6 jarras de vidrio de 1 litro con control de agitación independiente disponible en el laboratorio de ingeniería ambiental de la Universidad Nacional sede Bogotá. Para cada condición experimental el volumen de trabajo fue de 500 ml.

Las condiciones de mezcla rápida utilizadas fueron de 120 revoluciones por minuto (rpm) durante 1 minuto y la mezcla lenta se realizó durante 5 minutos con agitación a 30 rpm. El ajuste de pH al valor requerido se realizó mediante la adición de solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N. La adición de floculante, se realizó al cabo de 30 segundos después de haber agregado el coagulante. Los flóculos formados luego se dejaron sedimentar durante 2 horas. Al cabo de este tiempo, se tomó una muestra del líquido clarificado con una jeringa a 2 cm por debajo de la superficie del líquido para realizar la caracterización.

Se utilizó floculante debido a la baja velocidad de sedimentación de los flóculos formados en el proceso de desestabilización con el PACl. Como ayudantes de floculación se evaluaron dos polímeros disponibles comercialmente, uno catiónico y otro aniónico (Ver ficha técnica Anexo E), suministrados por LIPESA COLOMBIA S.A. la solución de floculante se preparó con concentración de 1 gL^{-1}. Se estableció el efecto de remoción de DQO, en el tamaño de flóculo formado y en volumen de lodo producido. El volumen de lodo se evaluó aplicando el método APHA 2540 F para determinación de sólidos sedimentables en el Cono Imhoff.

2.3 Microfiltración

El efluente de la etapa de sedimentación se filtró en flujo cruzado en un equipo MILLIPORE con inyección de aire. Como sistema de filtración se utilizó papel filtro seguido de membranas de éster celulosa de 47 mm de diámetro. La filtración se realizó de forma secuencial según el diámetro de corte, primero de 8 μm, seguido de 0,45 μm y finalmente 0,22 μm. Durante la operación se midió la presión de la alimentación al equipo, para posteriormente determinar la presión transmembranal mediante la ecuación 1.1. También, se midió el volumen de permeado obtenido a intervalos regulares durante la filtración y se evaluó la variación del flujo de permeado en el tiempo. Las muestras fueron procesadas a temperatura media de Bogotá D.C., de 20±2° C. Como variables de respuesta se determinó la eficiencia en remoción de sólidos totales, de color y de demanda química de oxígeno (DQO) como indicador de la carga contaminante en la vinaza.

El flujo de permeado, J, se calculó como el caudal de filtrado sobre el área de filtración (Q_p/A). Para la microfiltración, el caudal se evaluó mediante la determinación del volumen permeado en un tiempo previamente definido. Con el propósito de establecer el abatimiento en el flujo durante la operación, éste se comparó con el flujo inicial (J_o). Con esta información fue posible calcular las resistencias que establecen el ensuciamiento de la membrana por la formación de torta y el bloqueo de los poros. Los modelos que consideran dichas variables están representados mediante las ecuaciones 1.3 y 1.4.

2.4 Ultrafiltración

El efluente microfiltrado se procesó en la unidad de ultrafiltración provista de un motor de bomba marca *Cole-Palmer*, serie *MasterFlex I/P Pump Drive* modelo 77410-10. El módulo de instalación de la membrana es marca MILLIPORE, serie *Pellicon 2 Mini* sobre el cual se instala una membrana plana en polietersulfona (PES) con área superficial de 0,1 m^2. Se utilizaron dos tamaños moleculares de corte, 100 kDa y 5 kDa y durante la operación se determinó la presión en la línea de alimentación y en la línea de retenido. Posteriormente, mediante la ecuación 1.2 se calculó la presión transmembranal (ΔPTM). Durante la experimentación, se midió la variación del flujo de permeado y su dependencia de la presión transmembranal. Como variables de respuesta se determinó la eficiencia en remoción de color, sólidos totales y demanda química de oxígeno (DQO). Los diámetros de corte se seleccionaron considerando que los compuestos de mayor peso molecular en las vinazas son las melanoidinas cuyo peso molecular es del orden de 40 a 70 kDa (Dwyer et al. 2009) las cuales adicionalmente son los compuestos que generan el color característico en la vinaza.

La fase experimental se fundamentó en el reconocimiento previo de la operación del módulo de ultrafiltración y antes de cada ensayo se evaluó la Permeabilidad Normalizada del Agua (NWP, Normal Water Permeability) como criterio de seguimiento de la integridad de la membrana. Este parámetro se determinó según la ecuación 2.2:

$$NWP = \frac{J_w}{\Delta PTM} \qquad (2.2)$$

J_w es el flujo de agua desionizada permeada y ΔPTM es la presión transmembranal. Según el proveedor de la membrana, sí el valor de NWP difiere en más del 10% respecto al obtenido al inicio de la operación anterior hay daño potencial de la membrana.

Antes de cada ensayo se realizó la remoción de la solución de NaOH por circulación de 5 litros de agua desionizada y se determinó el NWP. En cada operación, después de verificar la variación de NWP, se estableció la presión transmembranal (ΔPTM) que conduce al máximo flujo de permeado y que definiría las condiciones de operación de cada ensayo.

Durante cada ensayo se analizó el ensuciamiento de la membrana mediante la aplicación de los modelos matemáticos presentados en el marco teórico para evaluar las resistencias de filtración y que aplicarían para predecir la disminución del flujo de permeado en el tiempo. Para este proyecto, en las ecuaciones 1.6, 1.7 y 1.8 se precisan

las siguientes variables: J_2 es el flujo de agua desionizada antes de operación, J_4 es el flujo de agua desionizada al finalizar la operación después del lavado de la membrana y J_3 es el flujo de permeado de las muestras clarificadas.

Se realizaron ensayos a escala de laboratorio con las membranas de PES, de 100 kDa y de 5 kDa, con 2 litros de vinaza microfiltrada con la membrana de 0,45 μm y a temperatura de 20±2° C. De cada ensayo se obtienen datos como presión de trabajo, flujo de permeado y sus características fisicoquímicas.

Al final de cada ensayo, se realizó la limpieza de la membrana siguiendo el procedimiento establecido en el manual de equipo que consiste en circulación de 5 litros de solución de hidróxido de sodio 0,5 N a 45 ±5° C, seguida de circulación de 3 litros de agua desionizada a 20±2 °C y finalmente la circulación de 2 litros de solución de hidróxido de sodio 0,1 N con hipoclorito de sodio en concentración de 200 ppm a temperatura de 35±5° C.

La operación del módulo se realizó por concentración mediante recirculación del retenido al recipiente de alimentación y el intervalo de presión de operación osciló entre 110 y 180 kPa. Para determinar la resistencia de la membrana y de la capa de sólidos depositada sobre la membrana se evaluó el volumen y el flujo de permeado a intervalos regulares de tiempo durante la operación. La caracterización del permeado y del retenido, permitió calcular el porcentaje de variación de la DQO y de los sólidos respecto al afluente a la operación. Estos resultados, el color residual y el balance de materia permitieron establecer la aplicabilidad de la tecnología de membranas en la obtención del líquido clarificado.

3. Resultados y Análisis

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica y los parámetros de importancia ambiental medidos para la vinaza. Se presentan el efecto de la coagulación con policloruro de aluminio sobre la DQO, color y sólidos contenidos en la vinaza, además sobre la producción de lodos. La aplicabilidad de la tecnología de membranas, se desarrolla inicialmente con el análisis de la variación del flujo de permeado, las remociones y los datos obtenidos en la microfiltración. En la sección de ultrafiltración se presenta la evaluación de la resistencia intrínseca de cada una de las membranas utilizadas, las condiciones de operación, el cálculo de las resistencias y los porcentajes de remoción de la calidad de la vinaza.

3.1 Caracterización de la vinaza

Siguiendo los métodos descritos en la metodología, en la Tabla 3-1 se presentan los valores hallados para las propiedades fisicoquímicas de la vinaza utilizada en el desarrollo del proyecto, para cada parámetro se relaciona el método analítico utilizado en la determinación.

Tabla 3-1. Caracterización fisicoquímica de la vinaza

Parámetro	Unidad	Valor	Referencia
Sólidos totales	% masa/volumen	2,476 ± 0,045	APHA 2540B
Sólidos suspendidos totales	% masa/volumen	0,352 ± 0,008	APHA 2540D
Sólidos disueltos totales	% masa/volumen	2,124 ± 0,017	APHA 2540B APHA 2540D
Sólidos volátiles totales	% masa/volumen	1,691 ± 0,008	APHA 2540B APHA 2540E
Cenizas	% masa/volumen	0,785 ± 0,037	APHA 2540E
Densidad a 20 °C	kg/m^3	1025	Picnómetro
Conductividad eléctrica	dS/cm	9,48 ± 0,06	APHA 2510
pH	Unidades	4,60 ± 0,06	Potenciométrico
Color	Abs a 475 nm	2,704±0,036*	*Song et al, 2008; Ryan et al, 2008; Liang et al, 2009*
DQO	mg O_2/L	46294 ± 399	APHA 5220D
DBO_5	mg O_2/L	27767 ± 633	APHA 5210 B
Sodio	mg/L	132,41	APHA 3111B
Potasio	mg/L	1785,5	APHA 3111B
Aluminio	mg/L	33,69	APHA 3111D
Magnesio	mg/L	214,2	APHA 3111B
Calcio	mg/L	32,38	APHA 3111D
Hierro	mg/L	23,95	APHA 3111B

*Determinación en muestra con factor de dilución igual a 4.

De los resultados presentados en la tabla 3-1 se verifica el potencial contaminante de la vinaza representado en el pH de 4,6 y en el valor de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), la cual es más de 70 veces el valor de la DQO admisible para vertimientos en aguas superficiales por parte de la industria de producción de bioetanol, cuyo límite es de 600 mg/L de O_2 según lo propuesto en el Decreto 3930 de 2010. En este estudio se obtuvo que la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5) de la vinaza cruda es de 27767 mg O_2/L, Metcalf & Eddy (2003) plantea la posibilidad de correlacionar las medidas del contenido de materia orgánica, una de ellas es la proporción DBO_5/DQO, este autor plantea que el valor de esta relación para aguas con materia orgánica biodegradable oscila entre 0,4 y 0,8, así entre mayor es la proporción, más biodegradable es el residuo y por el contrario, sí este valor se reduce el residuo contiene compuestos recalcitrantes o resistentes al tratamiento biológico. Para el caso particular de la vinaza caracterizada en este estudio, se obtuvo un valor DBO_5/DQO de 0,60, un valor intermedio que indica la presencia de materia orgánica biodegradable pero también hay compuestos de baja biodegradabilidad.

Dentro de los 2,476 g de los sólidos contenidos en 100 mL de vinaza, el 14,2% corresponde a sólidos suspendidos y el 85,8 % a sólidos filtrables, éstos últimos podían estar compuestos por sólidos coloidales y disueltos (Metcalf & Eddy 2003). Del análisis realizado por calcinación sobre los sólidos filtrables se encontró que el 64,2% corresponde a sólidos volátiles y lo restante es la fracción de minerales. La presencia de estos se manifiesta en el valor de la conductividad eléctrica de 9,48 dS/cm, este resultado es significativamente alto respecto al parámetro en aguas potables, el cual es del orden de 0,005 dS/cm y en agua de mar que es de 0,5 dS/cm. Parte de los compuestos que inciden en la conductividad son los cationes; dentro de la caracterización se observa que el contenido mayoritario es de potasio y calcio, lo cual es propio de los nutrientes y del suelo de cultivo de la caña de azúcar (Parnaudeau et al. 2008).

En resumen, se obtiene que cada litro de vinaza sin tratamiento contiene 3,52 g de sólidos en suspensión, que podría corresponder a levadura residual y complejos orgánicos producidos en la fermentación. El mismo litro de vinaza también contiene 16,906 g de sólidos volátiles, dentro de los cuales se encuentran los compuestos orgánicos que definen el color café oscuro. La intensidad del color se manifiesta en absorbancia fuera del intervalo de detección por el espectrofotómetro a 475 nm, el valor leído en este proyecto para la vinaza es de 2,7 $A.cm^{-1}$, resultado similar al reportado por (Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. 2009), de 2,2 a 2,4 $A.cm^{-1}$ para la vinaza tratada anaeróbicamente en reactor UASB indicando que el color no fue removido por ese tratamiento y que los autores asocian a la presencia de melanoidinas.

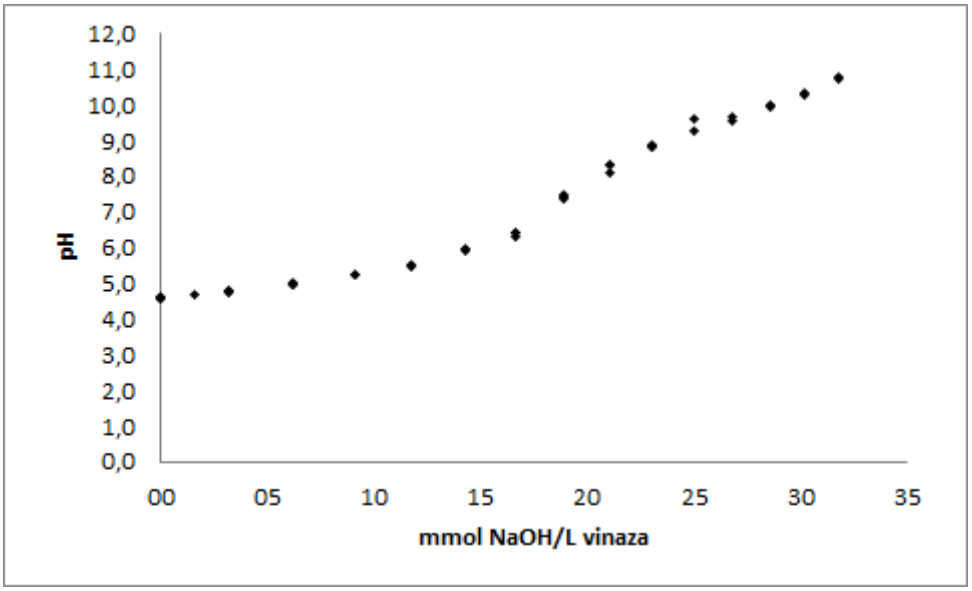
Debido a la proporción de los sólidos dentro de la vinaza y a la diversidad en su naturaleza química, se hace necesario el tratamiento de precipitación de los sólidos suspendidos y la reducción de los compuestos coloidales reflejados en el color, para reducir la posibilidad de obstrucción de las membranas utilizadas posteriormente en la filtración.

3.2 Efecto del tratamiento de la vinaza por coagulación/floculación

Considerando la importancia del pH en la remoción de materia orgánica mediante coagulación (Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. 2009), los primeros experimentos se realizaron en torno a la variación del pH. El ajuste del pH se realizó con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N cuantificando el volumen de álcali necesario para alcanzar los diferentes valores de pH, en la Figura 3-1 se presenta la curva de ajuste del pH, la cual

indica la proporción de hidróxido requerida por litro de vinaza para el desarrollo de este proyecto.

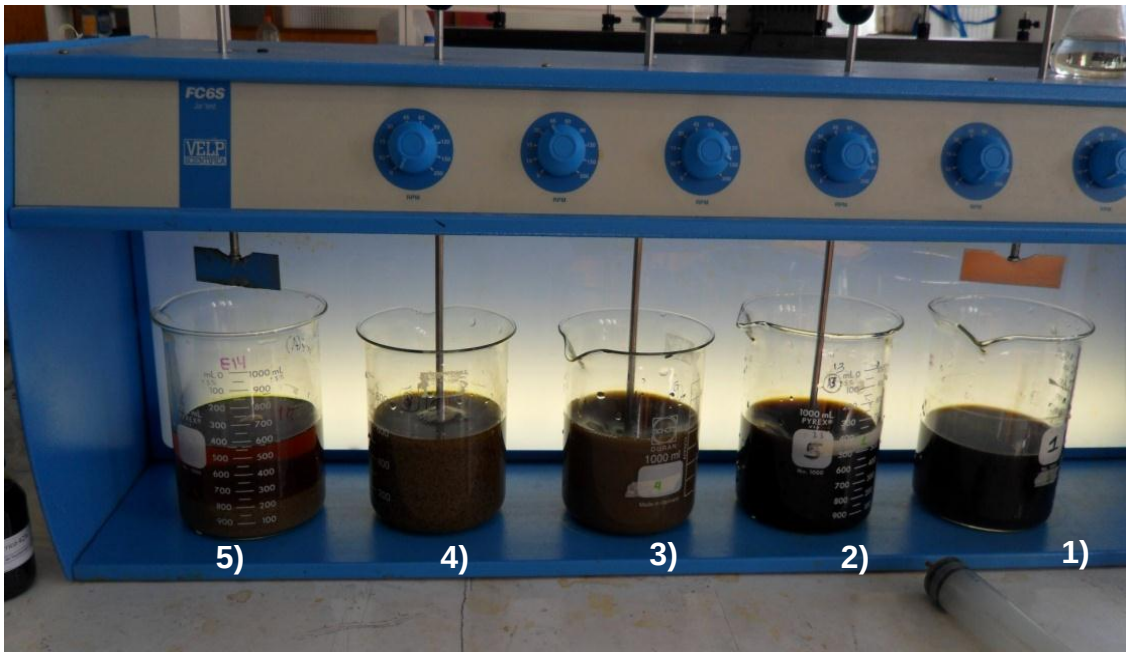
Figura 3-1. Curva de neutralización con hidróxido de sodio (NaOH)



Se observó que durante la adición del hidróxido de sodio se formaron flóculos con tendencia a la sedimentación, este fenómeno se asocia al efecto de autoagregación que presenta Liang, Wang, Zhou, Liu, et al. (2009) en su estudio de remoción de melanoidinas, estor autores afirman que un efecto de la autoagregación es el oscurecimiento del color.

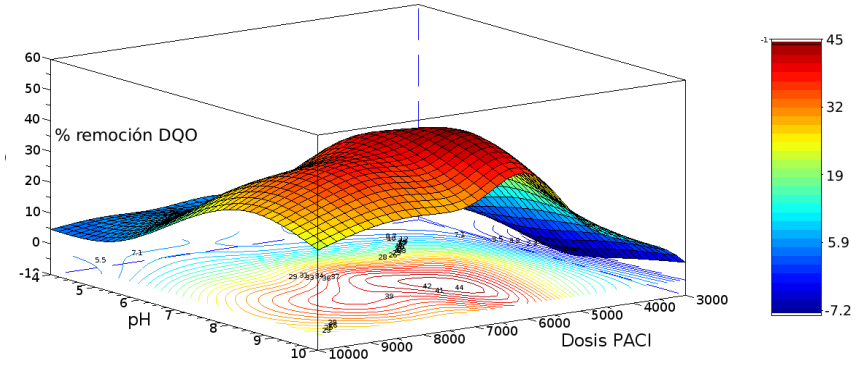
En la figura 3-2 se presenta una fotografía de la secuencia de tratamiento realizado en los ensayos de jarras. La jarra 1 contiene la vinaza cruda de color café oscuro característico. La jarra 2 contiene vinaza a la que se le ha incrementado el pH a 8,5. La jarra 3 ilustra la etapa de desestabilización por mezcla rápida inmediatamente después de adicionar el coagulante. La jarra 4 muestra la etapa de floculación por mezcla lenta. La jarra 5 corresponde a la etapa de sedimentación para obtener el efluente clarificado. También se observa el lodo formado en el proceso.

Figura 3-2. Fotografía del ensayo de coagulación/floculación en jarras con PACl



En primera instancia, se estableció como variable de respuesta la presencia/ausencia de desestabilización en la muestra representada en la formación de flóculos cualificada a través del índice de Willcomb descrito en el Anexo F y posteriormente se cuantificó la remoción de materia orgánica determinada como Demanda Química de Oxígeno (DQO) y color residual. En la figura 3-3 se representa el efecto de la dosis de policloruro de aluminio y del pH en la remoción de DQO. Los datos, que se detallan en el Anexo F, se obtuvieron mediante un experimento factorial y la identificación de la región de mayor remoción de DQO se identificó mediante un modelo de superficie de respuesta de segundo orden. De la figura 3-3, se evidencia que hay un valor mínimo para cada una de las variables analizadas que conduce a la remoción mayoritaria de DQO. Para valores de pH superiores a 7 y dosis de policloruro de aluminio superiores a 5 gL^{-1}, se obtuvo remoción de DQO, de color y la formación de flóculos removibles por sedimentación (índice de Willcomb igual a 6).

Figura 3-3. Porcentajes de remoción de DQO en coagulación/floculación



Analizando el efecto del pH, con ninguna de las dosificaciones aplicadas se obtuvo clarificación de la vinaza para valores de pH ácido. El proceso de coagulación requirió un mínimo de alcalinidad para facilitar la formación de los complejos de polímero que cómo se presentó en el marco teórico corresponden a una serie de compuestos a base del ión hidroxilo. A pesar de haber utilizado un coagulante prehidrolizado, fue necesaria la adición de hidróxido de sodio para asegurar el aumento de alcalinidad requerido. Al incrementar el pH de coagulación también se obtuvo clarificación, aunque para un pH igual a 10, la remoción de DQO disminuyó posiblemente debido al exceso de iones hidroxilo y sodio. Es de resaltar que en los pH inferiores a 8,5, no se obtuvo buena formación de flóculos, mientras que con el incremento en la alcalinidad de la vinaza se generó precipitación química.

La influencia del pH se debe a que el mecanismo de remoción de la materia orgánica es de “barrido”, es decir que la precipitación de la materia orgánica se realiza simultáneamente con los hidróxidos de aluminio formados (Davila et al. 2011). Con la adición de altas dosis de coagulante se obtiene una suspensión con flóculos con índice de Willcomb igual a 6 que corresponde a un flóculo definido, pero de sedimentación lenta, que en mayor cantidad, promueve la interacción física y química con la materia orgánica aumentando la remoción. Respecto a este tema, en aguas residuales, con la adición de altas dosis de coagulante se presentan dos fenómenos simultáneos que favorecen la remoción de materia orgánica: formación de un mayor número de flóculos e incremento en la velocidad de nucleación, comparado con la tasa de crecimiento de los mismos (Liang, Wang, Zhou & Liu 2009).

Al analizar el efecto de la dosis de coagulante, con dosis de 3 y 4 gL^{-1} de policloruro de aluminio no se obtuvo clarificación porque el coagulante no fue suficiente para reaccionar

con los compuestos presentes en la vinaza. Bajo esta dosificación e independientemente del pH las muestras se tornaron incluso más turbias que la muestra original por la materia orgánica desestabilizada pero de difícil sedimentación. Las mayores remociones de DQO se obtuvieron al emplearse dosis entre 5 y 8 gL^{-1} de policloruro de aluminio. Para dosis superiores, se incrementó la DQO posiblemente debido a que el exceso del polímero no queda enlazado a la materia orgánica y por sí mismo aporta a la demanda química del efluente.

La alta carga contaminante de la vinaza requiere suministro de dosis significativas del coagulante. La presencia de compuestos coloidales y de material disuelto compite por el coagulante con los sólidos insolubles, siendo necesaria mayores dosificaciones para lograr una separación efectiva de estos sólidos. Con la dosis empleada en esta experimentación se redujo la turbiedad desde un valor 377 hasta 42 Unidades Nefelómétricas de Turbiedad (UNT).

El color del efluente, originalmente café oscuro, adquirió una tonalidad amarilla con una Absorbancia a 475 nm de 0,881, lo que representa una remoción del 67% del color. En cuanto a la DQO, se obtuvo una remoción máxima del 45% cuando se utilizó una dosis de 5 g/L y pH 8,5. Este resultado superó la remoción obtenida por Fan et al. (2011), del 29% en DQO y del 45% en el color, con una dosis de 1 gL^{-1} de policloruro de aluminio en una vinaza no tratada biológicamente con máximo 12000 mg/L O_2 de DQO. Los resultados de remoción obtenidos en este proyecto con la vinaza cruda fueron con dosis superiores a 5 $g.L^{-1}$ y pH de 8,5, que como se discutió anteriormente, se debe a la reacción competitiva del coagulante con el material coloidal y disuelto reflejado un DQO inicial mayor. Con los resultados experimentales alcanzados, es importante resaltar que la eficiencia de cada tratamiento depende de la naturaleza química de la muestra a tratar, del tipo coagulante y de las condiciones del proceso.

En este proyecto no se realizó tratamiento biológico, porque el propósito fue estudiar un pretratamiento fisicoquímico y de membranas para remover color, sin embargo, es importante resaltar en este momento que, la reducción relativamente baja de la DQO se explica porque la coagulación es más efectiva en aguas con bajo contenido de materia orgánica, cuando (Fan et al. 2011) aplicaron coagulación/floculación a la vinaza tratada anaeróbicamente obtuvieron remoción del 70% del color y del 56% del DQO con 1 gL^{-1} de policloruro de aluminio a pH de 6,7. Del estudio concluyen que el cambio de la naturaleza de la materia orgánica por el tratamiento biológico facilitó la coagulación al hidrolizar polisacáridos y proteínas y por la reducción en la proporción de los compuestos de bajo peso molecular. Se sugiere que para futuros trabajos se considere esta alternativa de un tratamiento biológico previo a la coagulación química.

La coagulación/floculación aplicada a la vinaza cruda fue una operación efectiva para la obtención de un efluente clarificado, remoción del 88% de la turbiedad, 67% del color y 45 % de la DQO. El efluente sigue teniendo valores de DQO altos, 24027 mg/L de O_2, comparado con lo requerido por la ley de vertimientos, pero lo suficientemente adecuado para ser alimentado a un filtro de membranas o a un tratamiento biológico dada la característica soluble de los compuestos sólidos remanentes en la vinaza.

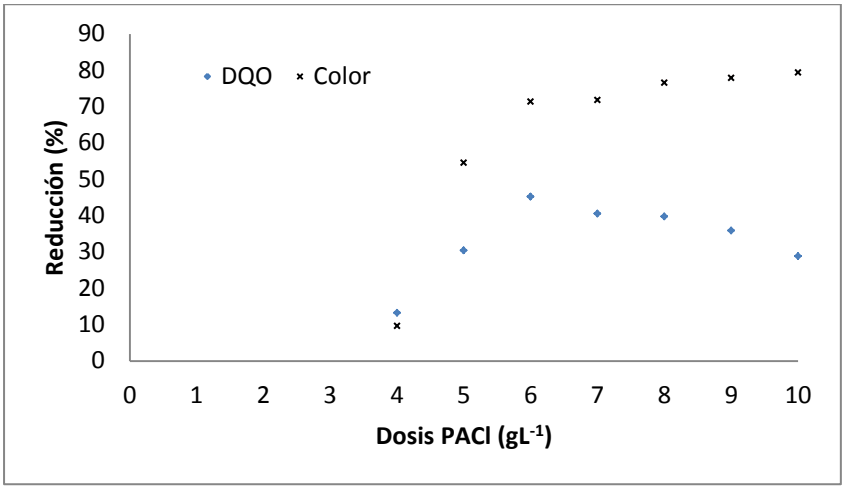
En la tabla 3-2 se presenta la variación de DQO, del color, la turbiedad y la conductividad eléctrica de la vinaza para diferentes dosis de coagulante a pH de 8,5. Como se observa existe una reducción del color con el aumento de la dosis de coagulante. En la turbiedad existe un descenso hasta el uso del 6 g/L, para dosis superiores se incrementa debido al exceso de coagulante. En cuanto al cambio en la conductividad eléctrica es relativamente bajo, considerando que este parámetro depende de la concentración y de los iones presentes y que no se espera sean removidos con un tratamiento de este tipo.

Tabla 3-2. Caracterización de efluentes según dosis de PACl a pH de 8,5

Tratamiento	DQO (mg O_2/L)	Color (A_{475nm})	Turbiedad (UNT)	Conductividad eléctrica (dS/cm)
Cruda con NaOH	45719±567	3,069±0,057	377±12	9,69±0,11
PACl 4 gL^{-1}	43807± 1243	2,774±0,047	396±15	9,71±0,05
PACl 5 gL^{-1}	32782±845	1,396±0,080	140±6	9,72±0,08
PACl 6 $gL^{-1}L$	24027±689	0,881±0,093	42±11	9,79±0,06
PACl 7 gL^{-1}	28648±689	0,867±0,017	63±12	9,81±0,09
PACl 8 gL^{-1}	30026±550	0,721±0,008	79±17	10,06±0,10
PACl 9 gL^{-1}	31404±923	0,679±0,010	198±12	10,24±0,07
PACl 10 gL^{-1}	34849±815	0,634±0,011	224±14	10,28±0,11

En la figura 3-4 se presenta la remoción de la DQO y del color de los efluentes clarificados respecto a la vinaza cruda para mostrar de manera clara el efecto de la dosis de policloruro de aluminio a pH de 8,5 sobre la tendencia de dichas remociones.

Figura 3-4. Remoción de DQO y color para diferentes dosis de PACl



En el tratamiento de coagulación/floculación también se analizó el comportamiento de los sólidos totales (ST), de los sólidos totales volátiles (STV) y de los sólidos totales fijos (STF) para el pH de 8,5. En la tabla 3-3 se presenta el porcentaje de sólidos en los efluentes clarificados obtenidos con las dosis de 6, 8 y 10 gL^{-1} de PACl para compararlos con los de la vinaza original.

Tabla 3-3. Variación en el porcentaje de sólidos en los clarificados de vinaza

Tratamientos	Sólidos Totales (%)	Sólidos Totales Volátiles (%)	Sólidos Totales Fijos (%)
Cruda	2,476 ± 0,045	1,691± 0,008	0,785 ± 0,037
PACl 6 gL^{-1}	1,555 ± 0,110	0,987 ± 0,122	0,568 ± 0,011
PACl 8 gL^{-1}	1,597 ± 0,021	0,574 ± 0,011	1,022 ± 0,031
PACl 10 gL^{-1}	1,752 ± 0,086	0,757 ± 0,0740	1,031 ± 0,031

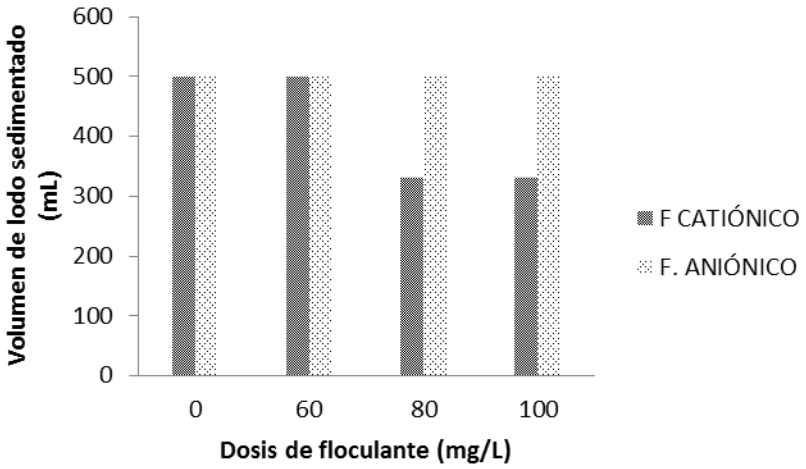
En los resultados de la tabla anterior se observa que para las dosis evaluadas hay reducción de los sólidos totales volátiles, de la misma forma que para el color, lo que podría indicar el efecto de los compuestos volátiles sobre el color de la vinaza. Aún con incremento de la adición de coagulante hay un límite de remoción, este resultado puede deberse a la presencia de compuestos de naturaleza química diferente a las melanoidinas que permanecen en solución después de la coagulación aun aplicando la dosis máxima de remoción (Dwyer et al. 2009).

El porcentaje de sólidos totales en el efluente clarificado cuando se utilizan 6 gL^{-1} de policloruro de aluminio corresponde al 63 % del valor original, al reducir el valor del parámetro desde 2,476% hasta 1,555%. Aunque con 8 gL^{-1} implica mayor remoción de sólidos totales volátiles y de color, con dosis mayores o iguales a 8 gL^{-1} del coagulante se incrementa significativamente el porcentaje de sólidos fijos totales, incluso superando el valor de éstos en la vinaza cruda. Por lo anterior y considerando la remoción mayoritaria de DQO, se selecciona la dosis de 6 gL^{-1} de policloruro de aluminio para la clarificación de la vinaza a ser filtrada posteriormente con las membranas.

Con las remociones obtenidas, es importante anotar que los tiempos de sedimentación necesarios para obtener un efluente clarificado hasta volumen constante en el lodo sedimentado fueron de 2 horas. Las bajas velocidades de sedimentación no son recomendables para el escalado de un sedimentador (Ryan et al. 2008). Por lo anterior, se estudió el efecto de la adición de un floculante durante la mezcla rápida utilizando como variables fijas la dosis de PACl de 6 gL^{-1} y pH de 8,5. La dosis de cada floculante se varió de 10 a 100 mg/L, para dosis menores a 60 mg/L no se obtuvo variación en el tamaño de los flóculos.

Para la selección del floculante, inicialmente, se comparó el volumen de lodo producido con 6 gL^{-1} de PACl, pH de 8,5 y cada floculante después de 30 minutos de sedimentación. Como se presenta en la figura 3-5, el floculante aniónico (FA) no genera cambio en el volumen del lodo obtenido en la muestra sin floculante al cabo de 30 minutos. Como resultado respecto a la naturaleza química del floculante, se obtuvo que el volumen de lodo con floculante aniónico fue igual al de muestra sin floculante, mientras que con el floculante catiónico (FC) se compactó el sedimento reduciendo el volumen ocupado por el lodo en un 17%, lo que podría facilitar a futuro las operaciones de almacenamiento y transporte.

Figura 3-5. Volumen de lodo sedimentado con floculantes



Considerando que el lodo corresponde a un nuevo subproducto del proceso, se selecciona el floculante catiónico porque se produce un lodo más compacto en el tratamiento de un volumen determinado de vinaza lo cual permitió también recuperar mayor cantidad de clarificado. El mejoramiento en la coagulación observado en el caso del floculante catiónico puede ser atribuido a la formación de una conformación extendida del polímero adsorbido que favorece la floculación por la naturaleza química de los compuestos orgánicos con carga negativa de la vinaza.

Es de anotar que aún con el efecto de compactación del floculante catiónico, el volumen de lodo es significativo, de 330 ml/litro de vinaza procesada, la tercera parte del volumen inicial del afluente al tratamiento. El volumen de lodo obtenido se comparó con la producción de lodo estimada a través de un modelo de balance de masa en lodos (Fan et al. 2011). Este modelo presentado en la ecuación 3-1 se fundamenta en la cuantificación de los principales componentes sólidos que aportan a la producción de lodos.

$$P(kg.ML^{-1}) = SST + X + Fe + Mn + Al + D + C \qquad (3\text{-}1)$$

En donde P representa la producción de lodos en kg por megalitro de agua tratada, SST es la proporción de sólidos suspendidos (mg/L) en el afluente al tratamiento, X es la dosis de otros químicos (mg/L), como el polímero, Fe es la concentración de hierro removida (mg/L), Mn es la concentración de manganeso removida (mg/L), Al es la concentración de aluminio removida (mg/L), D es la DQO removida (mg/L) y C es la conversión de dosis de coagulante al producto de precipitación En este caso como se usa un compuesto de aluminio se hace la conversión al hidróxido $Al(OH)_3$ según la ecuación 3-2.

$$Al_2O_3 \quad + \quad 3\,H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 \qquad (3\text{-}2)$$

En este proyecto se trabajó con dosis de 6 gL^{-1} de PACl que contiene 23 % de Al_2O_3, que corresponde a 1380 mgL^{-1} de Al_2O_3. Según la estequiometría de la reacción (ecuación 3-2) se producen 2110,59 mg/L de hidróxido de aluminio como agente de coagulación. Como se observa en la tabla 3-6 con la coagulación se obtuvo una remoción de hierro, calcio y potasio, pero la cantidad de sodio se incrementó por efecto del aumento de pH para el tratamiento y la cantidad de aluminio por la dosificación del coagulante. Para estimar el volumen de lodos se tomó la cantidad de aluminio estimada del balance de materia para este metal y que fue removida con el lodo. Este conjunto de datos se incluyó en la ecuación 3-1 se obtiene:

$$P(kg.ML^{-1}) = 3{,}52 + 80 + 17{,}15 + 707{,}69 + 22267 + 2110{,}59 \qquad (3.1)$$

$$P = 25185{,}95\ kg.ML^{-1}$$

Este resultado se interpreta como la masa estimada de materia seca en el lodo cuando se procesa 1 megalitro de vinaza. Al determinar los sólidos totales en el lodo obtenido en el presente proyecto, se registró 8,485±0,019% de materia seca. Considerando este valor aplicable al valor estimado de materia seca en el lodo, se obtendrían 296829 kg de lodo por 1000 m^3 de vinaza tratada. Aunque este valor puede estar subestimado porque no incluye otros metales removidos en el proceso, refleja que el lodo es un nuevo subproducto del proceso que, con miras a escalamiento requiere de áreas para su secado y estabilización. Este aspecto debe incluirse en un estudio integral de la viabilidad de la coagulación /floculación para reducción de carga contaminante de la vinaza.

En la tabla 3-4 se presenta el análisis de sólidos totales, volátiles y fijos realizado sobre las muestras de los clarificados con 6 g/L de PACl y 80 mg/L de floculante de cada naturaleza iónica. Se observa que los dos floculantes empleados reducen la concentración de sólidos totales en el clarificado, pero el floculante catiónico es más efectivo al reducir en proporción similar los sólidos volátiles, con un cambio del orden del 0,32%.

Tabla 3-4. Variación en el contenido de sólidos con los floculantes

Tratamientos	% ST	% STV	% STF
PACl 6 gL^{-1}	1,555 ± 0,156	0,989 ± 0,173	0,567 ± 0,016
PACl 6 gL^{-1}+ 80 mgL^{-1} de FA	1,414 ± 0,064	0,854 ± 0,087	0,560 ± 0,023
PACl 6 gL^{-1} + 80 mgL^{-1} de FC	1,214 ± 0,059	0,674 ± 0,071	0,540 ± 0,013

El cambio en la concentración de minerales es mínimo, ratificando que el efecto del floculante es agrupar la materia orgánica desestabilizada y acelerar su sedimentación sin modificar la remoción del material disuelto. Respecto a estos resultados, se resalta que con la adición del floculante se redujo la turbiedad del clarificado desde 42 a 18 UNT, con lo que se procedió a la filtración de las muestras.

Después de seleccionar la dosis de policloruro de aluminio y el pH, se procedió con la caracterización del efluente resultante del proceso de coagulación y floculación (C/F) al cabo de 30 minutos de sedimentación con aplicación de 80 mg/L de floculante catiónico. En la tabla 3-5 se resume cada parámetro en comparación con el valor del mismo en la vinaza inicial.

Tabla 3-5. Caracterización vinaza cruda en comparación con el efluente de coagulación/floculación

Parámetro	Vinaza cruda	Efluente C/F
DQO (mg/L O_2)	46294 ± 399	24027 ± 689
DBO (mg/L O_2)	27767 ± 633	17317 ± 316
Sólidos totales (% masa/volumen)	2,476 ± 0,045	1,214 ± 0,059
Sólidos totales volátiles (% masa/volumen)	1,215 ± 0,008	0,674 ± 0,071
Sólidos totales fijos (% masa/volumen)	0,785 ± 0,037	0,540 ± 0,013
Color (A 475 nm)	2,704±0,036	0,881 ± 0,093
Conductividad eléctrica (dS/cm)	9,48±0,06	9,79±0,13
Turbiedad (UNT)	377±12	18±3
Hierro (mg/L)	23,95	6,8
Sodio (mg/L)	132,41	343,40
Calcio (mg/L)	32,38	11,7
Potasio (mg/L)	1785,5	1084,2
Aluminio (mg/L)	33,69	56,59

De la caracterización final del efluente de la etapa de coagulación, floculación y sedimentación se verifica la reducción en la mayor parte de los parámetros evaluados con excepción de la conductividad eléctrica y los iones sodio y aluminio. Estos valores se comparan con los parámetros de calidad del agua para riego que se presentan en el

Anexo A, en efecto el sodio supera la concentración del agua apta para riego por gravedad al tener un valor de 14,93 meq/L respecto a < 3 meq/l que establece la FAO. También es importante mencionar que para el aluminio, en la norma para este el vertimiento no está especificado el valor límite permisible, pero el resultado obtenido supera el límite establecido para agua potable, el cual es de 0,2 mg/L, según la Resolución 2115 de 2007 del Ministerio de Medio Ambiente, vivienda y Desarrollo Territorial. De esta forma es importante mencionar que se obtuvo clarificación, pero se supera significativamente el límite de un metal como el aluminio, el cual es considerado como sustancia de mayor consecuencia indirecta para la salud humana.

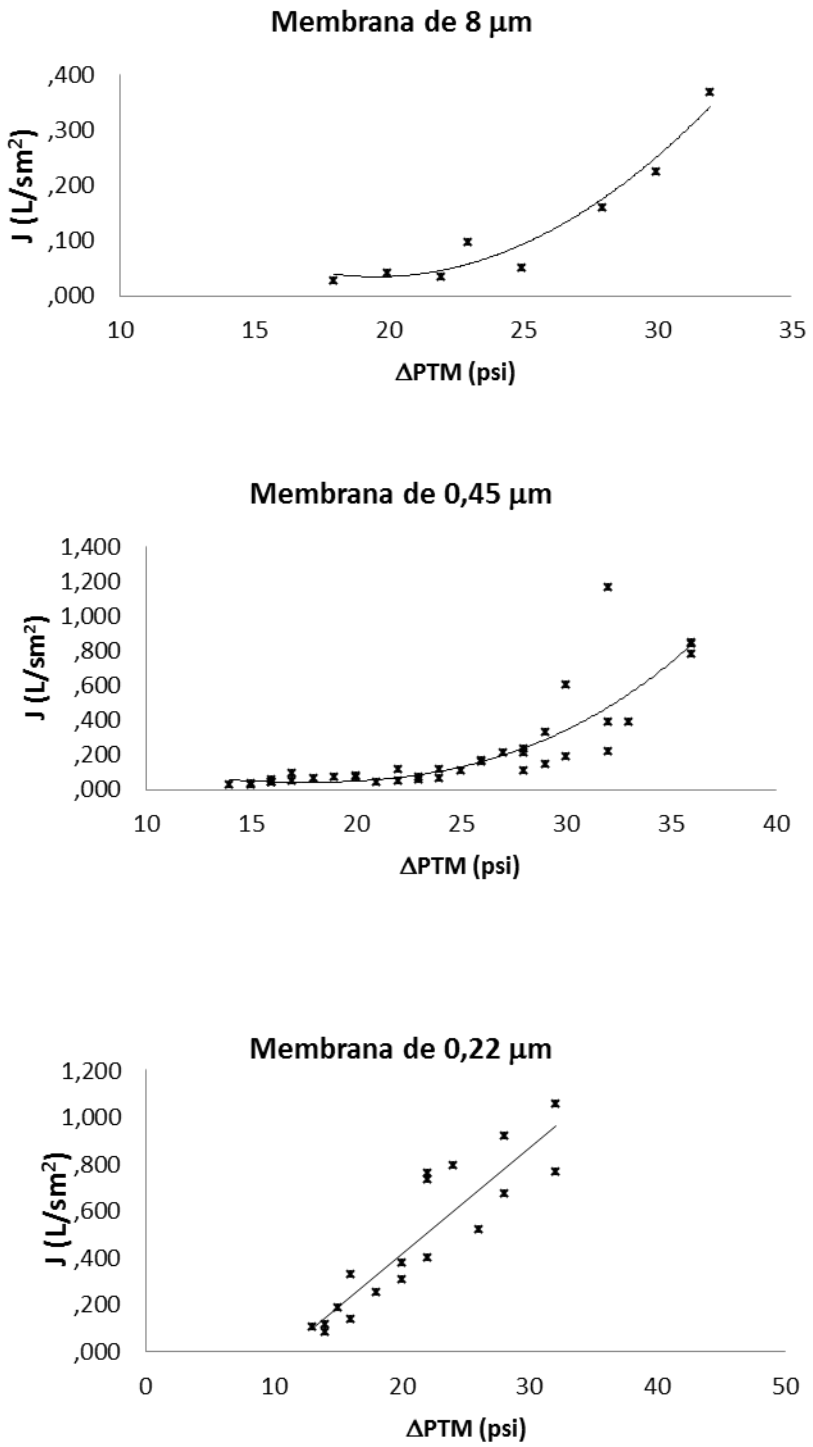
3.2 Aplicabilidad de la filtración con membranas

La presentación de los resultados obtenidos en la filtración con membranas se divide en dos secciones: microfiltración y ultrafiltración. En cada una de las tecnologías se analizó la variación del flujo de permeado en el tiempo de operación y su dependencia de la presión transmembranal. Posteriormente se determinaron los valores de los coeficientes de ensuciamiento de las membranas que indican la resistencia al flujo durante el proceso de filtración. Finalmente, se calculan los porcentajes de remoción de DQO, de color y de sólidos totales con las membranas de microfiltración y de ultrafiltración.

3.2.1 Microfiltración

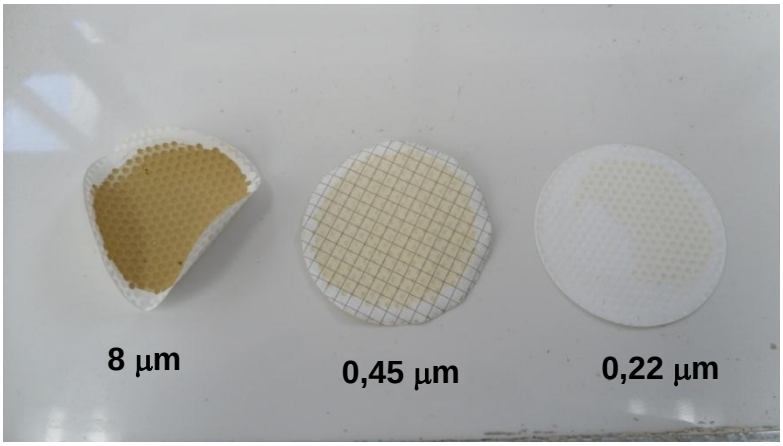
Para los ensayos de microfiltración se inició con filtración del efluente clarificado a través de papel filtro, para remover sólidos remanentes de la etapa de sedimentación. Pero no se obtuvo ningún tipo de retención. En la microfiltración se evaluó inicialmente la variación del flujo de permeado respecto a la presión transmembranal. En las gráficas de la Figura 3-6 se analiza la dependencia entre las variables mencionadas para las membranas de 8, 0,45 y 0,22 μm. Con las tres membranas se evidencia la relación directa entre el flujo de permeado y la presión transmembranal, obteniéndose un flujo máximo de permeado del orden de 0,80 L/m^{2}h con una diferencia de presión de 35 psi.

Figura 3-6. Variación del flujo de permeado en cada membrana



Se encuentra que la tendencia del flujo de permeado en las tres membranas difiere en función de la presión a través de la membrana. En la membrana de 8 μm se obtuvo un flujo máximo de 0,4 L/m^{2}s a 35 psi, pero en el intervalo de 15 a 30 psi el flujo desciende a 0,1 L/m^{2}s. Este comportamiento se debe a la capa de sólidos depositada sobre la membrana, que aún con el incremento en la presión limita el flujo de permeado. En la membrana de 0,45 μm, se obtuvo flujo máximo de 0,8 L/m^{2}s a 35 psi y el flujo fue prácticamente constante para presiones inferiores a 25 psi, también a causa de los sólidos depositados. En la membrana de 0,22 μm se obtuvo flujo máximo del orden de 0,8 L/m^{2}s, con esta membrana hubo tendencia lineal entre el flujo y la presión transmembranal, lo cual es característico de soluciones diluidas. Este comportamiento puede deberse a que la mayor parte de los sólidos contenidos en la vinaza, clarificada y filtrada fueron removidos por la membrana de 8 y de 0,45 μm y por tanto la remoción de sólidos con la membrana de 0,22 μm fue poco apreciable. En la figura 3-7 se presenta una fotografía de los sólidos secos retenidos en las diferentes membranas de microfiltración, la remoción mayoritaria se obtuvo con la membrana de 8 μm, sólidos que corresponden a los remanentes de la etapa de clarificación. Adicionalmente, se encontró que no es necesario el uso de la membrana de 0,22 mm porque la remoción en sólidos mayoritaria se obtuvo en las dos primeras membranas.

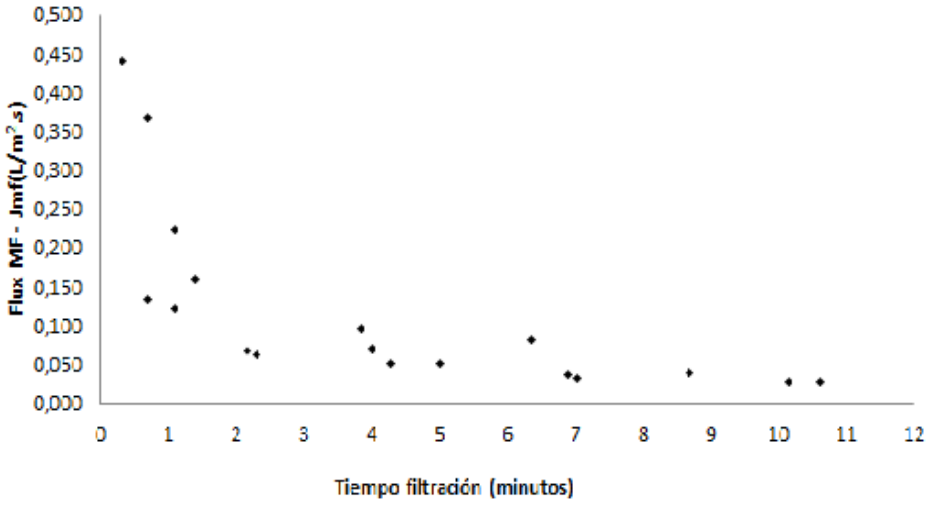
Figura 3-7. Fotografía de los sólidos retenidos en las membranas de microfiltración



En los ensayos realizados se encontró que después de determinado tiempo de operación se alcanzó abatimiento total del flujo. Como se observa en la Figura 3-8, en la membrana de 8 μm al cabo de 2 minutos de filtración se redujo el flujo a través de la membrana en un 89%. Aunque hubo taponamiento de la membrana, esta etapa fue importante para lograr mayor continuidad con las membranas de 0,45 μm y 0,22 μm. Para reducir el nivel de taponamiento de las membranas se recomendaría emplear un sistema de flujo tangencial y utilizar sistemas de filtración previa que aseguren la remoción de los sólidos

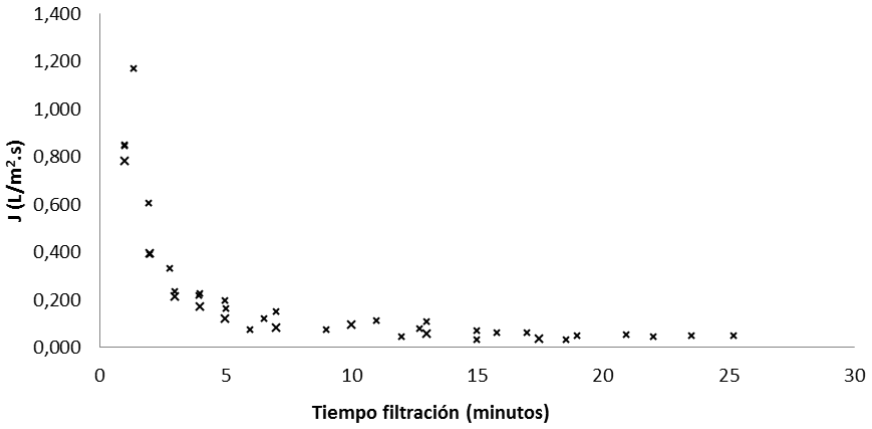
no sedimentados en la clarificación y el control del ensuciamiento de las membranas subsecuentes.

Figura 3-8. Variación del flujo en la membrana de 8 μm



En la figura 3-9 se representa la misma información pero para la membrana de 0,45 μm, como se observa, el tiempo para abatimiento total del flujo fue de 5 minutos. El taponamiento en la superficie de la membrana por sólidos depositados, en promedio redujo el flujo de permeado al 25 % del flujo al inicio de la operación.

Figura 3-9. Variación del flujo en la membrana de 0,45 μm

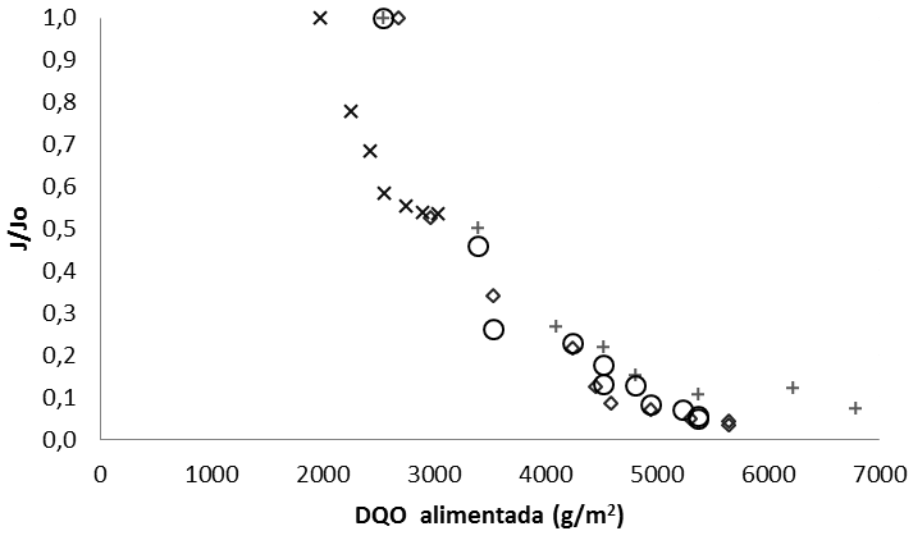


Según las figuras 3-8 y 3-9, el proceso de sedimentación no fue lo suficientemente efectivo para reducir el ensuciamiento de las membranas de microfiltración hasta de 0,45 μm, pero la remoción de sólidos en esta etapa generó un efluente libre de sólidos suspendidos lo que lo hizo apto para la alimentación posterior a la membrana de

ultrafiltración. Este comportamiento de abatimiento del flujo de permeado ha sido reportado por diferentes autores (Kim et al. 2006, Dong et al. 2012). El primer autor concluyó que los componentes de la materia orgánica más pequeños podrían ser adsorbidos en la superficie de la membrana, lo que favorece la reducción del flujo, mientras que los componentes más grandes pueden bloquear las entradas de los poros, lo que contribuye a la formación de la torta.

En este contexto, se evaluó el abatimiento del flujo durante la operación respecto a la carga contaminante alimentada a una membrana de 0,45 μm, la determinación se realiza en función de la DQO del afluente. En la figura 3-10 se presentan los resultados obtenidos en 4 réplicas para la variación del flujo normalizado (proporción del flujo respecto al flujo en la membrana limpia) en función de la carga en DQO entregada por unidad de área de filtración, ésta carga contaminante se determina como el producto de DQO por el volumen.

Figura 3-10. Disminución del flujo en función de la DQO en membrana de 0,45 μm



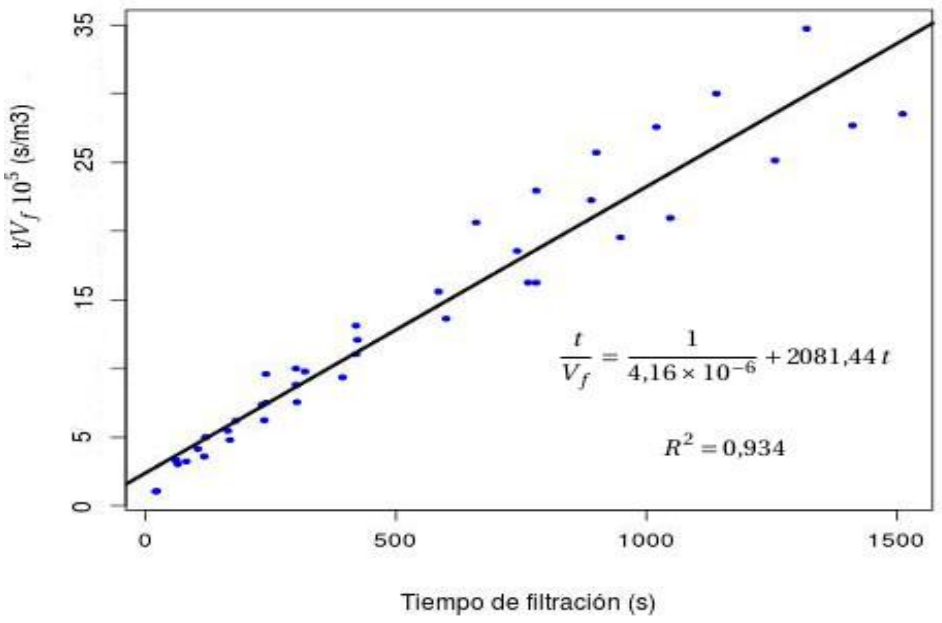
Se evidencia que el incremento en la carga contaminante alimentada por unidad de área de filtración, se reduce significativamente el flujo de permeado, lo que indica que los compuestos orgánicos remanentes en el clarificado de la etapa de sedimentación tienen alta capacidad de ensuciamiento de la membrana y el flujo de permeado es mínimo cuando la carga contaminante alimentada a una membrana de 0,45 μm alcance los 5000 g/m^2 de área de la membrana. Este comportamiento es comparable con el presentado

por Kim et al. (2006) quienes estudiaron la reducción en DQO y el ensuciamiento en una membrana de microfiltración de éster de celulosa con poro de 0,22 μm y concluyeron que los cambios generados en la estructura y distribución de tamaños de la materia orgánica durante la coagulación/floculación es significativo en el abatimiento del flujo durante la microfiltración. El ensuciamiento de la membrana está estrechamente relacionado con las condiciones de coagulación y que el material no coagulado de tamaño similar al del poro de la membrana puede causarle daños irreversibles (Dong et al. 2012).

El estudio del ensuciamiento en microfiltración se realizó sobre la membrana de 0,45 μm tomando como referencia los modelos descritos en el marco teórico mediante las ecuaciones 1-3 y 1-4. En la figura 3-11 se correlaciona el recíproco del flujo volumétrico de permeado obtenido con el tiempo de filtración. Los datos obtenidos experimentalmente (ver Anexo G), se ajustaron al modelo lineal correspondiente a la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{V_f} = \frac{1}{Q_o} + k_p . t \qquad (1.4)$$

Figura 3-11. Coeficiente de bloqueo de poros en membrana 0,45 μm

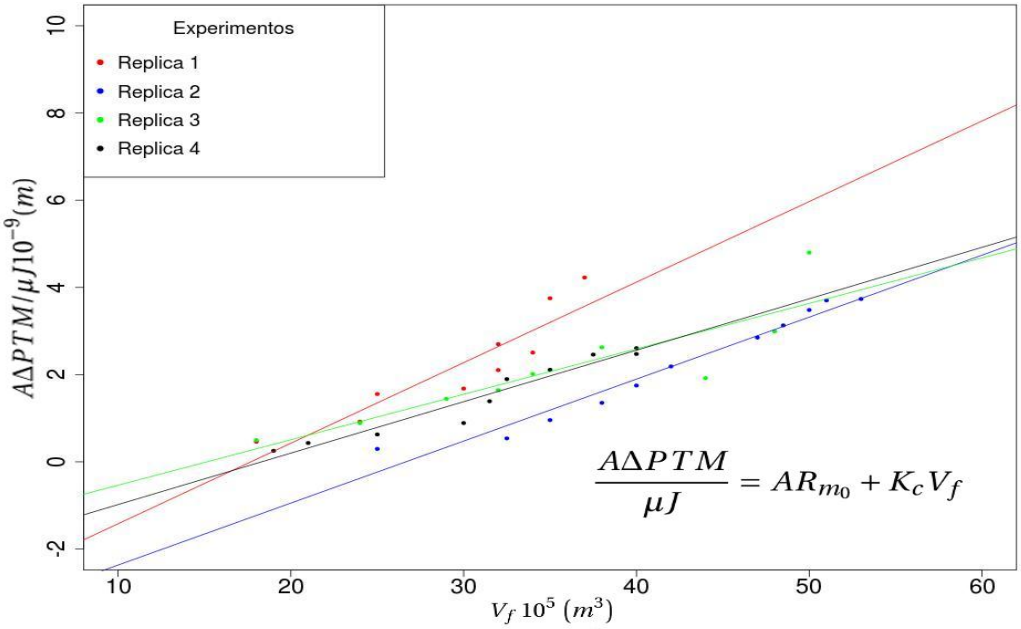


La pendiente obtenida representa el coeficiente de bloqueo de poros, K_p, generado en la filtración de la vinaza, y corresponde a un valor de 2081 m^{-3}. Adicionalmente, se evaluó el valor de la resistencia de la torta depositada en la superficie de la membrana (Kc) mediante la ecuación 1.3:

$$\frac{\Delta PTM}{\mu . J} = A . R_{mo} + k_c . V_f \qquad (1.3)$$

En los experimentos realizados se registraron los valores de la presión transmembranal y el volumen de filtrado, para cada grupo de datos se hizo el ajuste según la ecuación 1.3 y se compararon los valores de las pendientes obtenidas en cada correlación. En la tabla G-2 presentada en el Anexo G, se resumen los valores de la varianza y de la significancia, además se demuestra que no hay evidencia estadística para afirmar que hay diferencia significativa entre los coeficientes de filtración obtenidos en los ensayos realizados. Con un nivel de confianza del 95 % se afirma que valor más probable del coeficiente de filtración por formación de la capa de sólidos sobre la membrana es de 0,1454 m^{-2}, de esta forma se establece que el contenido de la materia orgánica en el afluente a la membrana genera ensuciamiento de la misma.

Figura 3-12. Resistencia de sólidos depositados en microfiltración



En cuanto a la variación de las características de la vinaza en la operación de microfiltración, en la tabla 3-6 se resumen los valores de los parámetros caracterizados para la alimentación a la membrana de 8 μm y el efluente de la membrana de 45 μm.

Tabla 3-6. Caracterización vinaza en la etapa de microfiltración

Parámetro	Alimentación MF	Efluente 0,45 μm
DQO (mg/L O_2)	22921,67 ± 689	21974 ± 124
DBO (mg/L O_2)	17317 ± 316	17203 ± 116
Sólidos totales (% masa/volumen)	1,137 ± 0,074	1,013 ± 0,067
Color (A 475 nm)	0,881 ± 0,093	0,852 ± 0,025
Conductividad eléctrica (dS/cm)	9,79±0,13	9,88±0,11
Turbiedad (UNT)	18±1	1,1±0,07

De acuerdo a los resultados, se establece que la remoción promedio en DQO es del 4,13%, mucho menor a la obtenida en la etapa de coagulación/floculación, debido posiblemente a que en esta etapa la carga orgánica se encuentra soluble. La remoción en sólidos totales fue del 11%, lo que se evidencia en la reducción de la turbiedad de la muestra. La remoción mayoritaria de los sólidos totales se presentó con la membrana de

8 μm, que redujo en la que se redujo este parámetro en un 9,3% con respecto a los sólidos contenidos en el efluente de la etapa de clarificación. El cambio en el color y en la conductividad eléctrica en la etapa de microfiltración no fue apreciable. El aspecto más importante obtenido en la microfiltración fue la reducción de los sólidos suspendidos, los cuales podrían afectar la integridad de la membrana en la etapa de ultrafiltración.

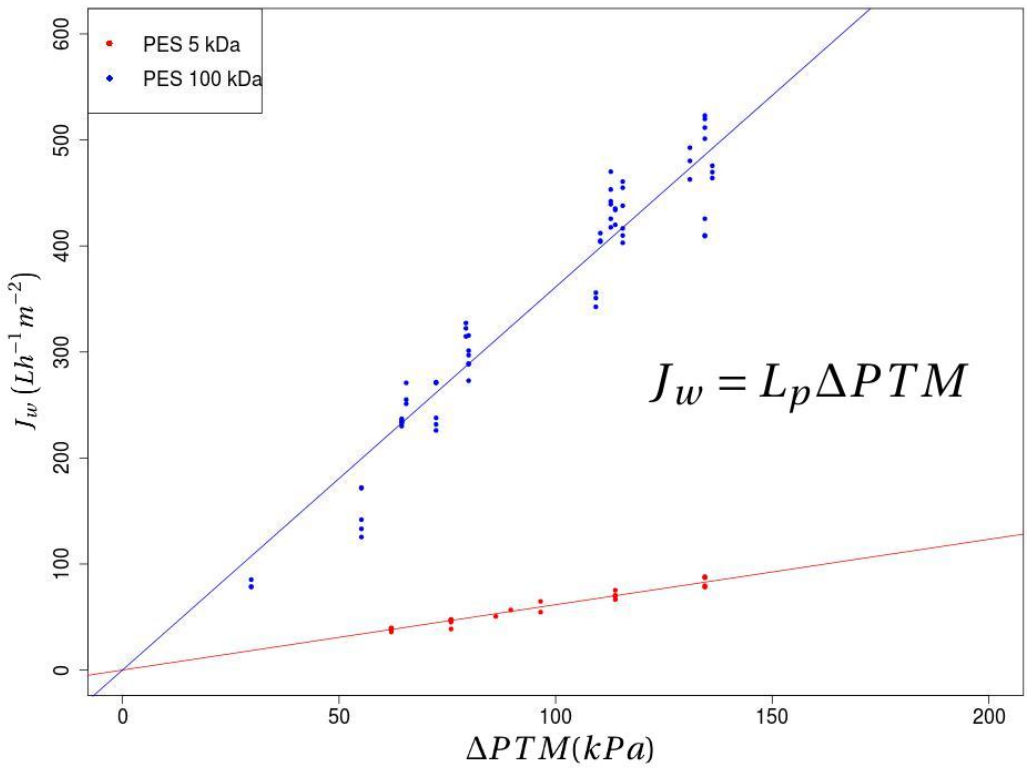
3.2.2 Ultrafiltración

Las muestras microfiltradas constituyeron el afluente a la membrana de poliétersulfona (PES) de tamaño de corte molecular de 100 kDa y de 5 kDa. El primer parámetro que se estableció para el uso de estas membranas fue la Permeabilidad Normalizada del Agua (Normalized Water Permeability - NWP) que corresponde a la permeabilidad del agua medida con la membrana limpia y que permite hacer seguimiento a su integridad después del uso con la muestra. A continuación en la figura 3-13 se presenta el flujo obtenido para agua desionizada confirmando su variación lineal con respecto a la presión transmembranal (ΔPTM). Lo anterior, ocurre porque la resistencia de los sólidos es nula y la resistencia intrínseca de la membrana es constante (Harrison et al. 2003), así la representación del flujo de agua permeado, J_w, mediante la ecuación 1.9 es lineal:

$$J_w = L_p \Delta PTM = \frac{\Delta PTM}{\mu . R_m} \qquad (1.9)$$

El coeficiente de permeabilidad del agua, L_p, se estimó para cada membrana mediante el ajuste de los datos presentados en el Anexo H para cada una de las membranas. Según la ecuación 1.9, la permeabilidad del agua es inversamente proporcional a la resistencia intrínseca de la membrana y bajo condición normalizada, se evalúa a temperatura de 25° C.

Figura 3-13. Permeabilidad del agua en las membranas UF

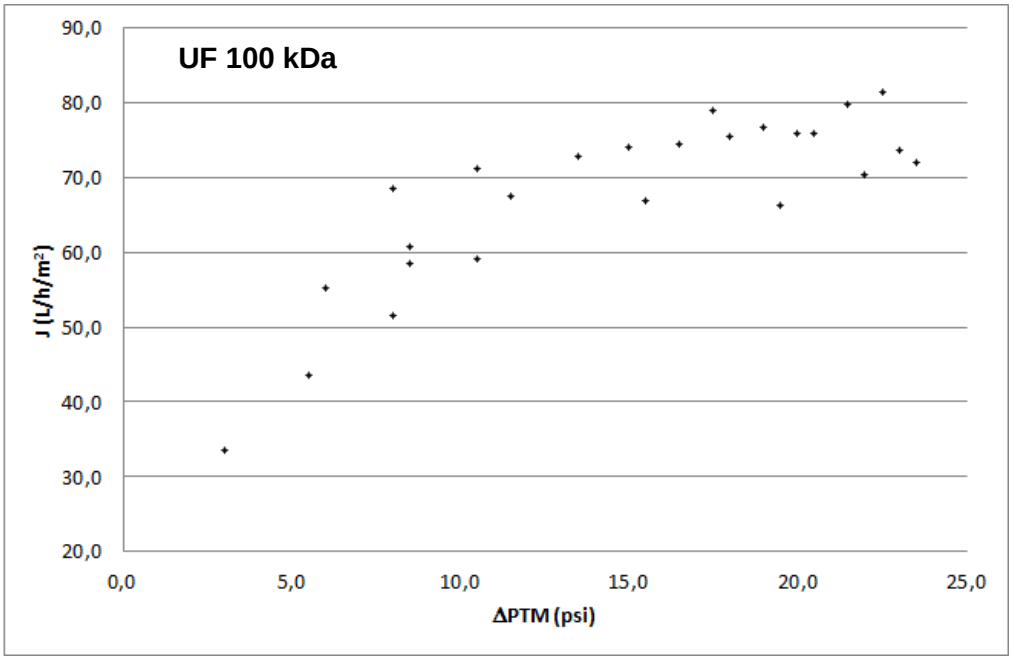


Del valor estimado en cada uno de los ajustes, se obtuvo que la permeabilidad del agua es de 3,61 $Lh^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$ para la membrana de 100 kDa y de 0,616 $Lh^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$ en la de 5 kDa. El valor de la permeabilidad del agua en la membrana de 100 kDa es 5,89 veces la permeabilidad del agua en la membrana de menor tamaño molecular de corte.

3.2.3 Operación con membrana PES 100 kDa

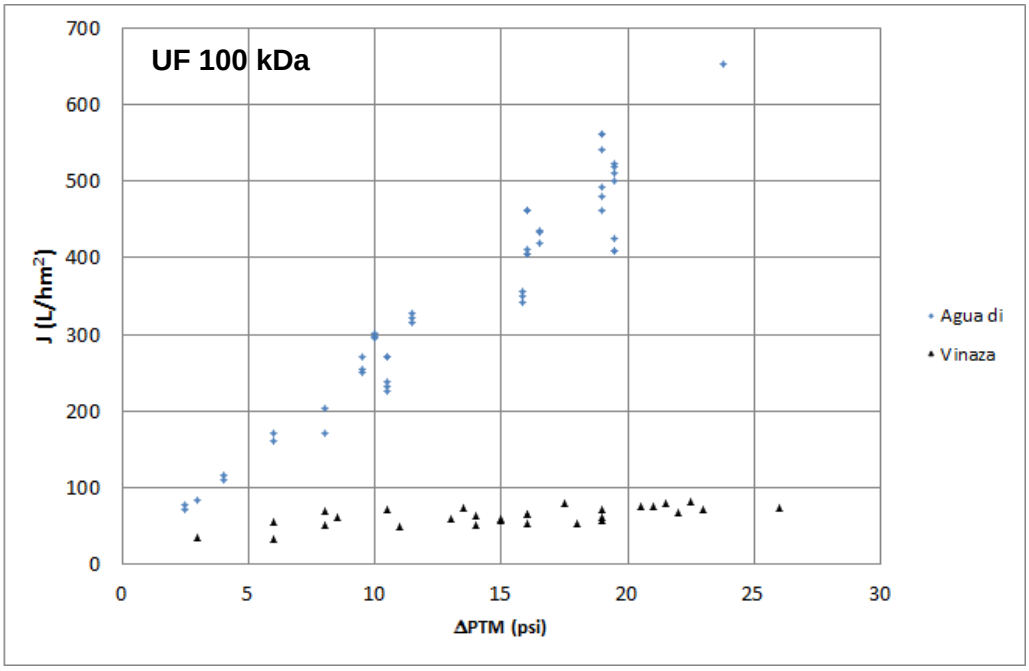
Para la ultrafiltración de la vinaza microfiltrada, el primer parámetro que se estableció fue la presión transmembranal que genera el máximo flujo de permeado. Esta condición se mantuvo fija posteriormente en los ensayos para evaluar la remoción de carga contaminante. En la figura 3-14 se presentan los resultados obtenidos para la membrana de 100 kDa, a partir de 17 psi se observa que cualquier aumento en la presión a través de la membrana no genera un incremento apreciable en el flujo de permeado.

Figura 3-14. Determinación de presión transmembranal con vinaza



De los ensayos realizados se observa que el máximo flujo de permeado que se obtiene es de 77 L/hm^2, con presiones transmembranales superiores a 15 psi. En la figura 3-14 se identifican 2 zonas, una en donde el flujo de permeado se incrementa con el aumento de la presión a través de la membrana y una segunda zona en la cual aún con incremento de la presión transmembranal, el flujo tiende al mismo valor. El comportamiento de la segunda zona se origina por la acumulación de sólidos en la superficie de la membrana, formando una capa que ejerce resistencia controlante al paso del permeado, la cual compensa el incremento de la presión y genera flujo constante. Para los ensayos de ultrafiltración, se seleccionó una presión de operación y se estableció como constante en toda la experimentación. De esta forma, se operó el módulo de ultrafiltración con presión transmembranal de 17 psi en la membrana de 100 kDa porque genera el máximo flujo de permeado con la vinaza y asegura estabilidad en el proceso. Como indicador de la resistencia de esa capa de sólidos se compara el flujo permeado de la vinaza con el flujo de agua desionizada, resultados que se presentan en la gráfica 3-15. El flujo con la vinaza es menor que el flujo de agua desionizada (di), a presión de 17 psi, en promedio se obtiene que corresponde al 17,5% del flujo obtenido para agua en esta membrana.

Figura 3-15. Comparativo del flujo de vinaza y de agua en función de la presión transmembranal



Una vez seleccionada la presión de operación se caracterizó el permeado de la membrana de 100 kDa y se compararon los resultados respecto a los parámetros de la vinaza alimentada a esta unidad. En la tabla 3-7 se presenta el comparativo cuando se opera en flujo continuo, es decir sin recirculación del retenido.

Tabla 3-7. Caracterización del efluente de la membrana UF de 100 kDa

Parámetro	Vinaza microfiltrada	Permeado 100 kDa
DQO (mg/L O_2)	21974 ± 124	19116 ± 118
DBO (mg/L O_2)	17203 ± 116	15406 ± 98
Sólidos totales (% masa/volumen)	1,013 ± 0,067	0,798 ± 0,043
Color (A 475 nm)	0,852 ± 0,025	0,562 ±0,014
Conductividad eléctrica (dS/cm)	9,88±0,11	9,82±0,23

Se observa que para esta condición, sin recirculación, la remoción de DQO es del 13%, del 21,2% para solidos totales y del 34% en el color. La conductividad eléctrica no se modificó significativamente. Considerando la remoción, relativamente baja de la DQO y del color, es de esperar que al operar por concentración (con recirculación del retenido), no se obtuviera reducción en el valor de la DQO del permeado respecto al de la

alimentación. Ya que como se presenta en la tabla 3-8, hay incremento en el color del permeado hasta un valor similar al de la alimentación al cabo de 14 minutos de operación con recirculación. De esta forma, la membrana de 100 kDa no fue la mejor alternativa para una reducción significativa de los parámetros de contaminación evaluados en la vinaza.

Tabla 3-8. Variación en el color del permeado con membrana 100 kDa

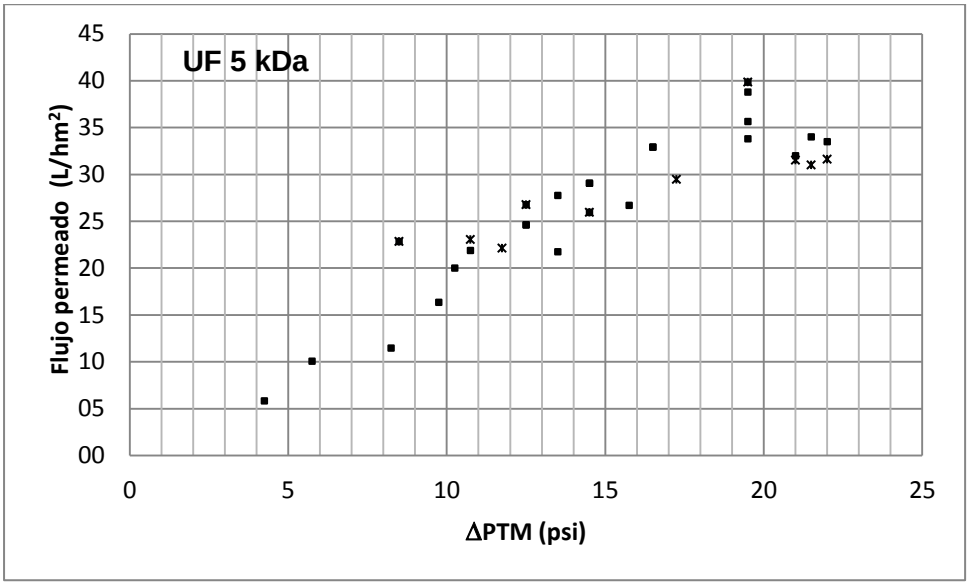
Tiempo (min)	Color ($A_{475\ nm}$)
0,0	0,562
1,0	0,613
3,0	0,663
4,2	0,677
6,7	0,702
9,3	0,732
10,7	0,745
12,2	0,786
14,0	0,801

3.2.4 Operación con membrana PES de 5 kDa

Con los datos correlacionados en la figura 3-13, se estableció que la permeabilidad del agua en la membrana de 5 kDa fue de 0,616 $Lh^{-1}m^{-2}kPa^{-1}$ y después de la operación con la vinaza no hubo cambio significativo en este parámetro lo que indicó que la integridad de la membrana de 5 kDa se conservó en la fase experimental.

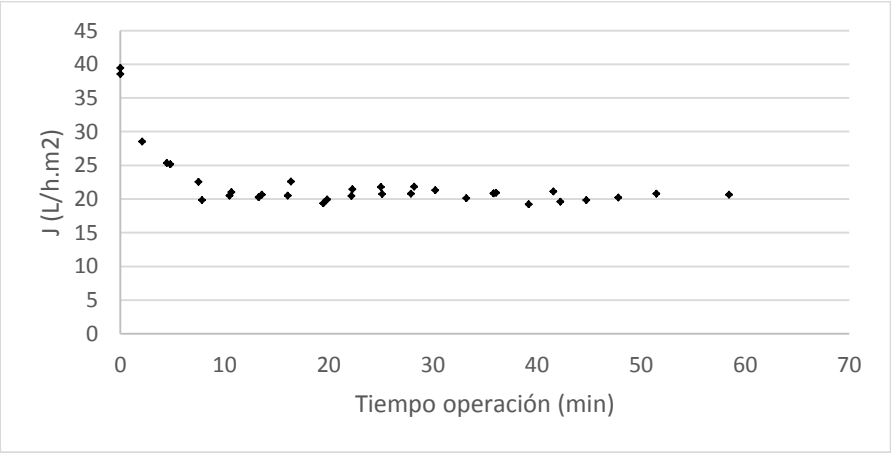
Para esta membrana también se estableció la menor presión transmembranal que generaba el máximo flujo de permeado posible con la vinaza. En la Figura 3-16 se presentan los resultados con la membrana de 5 kDa en comparación con el flujo de agua desionizada, evidenciando también reducción en el flujo de vinaza permeada respecto al flujo del agua por efecto de la capa de sólidos formada. Para generar parámetros de comparación entre las dos membranas de ultrafiltración, con la membrana de 5 kDa se utilizó presión transmembranal de 17 psi para la evaluación de la remoción de la carga contaminante. En la figura 3-16, se observa que el flujo tiende a mantenerse constante para presiones superiores a 17 psi, no obstante, se observa una tendencia más lineal respecto a la obtenida con la membrana de 100 kDa, para futuras aplicaciones se sugiere verificar el comportamiento del flujo respecto a la presión.

Figura 3-16. Determinación de presión transmembranal 5 kDa con vinaza



Los ensayos con la membrana de 5 kDa se realizaron por concentración, recirculando el retenido al recipiente de alimentación. Se operó a presión transmembranal de 17 psi (117 kPa) utilizando un volumen inicial de vinaza de 2 litros. En la figura 3-17 se representa el cambio del flujo en el tiempo de operación y se observa que a los 10 minutos, éste se vuelve constante, por la formación de la capa gel sobre la membrana.

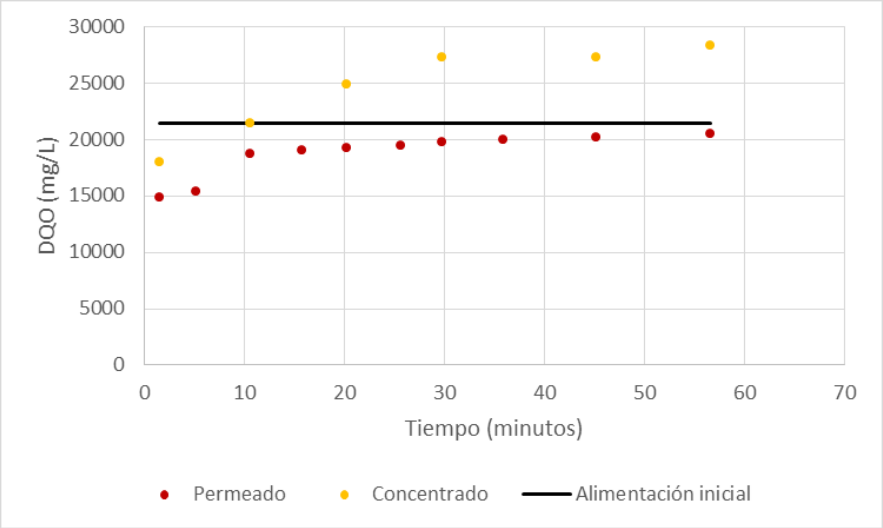
Figura 3-17. Variación del flujo de vinaza en membrana de 5 kDa



Por la operación mediante concentración era de esperarse que la proporción de solutos en la vinaza se fuera incrementando en el tiempo. En la figura 3-18, se observa que al cabo de 33 minutos la DQO del permeado se acerca al valor de la alimentación original con lo cual se llegaría al límite de reducción del valor de la DQO. En el retenido se observa un incremento significativo en el valor de la DQO a partir de los 10 minutos de

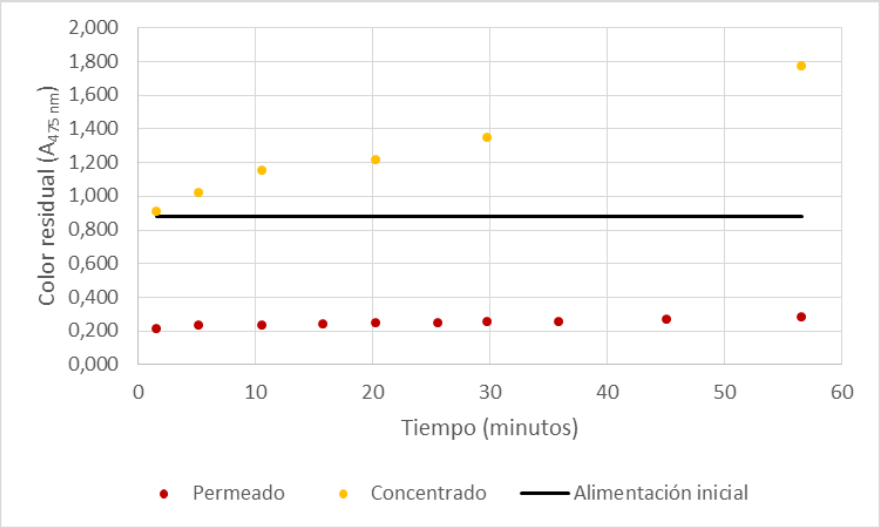
iniciado el proceso de ultrafiltración. Mediante la operación con recirculación, es posible concentrar los compuestos contenidos en la vinaza.

Figura 3-18. Variación de la DQO en la operación con membrana PES 5 kDa



En operación por concentración, la máxima remoción posible de DQO se logra al inicio de la operación, en un valor del 30,68%, esta remoción se reduce en el tiempo debido a la recirculación del retenido. Al cabo de 55 minutos, la DQO del permeado se aproxima a la de la alimentación. El concentrado final registra 150% de la DQO de la alimentación a la ultrafiltración. Simultáneamente se evaluó el cambio en el color de la vinaza en la ultrafiltración por concentración, como se presenta en la figura 3-19, en el concentrado se intensifica el color a valores cercanos al de la vinaza cruda. Este procedimiento de concentración fue utilizado por una patente española (Moure Varela et al. 2010), con la finalidad de recuperar los compuestos antioxidantes que los inventores asocian a compuestos de naturaleza fenólica.

Figura 3-19. Variación del color en la operación con membrana 5 kDa



En la figura anterior se observa que el color en el permeado presenta una mínima variación en el tiempo de filtración y hay una remoción del 74%. Se puede concluir que el diámetro de corte de 5 kDa tiene elevado coeficiente de rechazo para los compuestos que generan color en la vinaza. De este resultado se concluye que la masa molecular de la mayoría de melanoidinas, es superior a 5 kDa, de manera que estos compuestos fueron removidos por la membrana de 5 kDa. La remoción con la membrana de 100 kDa. No fue tan eficiente porque las melanoidinas tienen masa molecular entre 40 y 70 kDa (Dwyer et al. 2009). En este proyecto no se obtuvo un efluente completamente libre de color, considerando que según lo establecido por Fan et al. (2011), la masa molecular de algunas melanoidinas podría oscilar entre 0,5 y 20 kDa y bajo las condiciones experimentales, una membrana de 5 kDa permitiría el paso de algunos compuestos coloreados responsables del color finalmente obtenido. A continuación en la tabla 3-9 se resumen los parámetros evaluados en el permeado final de vinaza obtenido mediante concentración a través de la membrana de 5 kDa, respecto a la alimentación fresca a la ultrafiltración.

Tabla 3-9. Caracterización del efluente de la membrana UF de 5 kDa

Parámetro	Vinaza microfiltrada	Permeado 5 kDa
DQO (mg/L O_2)	21974 ± 124	16601 ± 126
DBO (mg/L O_2)	17203 ± 116	14110 ± 102
Sólidos totales (% masa/volumen)	1,013 ± 0,067	0,802 ± 0,024
Color (A 475 nm)	0,852 ± 0,025	0,352 ±0,012
Conductividad eléctrica (dS/cm)	9,88±0,11	9,79±0,13

3.2.5 Resistencias de filtración

Para el cálculo de las resistencias en la ultrafiltración, se aplicó el modelo descrito por Dong (2012), presentado en la ecuación 1.5:

$$J = L_p \Delta PTM = \frac{\Delta PTM}{\mu.(R_c + R_p + R_m)} \qquad (1.5)$$

Cuando se filtra la vinaza, la reducción del flujo respecto al del agua se debe a que los valores de las resistencias de filtración, por bloqueo de poros (R_p) y por la capa de sólidos (R_c), son significativas respecto a la resistencia intrínseca de la membrana (R_m). De esta forma, el coeficiente de permeabilidad con vinaza se reduce y conduce a menor flujo de permeado. Para cada una de las membranas, de 100 kDa y 5 kDa, el primer valor estimado fue R_m. Considerando la ecuación 1.9, la relación entre la resistencia intrínseca de la membrana y el coeficiente de permeabilidad del agua se deduce de la ecuación 1.6 y se establece como:

$$NWP = L_p = \frac{1}{\mu_w . R_m} \qquad (1.6)$$

Teniendo en cuenta el valor estimado para la permeabilidad del agua con el ajuste de la figura 3-13 y μ_w como la viscosidad dinámica del agua a 25 °C, con un valor de $8{,}90.10^{-4}$ sPa, se obtienen los valores de la resistencia intrínseca de cada membrana: $6{,}56.10^{12}$ m^{-1} y $1{,}12.10^{12}$ m^{-1} para 5 y 100 kDa respectivamente. Se encontró que la membrana de 5 kDa generó una resistencia intrínseca mayor debido al menor tamaño de corte molecular, teniendo en cuenta que los espacios disponibles para el movimiento del permeado son más reducidos aumentando la tortuosidad en el movimiento del fluido.

Con los valores conocidos de la R_m y los datos de medición de flujo y presión transmembranal presentados en el Anexo I se ajustaron a las ecuaciones 1.7 y 1.8. La ecuación 1.7 se desarrolla con el flujo de agua desionizada medido después del primer lavado con solución de NaOH 0,5 N. El caudal de agua desionizada define el valor del flujo, J_4.

$$R_p = \frac{\Delta PTM}{\mu . J_4} - R_m \qquad (1.7)$$

Finalmente, los valores de las resistencias R_m y R_p se correlacionan en la ecuación 1.8, en la cual interviene también el flujo de permeado de vinaza, J_3. Los datos utilizados para determinar la resistencia de la capa gel se resumen en el Anexo I.

$$R_c = \frac{\Delta PTM}{\mu . J_3} - R_m - R_p \qquad (1.8)$$

En la tabla 3-9 se presentan los valores de las resistencias obtenidos para las dos membranas de ultrafiltración.

Tabla 3-10. Resistencias de filtración en las membranas PES

	PES 100 kDa	PES 5 kDa
Resistencia intrínseca de la membrana, R_m (m^{-1})	1,12E+12	6,56E+12
Resistencia por bloqueo de poros, R_p (m^{-1})	1,53E+12	1,37E+12
Resistencia de la capa de sólidos, R_c (m^{-1})	2,46E+12	3,38E+12
Resistencia total (m^{-1})	5,11E+12	1,13E+13
Permeabilidad con vinaza, Lp ($Lh^{-1}kPa^{-1}m^{-2}$)	0,538	0,243
Permeabilidad con agua, NWP ($Lh^{-1}kPa^{-1}m^{-2}$)	3,61	0,616

De estos resultados se observa que la permeabilidad se reduce a menos del 40% cuando se opera con vinaza, aunque el porcentaje de sólidos totales es del 0,8%, los valores significativos de las resistencias se deben a la complejidad de solutos contenidos, que aportan de manera significativa dentro de la resistencia total. La vinaza, aún de color amarillo medido como absorbancia entre 0,200 y 0,500 a 475 nm y con conductividad eléctrica del orden de 9 dS/cm, contiene compuestos orgánicos y minerales que parecieran ser los materiales que se depositan en la membrana. Aunque se evidencia la reducción en el flujo de permeado respecto al agua pura, la operación es aplicable para la remoción de solutos y la reducción de la carga contaminante en la vinaza.

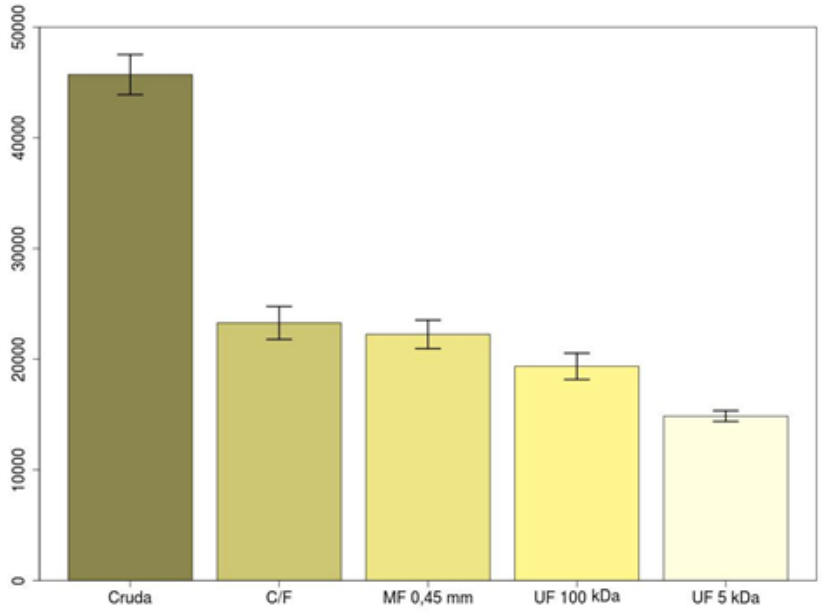
El valor de la resistencia por bloqueo de poros es mayor que la resistencia intrínseca para el caso de la membrana de 100 kDa, pero el comportamiento es contrario en la membrana de 5 kDa en donde la mayor resistencia corresponda a la de la membrana, como se comentaba anteriormente el menor tamaño de corte molecular dificulta el paso de permeado. En la membrana de 100 kDa la resistencia de la capa de sólidos es superior al 50% de la resistencia total y en la de 5 kDa corresponde al 30% de la resistencia total, con ello se reduce significativamente el flujo respecto al obtenido con agua.

Los valores obtenidos para la resistencia total de filtración con cada membrana son característicos de la operación de filtración (Lee et al. 2009), siendo superior la resistencia total en la membrana de menor tamaño de corte molecular por razones discutas anteriormente. El mayor valor en la resistencia total de filtración en la membrana de 5 kDa, conduce a que operando con la misma presión se obtiene un flujo de permeado de 32 L/m^2h, más bajo que el obtenido con la membrana de 100 kDa.

3.2.6 Caracterización por etapa de tratamiento

En esta sección se sintetiza gráficamente el cambio obtenido en los parámetros de DQO, color y sólidos totales de la vinaza por cada una de las etapas del tratamiento evaluado en este proyecto. Específicamente, en la figura 3-20 se presenta la variación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Se observa que la coagulación/ floculación fue una etapa significativa en la reducción de la DQO, al precipitarse los sólidos suspendidos y parte de los compuestos orgánicos coloidales que aportan al color cuyo cambio también se representa en la figura 3-21.

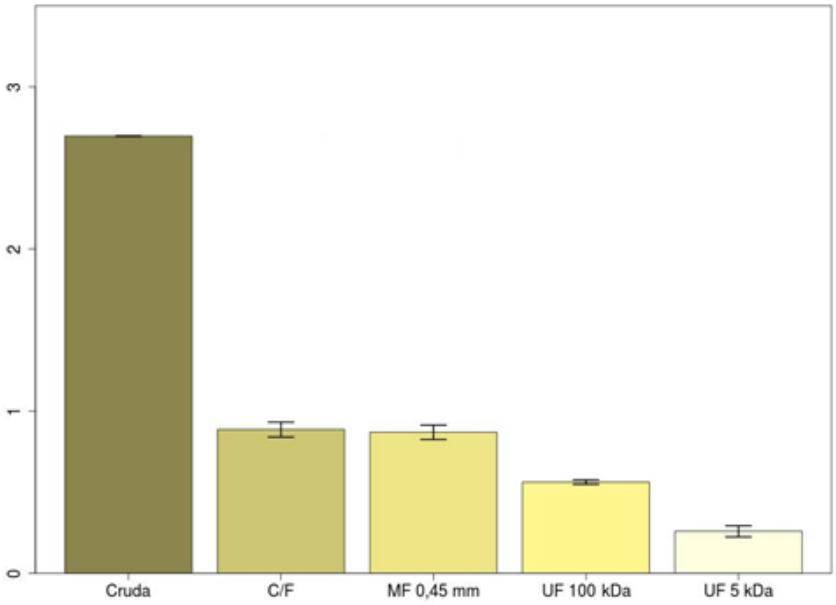
Figura 3-20. Reducción de la DQO por etapa de tratamiento



La reducción de DQO en la microfiltración es la menos apreciable respecto a la obtenida en las demás operaciones. Dicha etapa fue fundamental en la remoción de los sólidos suspendidos remanentes de la etapa de sedimentación y así posiblemente se redujo el ensuciamiento en las membranas de ultrafiltración. En la ultrafiltración, operando sin recirculación del retenido con la membrana de 100 kDa se reduce el DQO en un 13% mientras que con la membrana de 5 kDa la remoción de este parámetro asciende al 33% operando para ambas situaciones en flujo continuo. La reducción neta de DQO en el proceso fue de 67,5%, que comparado con el color se obtuvo un cambio neto del 92% desde la vinaza cruda hasta el permeado de la membrana de 5 kDa, esta reducción se observa en la figura 3-21.

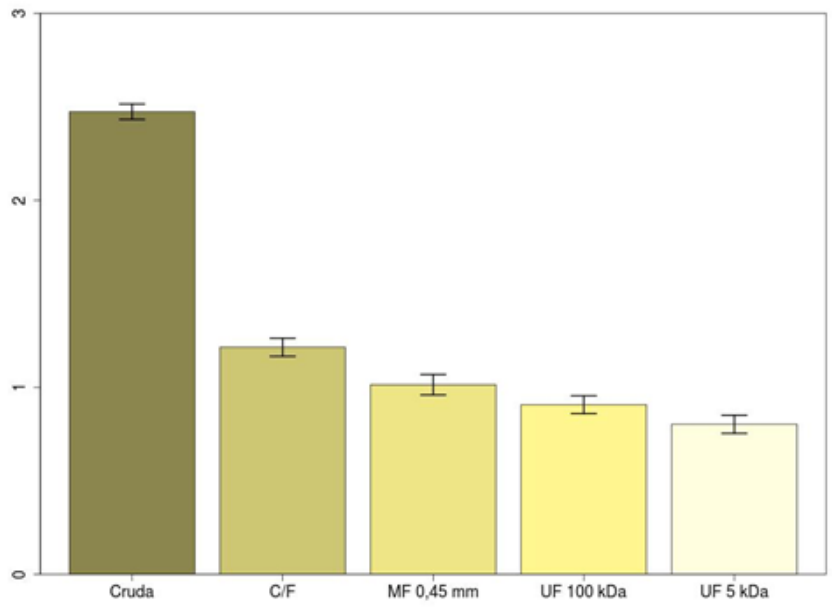
Dentro de las tecnologías de membranas aplicadas, la que generó mayor remoción de color fue la ultrafiltración con 5 kDa, indicando que los compuestos que generan el color café, como las melanoidinas, tienen tamaños moleculares inferiores a 0,45 μm y que con membranas de PES de 5 kDa se alcanzó remoción del 70% de estos componentes. Considerando que la alimentación a la etapa de ultrafiltración ya había sido tratado por coagulación y que la reducción del color en esa operación también fue importante, sería recomendable estudiar la variación del parámetro en la vinaza cruda pero centrifugada para eliminar los sólidos suspendidos.

Figura 3-21. Reducción del color por etapa de tratamiento



Al comparar el color del permeado con el del concentrado obtenidos en la ultrafiltración, el permeado tendría menor poder antioxidante porque las melanoidinas de bajo peso molecular tienen menos capacidad antioxidante que las de mayor peso molecular (Rufián-Henares & Morales 2007). De esta forma sería un efluente apto para tratamiento biológico (Magalhães et al. 2012). Aunque es necesario verificar su biodegradabilidad ya que la conductividad eléctrica y el contenido de minerales crea un medio altamente hipertónico que puede ser adverso para los microorganismos. Finalmente, se hizo la comparación del porcentaje de sólidos totales a lo largo del tratamiento, como se observa en la figura 3-22, la remoción mayoritaria de los sólidos también se presentó en la etapa de coagulación/floculación. En las tecnologías de membranas el cambio es menor porque la materia seca se encuentra soluble y el cambio fue superior con la membrana de 5 kDa, la cual permitió remover coloides y moléculas complejas asociadas a las melanoidinas. El material remanente genera en promedio 0,802% de sólidos totales en la vinaza y estaría compuesto por ácidos orgánicos, azúcares, compuestos aromáticos e incluso estructuras complejas no definidas de menor masa molecular a los 5 kDa.

Figura 3-22. Variación de los sólidos totales por etapa de tratamiento



De esta variación en los parámetros de calidad ambiental de la vinaza se concluye que hay alto consumo de productos químicos en la etapa de coagulación, con un promedio de consumo para tratar un litro de vinaza con DQO del orden de 46000 mg/L y pH de 4,6 se consumen 22 mmoles de hidróxido de sodio, 6 g de PACl con 23% de Al_2O_3 y 80 mg de floculante catiónico. En la operación de coagulación/floculación se obtuvieron 670 mL de vinaza clarificada pero también se produjo una cantidad importante de lodo, 330 mL con 8,5% de materia seca. Una ventaja de este tratamiento es que el tiempo de operación neto fue de 1 hora y se obtiene reducción importante de la carga contaminante en la vinaza, la cual se determina como el producto de la DQO por el volumen como se presenta a continuación en la ecuación 3.3:

$$Carga\ contaminante\ (mg)\ DQO = V\ (L).DQO\ \left(\frac{mg}{L}\right) \qquad (3.3)$$

En la vinaza cruda:

$$Carga\ contaminante\ = 1{,}0\ L.\left(45719\ \frac{mg}{L}\right) = 45719\ mg$$

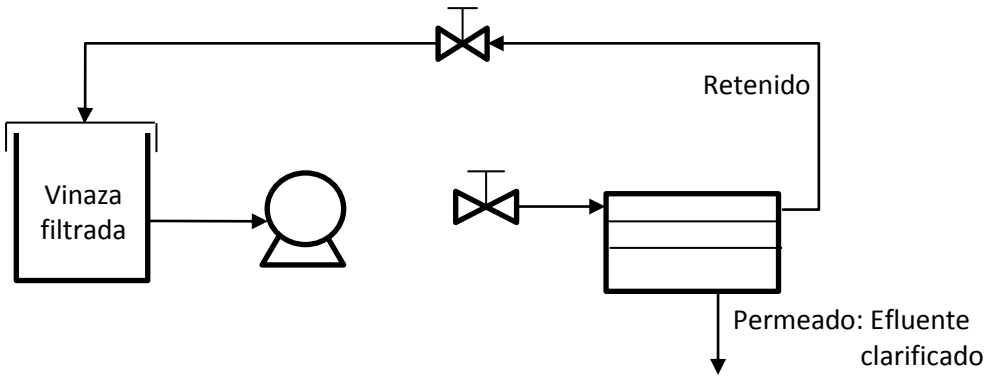
En la vinaza clarificada:

$$Carga\ contaminante\ = 0{,}67\ L.\left(23281\ \frac{mg}{L}\right) = 15598{,}27\ mg$$

Se establece que la carga contaminante remanente en la vinaza equivale al 34,1% de la carga inicial medida como DQO, de manera que la remoción fue del 65,9 %. Es importante anotar que las proporciones de los insumos químicos deben ser validados para cada afluente en particular para establecer la dosificación necesaria de cada uno de ellos que conduce a las remociones mayoritarias de turbiedad, color, entre otros parámetros de interés. La aplicación de la coagulación/floculación amerita una evaluación más integral ya que según a una publicación reciente (Arimi et al. 2014), con los pretratamientos de la vinaza para eliminar la DQO, se elimina carga orgánica que podría ser recuperada posteriormente como biogás en un tratamiento anaeróbico, lo cual podría hacer que el tratamiento previo de las vinazas sea insostenible. Según este autor, sería preferible tratar la vinaza anaeróbicamente primero y luego con otros pasos de tratamiento. Adicionalmente, el pretratamiento biológico de las aguas residuales se puede eliminar una gran cantidad de materia orgánica que es beneficioso para la coagulación, a través del ahorro de la dosis de coagulantes y la mejora de la eficiencia de la coagulación. Estos autores también afirman que la aplicación de la coagulación y la degradación microbiana es una combinación interesante para el tratamiento de aguas residuales de destilerías de melazas pero que debe estudiarse con mayor amplitud.

La siguiente etapa que generó remoción mayoritaria de la carga contaminante de la vinaza clarificada y microfiltrada fue la ultrafiltración con membrana de 5 kDa, a continuación en la figura 3-23 se presentan el esquema de operación con recirculación del retenido en esta membrana a presión transmembranal de 17 psi. En la figura se referencia también el caudal registrado para cada una de las corrientes del proceso.

Figura 3-23. Diagrama de operación de ultrafiltración con PES 5 kDa



Después de un tiempo de operación de 45 minutos se obtuvieron los volúmenes registrados en la tabla 3-10, adicionalmente se resumen los parámetros de DQO, color y la carga contaminante calculada con la ecuación 3.3 para cada una de las corrientes relacionadas en el proceso.

Tabla 3-11. Balance de carga contaminante en la ultrafiltración PES 5 kDa

Parámetro	Vinaza microfiltrada	Permeado	Concentrado
Volumen (mL)	1860*	1360	480
DQO (mg/L)	21486	16601	32226
Color $A_{475\ nm}$	0,870	0,352	2,335
Carga contaminante (mg)	39963,8	22577,4	15468,5

*Las diferencias de cantidad de materia encontradas entre los productos y la alimentación a la ultrafiltración se deben al volumen finalmente acumulado dentro del equipo

De este balance se concluye se observa que el valor de la DQO está asociado al color al incrementarse el valor de los dos parámetros en el concentrado, no obstante, aunque el valor de la DQO del permeado es menor con respecto al valor en el concentrado obtenido, su carga contaminante es superior indicando una mayor concentración de solutos en el permeado. Se concluye que la carga contaminante de la vinaza microfiltrada queda distribuida en las dos corrientes, pero sería necesario identificar compuestos de interés en cada efluente para definir el uso potencial de cada una de ellas. La DQO en el concentrado final se incrementa en un 150% y por el color café oscuro parecería que contiene las melanoidinas de alta masa molecular, mientras que el permeado tendría mayoritariamente los compuestos de bajo peso molecular.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En la caracterización de la vinaza se verificó su alto poder contaminante reflejado en un valor de DQO de 46294 mg/L, pH de 4,6 y contiene una DBO_5 equivalente al 60% del valor de la DQO lo que indica que hay fracción biodegradable pero también hay presencia de material resistente a un tratamiento biológico.

Se estableció que el 64,2 % de los sólidos filtrables de la vinaza utilizada eran volátiles lo cual es un indicador de su contenido de materia orgánica. La presencia de compuestos disueltos es apreciable en el parámetro de la conductividad eléctrica, que registra 9,48 dS/cm.

Bajo las condiciones evaluadas, se obtiene remoción de la demanda química de oxígeno de la vinaza por coagulación/floculación hasta del 45 % con efecto significativo del pH de coagulación respecto a la dosis de coagulante. El incremento en el pH de la vinaza evidenció inicialmente aumento del color, argumentado en las referencias bibliográficas por la repolimerización de las melanoidinas. Esta autoagregación facilitó la coagulación y remoción por sedimentación libre de los flóculos formados.

Bajo las condiciones evaluadas fue aplicable el tratamiento de coagulación y floculación para la reducción de carga contaminante de la vinaza, utilizando policloruro de aluminio en proporción de 6 gL^{-1}, a pH de 8,5 unidades y con 80 mgL^{-1} de floculante catiónico se obtuvo reducción en la turbiedad del 89%, remoción del 67 % del color y no hubo cambio apreciable en la conductividad eléctrica.

Las limitantes evidenciadas en la operación de coagulación/floculación son el alto consumo de productos químicos y la generación de lodo en proporción de 330 ml/litro de vinaza tratada, que retuvo 91,5% de humedad. El efluente obtenido se considera no apto

para riego por los niveles de sodio y con concentración de aluminio que supera los límites admisibles para controlar el riesgo sobre la salud humana.

Con el floculante catiónico se mejoró la sedimentabilidad del lodo, reduciendo el tiempo de sedimentación de 2 horas a 30 minutos, además se redujo la turbiedad del clarificado de 42 a 18 UNT. No obstante, el ensuciamiento de la membrana de microfiltración demostró que la vinaza clarificada contenía sólidos posiblemente asociados a la desestabilización de la materia orgánica.

La tecnología de membranas es aplicable para la reducción de carga contaminante de la vinaza, pero la capacidad de incrustación de los solutos contenidos en este residuo requiere de limpieza química periódica para mantener la integridad de la membrana. En la microfiltración se obtuvieron valores significativos de los coeficientes de bloqueo de poros y de la capa de sólidos efecto de la materia orgánica desestabilizada y asociada con los polímeros formados con el hidrolizado de hidróxido de aluminio.

La importancia de la etapa de microfiltración se asoció a la remoción de los sólidos suspendidos remanentes de la etapa de coagulación/floculación, la remoción en sólidos totales fue del 11% mientras que la remoción en DQO fue del 4% y de color del 1,8%, de manera que los compuestos causantes del color en la vinaza tienen tamaños moleculares menores a 0,45 μm.

El coeficiente de permeabilidad obtenido para la membrana de 100 kDa fue de 3,61 L/hm^2kPa y en la membrana de 5 kDa se estimó en 0,616 L/hm^2kPa, lo que indica que su valor está asociado al tamaño molecular de corte. En las dos membranas, el coeficiente de permeabilidad con vinaza se redujo respecto al obtenido con agua desionizada debido al contenido de solutos, que aunque representan máximo 1 % de sólidos fue significativo en el procesamiento de la vinaza por ultrafiltración.

La aplicación de la ultrafiltración para reducir la carga contaminante de la vinaza estaría asociada a un propósito preestablecido. En operación por concentración con membrana de 5 kDa se obtiene remoción hasta del 35 % del valor de la DQO en el permeado respecto a la vinaza alimentada, así el permeado contiene el 56,5 % de la carga contaminante inicial. Mientras que en el concentrado obtenido se incrementó el valor de la DQO en un 150% respecto a la vinaza original, el cual y según la bibliografía consultada podría ser utilizado como fuente de compuestos antioxidantes.

La remoción de color fue del 76 % con la membrana de 5 kDa lo que comprueba que las sustancias encargadas de dar color a la vinaza sí tienen peso molecular superior a 5 kDa, no obstante, el permeado es aún coloreado contendría melanoidinas y materia orgánica de bajo peso molecular.

La combinación de la coagulación/floculación y tecnología de membranas generó un efluente de la membrana de 5 kDa con DQO de 14862 mg/L cuando se opera en continuo. La DQO del permeado ascendió a 16601 mg/L cuando se operó con recirculación del retenido. La remoción neta del color, que generó un permeado con color de 0,352 plantea que la fracción soluble de bajo peso molecular se concentra en el permeado, con menor proporción de compuestos coloreados, generando así un insumo potencialmente tratable biológicamente, aunque con 9 dS/cm de conductividad eléctrica requiere evaluarse el efecto en la flora microbiana asociada al tratamiento.

4.2 Recomendaciones

Establecer el efecto de interacción de la dosis de coagulante con la dosis de floculante sobre la remoción de materia orgánica, del color y de la turbiedad en la vinaza.

Caracterizar fisicoquímicamente el lodo obtenido en la etapa de sedimentación para establecer su potencial contaminante o posibles aplicaciones en procesos de compostaje.

Analizar la operación de ultrafiltración en función de un compuesto de interés para establecer su grado de distribución entre el permeado y el retenido y direccionar los usos potenciales de las corrientes obtenidas.

Analizar, en función de la composición mineral y posibles alternativas de reducción de sales disueltas de la vinaza, como por ejemplo tecnología con resinas de intercambio iónico o membranas de ósmosis inversa.

Continuar con el estudio de la tecnología de membranas con otra alternativa de remoción de los sólidos suspendidos.

A. Anexo: Referentes de calidad de vertimientos

El artículo 28, modificado por el artículo 1 del Decreto 4728 de 2010, indica que corresponde al Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, hoy Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, fijar los parámetros y los valores límites máximos permisibles que deben cumplir los vertimientos a las aguas superficiales, marinas, a los sistemas de alcantarillados público y al suelo asociado a un acuífero.

A la fecha el proyecto de Ley para definir los límites permisibles para vertimientos por sector industrial establece:

ARTÍCULO 1. Parámetros a monitorear en los vertimientos puntuales de aguas residuales de generadores que desarrollan actividades del Código CIIU:

- Sección D. Industria manufacturera.
  - Clase
    - 1571. Fabricación y refinación de azúcar.
    - 1591. Destilación, rectificación y mezcla de bebidas alcohólicas; producción de alcohol etílico a partir de sustancias fermentadas.

Tabla A-1. Límites permisibles para vertimientos del sector

PARÁMETRO	UNIDADES	VALORES LÍMITES MÁXIMOS	
		CUERPO DE AGUA	ALCANTARILLADO
Generales			
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O_2	600,0	800,0
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)	mg/L O_2	200,0	600,0
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	150,0	400,0
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	2,0	10,0
Material Flotante	mg/L	0,5	-
Grasas y Aceites	mg/L	20,0	50,0
Fenoles	mg/L	0,2	0,2
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	5,0	8,0
Nutrientes			
Fósforo Total (P)	mg/L	5,0	10,0
Compuestos Nitrogenados			
Nitrógeno Total (N)	mg/L	20,0	-
Iones			
Cloruros (Cl^-)	mg/L	250,0	500,0
Sulfatos (SO_4^{2-})	mg/L	250,0	500,0

Adicionalmente se presentan los parámetros, no regulados en Colombia, pero propuestos para el agua para riego por la FAO:

Tabla A-2. Parámetros de calidad para el agua para riego (Lasso, 2011)

Parámetro	Unidad	Parámetro FAO (1985)	
		Riego gravedad	Riego localizado
Conductividad eléctrica (CE)	Mmhos/cm	< 0.7	
Sólidos Suspendidos (SS)	mg/l	< 100	< 50
Sólidos Totales (ST)	mg/l	< 600	
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg/l	< 450	
Sodio (Na)	meq/l	< 3	
Boro (B)	meq/l	< 4	
Hierro (Fe)	meq/l	< 5	< 0.1
Magnesio (Mg)	meq/l	0 - 5	
Manganeso (Mn)	meq/l	< 0.2	
pH		6.5 - 8.4	< 7.0
Fósforo (P)	mg/l	0 - 2	

B. Anexo: Determinación de la DQO

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es el principal parámetro cuando se evalúa un cuerpo de agua (García et al, 2011). El método de reflujo cerrado es aplicable para análisis en los cuales se tiene gran número de muestras ya que requiere poco volumen de muestra así como de reactivos.

MÉTODO DE REFLUJO CERRADO

La determinación de la DQO es una medida de la cantidad de materia orgánica oxidable en una muestra de agua. La materia orgánica es oxidada mediante digestión en medio ácido y el dicromato, como agente oxidante, es reducido desde un estado de oxidación +6 a +3, ambas especies tienen color y absorben en la región visible del espectro. El ión dicromato absorbe en la región de 400 nm en la cual la absorción del ión crómico es mucho menor y el ión crómico se absorbe fuertemente en la región de 600 nm, donde el ión dicromato tiene una absorción cercana a cero.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra se oxidan mediante reflujo cerrado en una solución fuertemente ácida (ácido sulfúrico concentrado) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), en presencia de un catalizador (sulfato de plata) y de sulfato de mercurio utilizado para remover la interferencia de cloruros. Después de la digestión, el ($K_2Cr_2O_7$), no reducido se evalúa espectrofotométricamente ya sea como dicromato remanente o como ión cromo generado. Así la cantidad de dicromato reducida o la cantidad de ión crómico producida es proporcional a la cantidad de materia orgánica presente en la muestra.

Para valores de DQO entre 100 y 900 mg/L se define un intervalo alto de determinación y se cuantifica el aumento de Cr^{+3} en la región de 600 nm, para valores más altos se debe realizar dilución de la muestra. Para muestras con alto contenido de sólidos o con bajos valores de DQO se puede requerir análisis por duplicado para suministrar resultados más confiables.

REACTIVOS

- Solución de digestión: En 500 ml de agua desionizada se adicionan 10,216 g de dicromato de potasio (K_2Cr2O_7) seco durante 2 horas a 103 °C. Adicionar 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Después de enfriar completar a volumen en balón aforado de 1000 ml.
- Solución catalizadora: Agregar 5,5 g de sulfato de plata ($AgSO_4$) grado analítico en cristales a 545 ml de ácido sulfúrico concentrado. Dejar en reposo 2 días hasta disolución completa de la sal.
- Solución patrón de biftalato de potasio ($HOOCC_6H_4COOK$): Disolver 425 mg en agua desionizada y completar volumen en balón aforado de 1000 ml.

MATERIALES

Pipetas graduadas con capacidad de medir volúmenes de 2,5 ml, 3,5 ml y 1,5 ml

Balones aforados de 50 ml

Balones aforados de 1000 ml

Tubos de vidrio de borosilicato, de 16x100 mm marca Hach, con tapa rosca y con empaque de teflón

Celdas de cuarzo de 10 mm

EQUIPOS

Reactor DQO Hach Modelo 45600

Espectrofotómetro Marca Genesys 10 UV (espectronic)

PROCEDIMIENTO

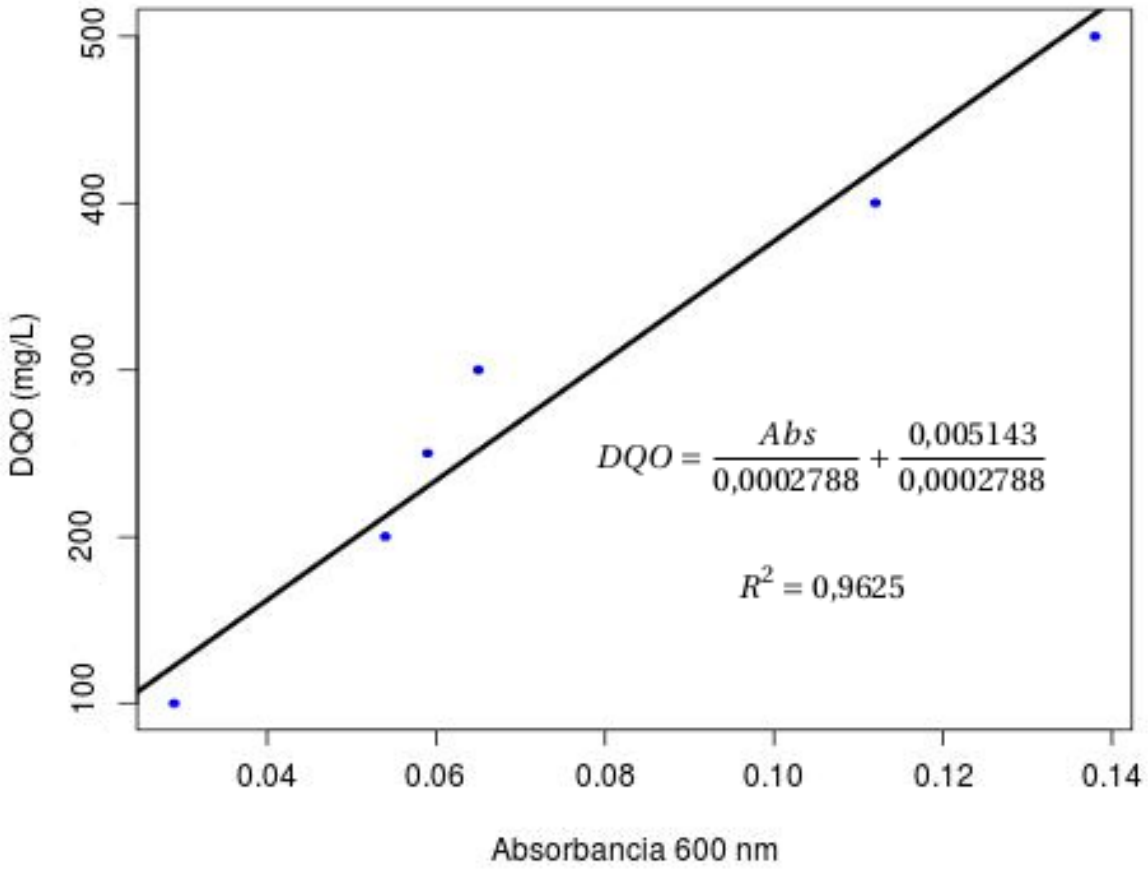
1. Encender el bloque de calentamiento y precalentarlo a 150±2°C
2. Preparar las muestras crudas con factor de dilución de 100 ó 200 según el tipo de muestra.
3. Colocar en cada tubo 2,5 ml de muestra, 1,5 ml de solución de digestión y 3,5 ml de solución catalizadora.

4. Preparar un blanco sustituyendo 2,5 ml de muestra por agua desionizada.
5. Tapar el tubo y agitar lentamente hasta homogenizar su contenido utilizando los elementos de protección personal y con precaución por el calentamiento del contenido del tubo.
6. Esperar que los tubos retornen a temperatura ambiente.
7. Colocar los tubos en el reactor DQO Hach.
8. Iniciar digestión de las muestras a 150±2°C durante 2 horas.
9. Cuando se complete el tiempo de digestión, retirar los tubos del reactor y permitir enfriamiento hasta temperatura ambiente.
10. Hacer la lectura de cada muestra en celda de cuarzo en el Espectrofotómetro a 600 nm tomando como blanco la solución de agua desionizada digerida.
11. Sustituir el valor de la absorbancia en la ecuación de la curva de calibración y calcular el valor de la DQO.
12. Multiplicar el valor obtenido por el factor de dilución utilizado para reportar el valor de la DQO de la muestra.

CURVA DE CALIBRACIÓN

Se preparan 50 ml de solución con cada uno de los siguientes volúmenes de solución patrón de biftalato de potasio.

DQO (mg/L)	50	100	200	250	300	400	500
V patrón (ml)	5	10	20	25	30	40	50
Vagua desionizada (ml)	45	40	30	25	20	10	0


DQO (mg/L)
100
200
300
400
500
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
Absorbancia 600 nm
$DQO = \frac{Abs}{0{,}0002788} + \frac{0{,}005143}{0{,}0002788}$
$R^2 = 0{,}9625$

C. ANEXO: Determinación de la DBO_5

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), se define usualmente como la cantidad de oxígeno que requieren las bacterias durante la estabilización de la materia orgánica susceptible de descomposición, en condiciones aeróbicas. Al decir "susceptible de descomposición", se hace referencia a que la materia orgánica puede servir de alimento a las bacterias y que su oxidación genera energía (Sawyer, 2001). Expresa la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación bioquímica, de los compuestos orgánicos degradables existentes en el líquido residual. Fijando ciertas condiciones de tiempo y temperatura, lo convencional es 5 días y a 20 º C. la DBO es una característica cuantificable del grado de contaminación del agua a partir de su contenido de sustancias biodegradables. Ese contenido se expresa en función de la demanda de oxígeno de los microrganismos participantes en la degradación de la materia orgánica presente. Una medida cuantitativa de la contaminación del agua por materia orgánica (sirve como nutriente y requiere oxígeno para su descomposición) es la determinación de la rapidez con que la materia orgánica nutritiva consume oxígeno por la descomposición bacteriana y se le denomina Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

La DBO es afectada por la temperatura del medio, por las clases de microrganismos presentes, por la cantidad y tipo de elementos nutritivos presentes. Si estos factores son constantes, la velocidad de oxidación de la materia orgánica se puede expresar en términos del tiempo de vida media (tiempo en que descompone la mitad de la cantidad inicial de materia orgánica) del elemento nutritivo. La DBO de una muestra de agua expresa la cantidad de miligramos de oxígeno disuelto por cada litro de agua, que se utiliza conforme se consumen los desechos orgánicos por la acción de las bacterias en el agua. La demanda bioquímica de oxígeno se expresa en partes por millón (ppm) de oxígeno y se determina midiendo el proceso de reducción del oxígeno disuelto en la muestra de agua manteniendo la temperatura a 20 ºC en un periodo de 5 días. Una DBO grande indica que se requiere una gran cantidad de oxígeno para descomponer la materia orgánica contenida en el agua. Es necesario distinguir entre el ensayo del la DBO y otros ensayos que se le realizan a las aguas contaminadas como los ensayos del TOC (Carbón Orgánico Total) y de la DQO (Demanda Química de Oxígeno). Los

resultados de estos ensayos guardan ciertas relaciones entre sí, pero tienen significados diferentes. La DBO5 se mide como mg/lt o ppm de O2 consumidas durante un período de 5 días a 20 °C en la oscuridad. La DBO es la medida por excelencia utilizada por las agencias reguladoras en todo el mundo para medir el impacto de la contaminación causada por las aguas residuales. Como referente se toma que un agua extremadamente contaminada contiene entre 3000 y 15000 mg/L de DBO.

REACTIVOS

Solución tampón de fosfato
Solución de sulfato de magnesio
Solución de cloruro de calcio
Solución de cloruro férrico
Solución acido sulfúrico (0,1 N)
Solución hidróxido de sodio (0,1 N)
Solución de sulfito de sodio
Solución de glucosa-ácido glutámico
Solución de cloruro de amonio

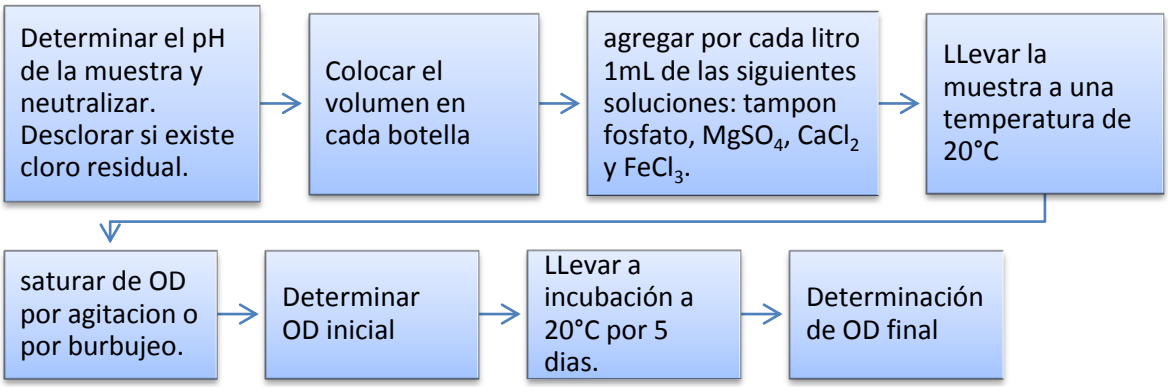
MATERIALES

Botellas de incubación para la DBO, de 300 mL

EQUIPOS

Incubadora de aire o baño de agua, controlada termostáticamente a 20 ± 1ºC

PROCEDIMIENTO



Para cada botella de ensayo que cumpla los 2mg/l de agotamiento mínimo de OD y 1mg/l de OD residual:

$$DBO_5, mg/L = \frac{D_1 - D_2}{P}$$

D_1 OD de la muestra diluida inmediatamente después de la preparación, mg/L

D_2 OD de la muestra diluida después de 5 días de incubación a 20 °C, mg/L

P fracción volumétrica decimal de la muestra usada

Este procedimiento fue tomado de (Carrasco Barbosa & Salazar Niño 2012).

D. ANEXO: Ficha técnica del coagulante

LIPESA COLOMBIA S.A.

LIPESA AC005

POLICLORURO DE ALUMINIO

- Aprobado para ser aplicado en agua potable
- Posee un fuerte poder de coagulación.
- Amplio rango de actuación en el pH (5 a 10) y de temperatura
- No afecta el pH del agua tratada, permitiendo un ahorro sustancial de neutralizante
- Perfectamente compatible con los tratamientos biológicos
- Rápida velocidad de coagulación
- Alto rendimiento en aguas con gran carga contaminante
- Volumen menor de lodos y mayor compactación de los mismos
- Alto poder defosfatante
- Alto rendimiento en eliminación de sólidos en suspensión, DQO y DBO5
- Excelente relación costo rendimiento

Usos Principales

LIPESA AC005 ha sido formulado para ser utilizado en la coagulación de aguas potables, residuales municipales e industriales, permitiendo el reemplazo total o parcial del alumbre y otros coagulantes. Puede emplearse como acondicionador de lodos, mejorando el proceso de deshidratación.

Descripción general

LIPESA AC005 es una solución líquida de policloruro de aluminio con las siguientes características:

Color:	**Incoloro a ámbar**
Olor:	**Inodoro**
Gravedad específica:	**1,30 - 1,36 a 25 °C**
pH al 15 %:	**3,5- 4,5 a 25 °C**
% activo:	**22.5 – 23.5 % Al_2O_3**
Solubilidad:	**100% en agua**

Dosis

La dosis óptima debe ser determinada por pruebas de laboratorio y campo. Las dosis típicas son:

• Clarificación de aguas:	3 - 260 ppm (0,29 -24,8 como Al)
• Tratamiento de lodos	50- 2.000 ppm

En todo caso, el Representante Técnico de LIPESA le asesorará en el establecimiento de la dosis adecuada a su situación particular.

Modo de Empleo y Alimentación

LIPESA AC005 debe alimentarse de una manera continua al proceso, cualquiera que sea su aplicación, en un punto de buena agitación y mezcla, a través de bombas dosificadoras de plástico o cualquier otro material resistente al ácido. El producto es totalmente soluble en agua, por lo tanto su preparación es muy sencilla.

Despacho y almacenamiento
LIPESA AC005 se despacha en tambores plásticos de 270 Kg y a granel. Puede almacenarse por seis (6) meses sin que se altere la calidad del producto.

Manejo y seguridad
LIPESA AC005 no presenta ningún riesgo en el manejo. No es tóxico. Como todo producto químico debe manejarse con cuidado. En caso de contacto con los ojos, lavar y enjuagar con abundante agua por lo menos por 15 minutos. Al contacto con la piel y ropa de trabajo, lavar con abundante agua y jabón por 5 minutos. No lo ingiera, pero si ocurre accidentalmente, inducir al vómito y llamar al medico inmediatamente.

BD 04-05
Rev. 5

E. ANEXO: Ficha técnica de los floculantes utilizados

LIPESA 1564

POLÍMERO CATIÓNICO

- Ideal para la deshidratación mecánica de lodos orgánicos
- Aplicable a una gran variedad de aguas y efluentes industriales
- Trabaja en un rango amplio de pH: 1,0 - 13,0
- Fácilmente soluble en agua
- Excelente relación costo-rendimiento: Trabaja a dosis muy bajas

Usos principales

LIPESA 1684 ha sido especialmente formulado para ser utilizado en la deshidratación mecánica de lodos provenientes de procesos de clarificación y espesamiento de efluentes industriales, especialmente los orgánicos. **LIPESA 1684** tiene también aplicación en la clarificación y espesamiento de aguas industriales y procesos varios.

Descripción General

LIPESA 1684 es un polímero sólido de "muy alto peso molecular", fuertemente catiónico, con las siguientes características:

Color:	**Blanco**
Olor:	**Inodoro**
Densidad:	**0,80 gr./m^3**
Solubilidad:	**0.5% en agua**
Viscosidad:	**1150 cps al 5,0 g/l**
	450 cps al 2,5 g/l
	145 cps al 1,0 g/l

Dosis

La dosis de **LIPESA 1684** varía de acuerdo al tipo de proceso y efluente tratado.
Las dosis típicas son:

- Deshidratación mecánica: 5 – 150 g/m^3
- Espesamiento y clarificación: 0,05 – 30 g/m^3

En todo caso, el representante Técnico LIPESA le asesorará en el establecimiento de la dosis adecuada a su situación particular.

Modo de Empleo y Alimentación

LIPESA 1684 se debe alimentar de manera continua al proceso, en un punto de buena agitación y mezcla, a través de bombas dosificadoras de acero dulce o cualquier otro material. Para obtener el mejor rendimiento del producto, se debe preparar en soluciones hasta un 0,5% de concentración y alimentar luego al 0,1% de concentración como máximo.
El tiempo de preparación de las soluciones de **LIPESA 1684** es de 60 minutos. Se recomienda realizarlo de la siguiente manera:

- Agregarlo lentamente al agua mientras se agita. Esto evita la formación de grumos o apelmazamiento.
- Agitar suavemente durante 10 – 15 minutos.
- Dejar en reposo durante 15 – 20 minutos.
- Y finalmente, agitar por 15 – 20 minutos.

Despacho y Almacenamiento

LIPESA 1684 se despacha en sacos de 25 kg. Se recomienda almacenarlo en un lugar seco y fresco. Mantener los envases cerrados para evitar la hidratación. No almacenar por más de seis meses.

Manejo y Seguridad

LIPESA 1684 no presenta riesgos en su manejo. Como todo producto químico, evite el contacto con piel y ojos. No lo ingiera. En caso de contacto con los ojos, piel y ropa, lavarse con mucha agua. Si se presenta irritación en los ojos, acudir inmediatamente a un médico.

BD-04-07
Rev: 0

"La aplicación o métodos de manejo, almacenamiento, uso y disposición del producto y/o sus envases están fuera de nuestro control, por lo tanto la empresa no asume y desconoce toda responsabilidad por pérdida, daño u otra situación que esté relacionada con el manejo, uso o disposición del producto y sus envases.
La empresa no asume responsabilidad alguna por daños al comprador o a terceras personas causadas por uso anormal del material y/o sus envases, aun siguiendo procedimientos razonables de seguridad.
Los datos suministrados fueron obtenidos de fuentes confiables, sin embargo, no se expresa ni se implica garantía alguna con respecto a la exactitud de estos datos o los resultados que se obtengan por el uso del material."

LIPESA RIF: J-00010339-4

PGM007 REV.: 2 F. REV.: 19-03-09

LIPESA 1538

POLIMERO ANIÓNICO

- Ideal para la deshidratación mecánica de lodos inorgánicos o minerales.
- Aplicable a una gran variedad de aguas y efluentes industriales.
- Trabaja en un rango amplio de pH: 1.0 – 12.0
- Fácilmente emulsionable en agua.
- Excelente relación costo-rendimiento: Trabaja a dosis muy bajas

Usos principales

LIPESA 1538 ha sido especialmente formulado para ser utilizado en la deshidratación mecánica de lodos, provenientes de procesos de clarificación y espesamiento de efluentes industriales, especialmente los minerales. LIPESA 1538 tiene también aplicación en la clarificación y espesamiento de aguas industriales y muchos otros procesos como el papelero y azucarero.

Descripción General

LIPESA 1538 es un polímero sólido de "muy alto peso molecular", fuertemente aniónico, con las siguientes características:

Forma:	**Sólido**
Color:	**Blanco**
Olor:	**Inodoro**
Densidad:	**800 Kg/m^3 aprox.**
Solubilidad:	**1.0% en agua.**
Viscosidad:	**2000 cPs aprox. a 5.0g/l**
	1000 cPs aprox. a 2.5 g/l
	300 cPs aprox. a 1.0g/l

Dosis

Las dosis de LIPESA 1538 varía de acuerdo al tipo de proceso y efluente tratado. Las dosis típicas son:

- Deshidratación mecánica: 10 - 150 g/m^3
- Espesamiento y clarificación: 0.05 – 30 g/m^3

En todo caso, el Representante Técnico LIPESA le asesorará en el establecimiento de la dosis adecuada a su situación particular.

Modo de empleo y alimentación

LIPESA 1538 se debe alimentar de manera continua al proceso, en un punto de buena agitación y mezcla, utilizando bombas de dosificación de acero dulce o cualquier otro material. Para obtener el mejor rendimiento del producto, se debe preparar en soluciones hasta un 0.5% de concentración y alimentar luego al 0.1% de concentración como máximo.

El tiempo de preparación de las soluciones de LIPESA 1538 es de 40 minutos. Se recomienda realizarlo de la siguiente manera:

- Agregarlo lentamente al agua mientras se agita. Esto evita la formación de grumos o apelmazamiento.
- Agitar suavemente durante 10 – 15 minutos
- Dejar en reposo durante 5 -10 minutos.
- Y finalmente, agitar por 15 – 20 minutos

Despacho y almacenamiento
LIPESA 1538 se despacha en bolsas de 25 Kg y 750Kg. Se recomienda almacenarlo en un lugar seco y fresco. Mantener los envases cerrados para evitar la hidratación. No almacenar por más de doce meses en planta.

Manejo y Seguridad
LIPESA 1538 no presenta riesgos en su manejo. Como todo producto químico, evite el contacto con piel y ojos. No lo ingiera. En caso de contacto con los ojos, piel y ropa, lavarse con mucho agua. Si se presenta irritación en los ojos, acudir inmediatamente a un medico.

RM – 08/07
Rev. 0

F. ANEXO: Resultados de remoción DQO en coagulación

En los ensayos de coagulación, previo a la toma de muestra para evaluar la DQO, se evaluó cada condición experimental por el método de observación directa utilizando el índice de Willcomb descrito en la tabla F.1.

TABLA F-1. Descripción del Índice de Willcomb.

Calificación	Descripción
0	Flóculo coloidal. Ningún signo de aglutinación.
2	Visible. Flóculo muy pequeño, casi imperceptible para un observador no entrenado.
4	Disperso. Flóculo bien formado pero uniformemente distribuido. (Sedimenta muy lentamente o no sedimenta.)
6	Claro. Flóculo de tamaño relativamente grande pero que precipita con lentitud.
8	Bueno. Flóculo que se deposita fácil pero no completamente.
10	Excelente. Flóculo que se deposita completamente, dejando el agua cristalina.

Fuente: Vargas L., Criterios para la selección de los procesos y de los parámetros óptimos de las unidades. Disponible en línea en:

http://cdam.minam.gob.pe:8080/bitstream/123456789/109/13/CDAM0000012-12.pdf, citado junio 12 de 2013.

A continuación se detalla la remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) obtenida en la evaluación del efecto del pH y de la dosis de coagulante policloruro de aluminio (PaCl)

Ensayos a pH de 4,6 ensayo 1 ensayo 2

	$A_{600\ nm}$	$A_{600\ nm}$	FD	DQO1	Remoción DQO1 (%)	DQO2	Remoción DQO2 (%)
Cruda	0,072	0,073	200	43454		44112	
PaCl 4000	0,053	0,056	200	43118	1,6%	45185	-1,5%
PaCl 5000	0,052	0,053	200	42429	3,1%	43118	3,1%
PaCl 6000	0,050	0,051	200	41051	6,3%	41740	6,2%
PaCl 7000	0,049	0,049	200	40362	7,9%	40362	9,3%
PaCl 8000	0,051	0,050	200	41740	4,7%	41051	7,7%
PaCl 9000	0,050	0,051	200	41051	6,3%	41740	6,2%
PaCl 10000	0,051	0,052	200	41740	4,7%	42429	4,6%

Ensayos a pH de 5,5 ensayo 1 ensayo 2

	$A_{600\ nm}$	$A_{600\ nm}$	FD	DQO1	Remoción DQO1 (%)	DQO2	Remoción DQO2 (%)
PaCl 4000	0,054	0,055	200	43807		44496	
PaCl 5000	0,051	0,053	200	41740	4,7%	43118	3,1%
PaCl 6000	0,050	0,049	200	41051	6,3%	40362	9,3%
PaCl 7000	0,048	0,048	200	39673	9,4%	39673	10,8%
PaCl 8000	0,046	0,047	200	38294	12,6%	38984	12,4%
PaCl 9000	0,045	0,046	200	37605	14,2%	38294	13,9%
PaCl 10000	0,045	0,047	200	37605	14,2%	38984	12,4%

Ensayos a pH de 7,0 ensayo 1 ensayo 2

	$A_{600\ nm}$	$A_{600\ nm}$	FD	DQO1	Remoción	DQO2	Remoción
PaCl 4000	0,047	0,048	200	38984	11,0%	39673	10,8%
PaCl 5000	0,035	0,037	200	30715	29,9%	32093	27,9%
PaCl 6000	0,033	0,034	200	29337	33,0%	30026	32,5%
PaCl 7000	0,031	0,029	200	27959	36,2%	26581	40,3%
PaCl 8000	0,034	0,038	200	30026	31,5%	32782	26,3%
PaCl 9000	0,036	0,039	200	31404	28,3%	33471	24,8%
PaCl 10000	0,042	0,043	200	35538	18,9%	36227	18,6%

Ensayos a pH de 8,5 ensayo 1 ensayo 2

	$A_{600\ nm}$	$A_{600\ nm}$	FD	DQO1	Remoción DQO1 (%)	DQO2	Remoción DQO2 (%)
PaCl 4000	0,059	0,049	200	47252	2,8%	40362	12,0%
PaCl 5000	0,043	0,033	200	36227	25,5%	29337	36,0%
PaCl 6000	0,028	0,025	200	25892	46,8%	23825	48,1%
PaCl 7000	0,033	0,031	200	29337	39,7%	27959	39,1%
PaCl 8000	0,035	0,033	200	30715	36,8%	29337	36,0%
PaCl 9000	0,037	0,035	200	32093	34,0%	30715	33,0%
PaCl 10000	0,040	0,042	200	34160	29,8%	35538	22,5%

Ensayos a pH 10,0 ensayo 1 ensayo 2

	$A_{600\ nm}$	$A_{600\ nm}$	FD	DQO1	Remoción DQO1 (%)	DQO2	Remoción DQO2 (%)
PaCl 4000	0,049	0,051	200	40362	19,3%	41740	11,7%
PaCl 5000	0,042	0,044	200	35538	28,9%	36916	21,9%
PaCl 6000	0,033	0,031	200	29337	41,3%	27959	40,8%
PaCl 7000	0,039	0,041	200	33471	33,1%	34849	26,2%
PaCl 8000	0,039	0,037	200	33471	33,1%	32093	32,1%
PaCl 9000	0,041	0,043	200	34849	30,3%	36227	23,3%
PaCl 10000	0,043	0,045	200	36227	27,6%	37605	20,4%

G. ANEXO: Resultados en la microfiltración

Tabla G-1. Datos de microfiltración con membrana de 0,45 μm

Experimento 1

Tiempo (min) (min)	Presión (psi)	Vaforo (ml)	t aforo (s)	V final (ml)	J (L/m2.s)	Vf (m3)
1	36	13,5	9,17	180	0,84855273	0,00018
2	33	6,5	9,65	240	0,38824015	0,00024
4	32	5	12,91	250	0,22323288	0,00025
5	30	5,5	16,36	300	0,19377324	0,0003
7	29	4	15,42	320	0,14951681	0,00032
11	28	5,5	28,17	320	0,11253568	0,00032
13	25	6,5	34,61	340	0,10824957	0,00034
15	24	6	49,82	350	0,06941637	0,00035
17	23	5	48,81	370	0,05904398	0,00037
19	22	4,5	54,14	380	0,04790807	0,00038
22	21	4,5	60,34	380	0,04298546	0,00038

Experimento 2

Tiempo f	Presión	Vaforo (ml)	t aforo (s)	V final (ml)	J (L/m2.s)	Vf (m3)
1,4	32	9	4,45	250	1,16572712	0,00025
2,0	30	9,5	9,05	325	0,60504744	0,000325
2,8	29	11,3	19,82	350	0,32861637	0,00035
4,0	27	5,5	14,64	380	0,21653894	0,00038
5,0	26	7,5	26,83	400	0,16112206	0,0004
6,6	24	7	33,89	420	0,11905315	0,00042
12,7	20	6,5	49,18	470	0,0761797	0,00047
15,8	18	6,5	60,02	485	0,06242115	0,000485
21,0	17	5	54,41	500	0,05296704	0,0005
23,5	16	5	61,46	510	0,04689125	0,00051
25,2	16	5	62	530	0,04648285	0,00053

Experimento 3

Tiempo f	Presión	Vaforo (ml)	t aforo (s)	V final (ml)	J (L/m2.s)	Vf (m3)
1	36	13,5	9,17	180	0,84855273	0,00018
2	33	6,5	9,65	240	0,38824015	0,00024
4	32	5	12,91	250	0,22323288	0,00025
5	30	5,5	16,36	300	0,19377324	0,0003
7	29	4	15,42	320	0,14951681	0,00032
11	28	5,5	28,17	320	0,11253568	0,00032
13	25	6,5	34,61	340	0,10824957	0,00034
15	24	6	49,82	350	0,06941637	0,00035
17	23	5	48,81	370	0,05904398	0,00037
19	22	4,5	54,14	380	0,04790807	0,00038
22	21	4,5	60,34	380	0,04298546	0,00038

Experimento 4

Tiempo f	presión	Vf (ml)	t aforo (s)	V final	J (L/m2.s)	
0,33	38	13	4,61	190	1,62538718	0,00019
1,07	34	14,5	9,79	210	0,85368905	0,00021
1,73	32	12,2	12,73	250	0,55239003	0,00025
2,73	29	8,5	13,85	300	0,3537395	0,0003
3,87	26	5,5	15,61	315	0,20308329	0,000315
5,30	24	6	25,18	325	0,13734407	0,000325
7,05	22	5	25,49	350	0,11306146	0,00035
9,75	18	5,5	39,93	375	0,07939219	0,000375
12,37	16	6	49,29	400	0,07016279	0,0004
14,83	14	6	59,32	400	0,05829946	0,0004

Con los presentados anteriormente, se elabora la gráfica según la correlación de la ecuación (1.3) para estimar el coeficiente de formación de torta, Kc, como la pendiente del ajuste obtenido. Observando la tendencia, se obtiene variación entre los experimentos realizados, de manera que se hace una prueba de hipótesis, con el paquete estadístico de código abierto R, entre los ajustes que presentaron mayor variabilidad para comparar que la pendiente obtenida entre 2 experimentos independientes no difieren, se prueba la siguiente hipótesis nula:

H_0: $\beta 1 = \beta 2$ en donde βj representa la pendiente obtenida para el experimento j
La hipótesis alterna es: H_0: $\beta 1 \neq \beta 2$

Sí se rechaza la hipótesis alterna, se obtendría que la pendiente de los 4 experimentos es estadísticamente la misma y se obtiene un estimado para el parámetro. La estadística de prueba fue:

$$t = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{s_{b_1}^2 + s_{b_2}^2}} = T(n_1 - n_2 - 4)$$

Si se rechaza la hipótesis alterna, entonces:

$\beta 1 - \beta 2 \sim N(0, s_{b1-b2})$

donde: $s_{b1-b2} = \sqrt{s_{b_1}^2 + s_{b_2}^2}$

Si las dos varianzas del error son iguales, en cuanto a la prueba de las diferencias en los medias, se puede unificar las estimaciones de las varianzas del error.

Tabla G-2. Analisis estadístico de los datos para cálculo de Kc

Experimento	Grados de libertad	Parámetro	Estimado	Error estándar	T	Valor p	Código de significancia	R2
1	7	intercepto	-3,2678	0,90848	-3,597	0,008775	**	0,8436
		pendiente	0,18471	0,03006	6,146	0,000469	***	
2	9	intercepto	-3,78871	0,395365	-9,583	5,10E-006	***	0,9634
		pendiente	0,142123	0,009229	15,399	8,98E-008	***	
3	7	intercepto	-1,57917	0,76317	-2,069	7,73E-002	.	0,7819
		pendiente	0,10424	0,02081	5,009	0,00155	**	
4	8	intercepto	-2,16073	0,33905	-6,373	0,000215	***	0,9392
		pendiente	0,11798	0,01061	11,117	3,83E-006	***	

Códigos de significancia: 0 '***', 0.001 '**', 0.01 '*', 0.05 '.', 0.1 ' ', 1

Área de la membrana 0,0017349 m^2

VMP pendiente	0,14545585
VMP intercepto	-2,66178385

Resumen comparación de la pendiente

	E1 – E3	E2 –E4
t calculado	2,201407	-1,716842
Grados de libertad	10	13
Valor p	0,0523	1,716842
t crítico	2,228139	2,160369
α	0,05	0,05

Considerando que valor p obtenido es mayor que la probabilidad establecida en esta prueba (α = 0,05), se rechaza la hipótesis alterna ya que no hay evidencia estadística para afirmar que valores de las pendientes obtenidas en las réplicas son diferentes.

Tabla H-3. Remoción en DQO en la microfiltración

Muestra	Abs 600 nm	FD	DQO (mg/L)	% remoción DQO
IN MF E2	0,052	100	21214,3	
OUT MF E2	0,051	100	20525,3	3,25%
IN MF E1	0,060	100	23970,4	
OUT MF E1	0,056	100	22592,4	5,75%
IN MF E3	0,062	100	24659,4	
OUT MF E3	0,059	100	23625,9	4,19%
IN MF E4	0,058	100	23281,4	
OUT MF E4	0,055	100	22247,8	4,44%

H. ANEXO: Cálculo de la permeabilidad del agua en ultrafiltración

Tabla H-1. Datos para permeabilidad del agua en la membrana de 100 kDa

ΔPTM (kPa)	Vp (mL)	tp (s)	T (°C)	Qp (ml(min)	Jw (L/h.m^2)
64,45	52	8,27	23	377,27	22,64
64,45	51	8,2	23	373,17	22,39
79,89	53	6,83	23,5	465,59	27,94
112,70	34	2,85	24	715,79	42,95
115,46	61,5	5,62	24	656,58	39,40
115,46	75	6,63	24	678,73	40,72
136,13	340	26,98	24	756,12	45,37
136,13	330	25,55	24	774,95	46,50
64,45	44	7,81	19	338,03	20,28
64,45	35	6,23	19	337,08	20,22
79,89	27,5	3,84	19	429,69	25,78
112,70	47	4,3	19	655,81	39,35
115,46	34	3,22	19	633,54	38,01
55,14	52	17,61	18	177,17	10,63
72,38	76	13,42	18,5	339,79	20,39
109,25	90	10,24	20	527,34	31,64
134,41	82	8,1	20	607,41	36,44
65,48	41	6,94	18	354,47	21,27
79,27	41	5,26	18,5	467,68	28,06
113,73	35	3,5	18,5	600,00	36,00
134,41	47	3,81	19	740,16	44,41
55,14	42	10,14	19	248,52	14,91
72,38	42	6,28	20	401,27	24,08
110,29	43	4,31	20	598,61	35,92

110,29	47	4,7	20	600,00	36,00
110,29	46,5	4,57	20	610,50	36,63
130,96	52	4,28	21	728,97	43,74
130,96	48	4,1	21	702,44	42,15
130,96	43	3,45	21	747,83	44,87

Tabla H-2. Datos para permeabilidad del agua en la membrana de 5 kDa

∆PTM (kPa)	Vp (mL)	tp (s)	T (°C)	Qp	J (L/h.m^2)
62,04	14	14,72	19	57,07	39,44
62,04	14	14,72	19	57,07	39,44
62,04	14	14,72	19	57,07	39,44
75,82	18	15,81	19	68,31	47,22
75,82	18	15,64	19	69,05	47,73
75,82	18	15,64	19	69,05	47,73
113,73	21	11,56	19	109,00	75,34
113,73	24	14,14	19	101,84	70,39
113,73	24	14,14	19	101,84	70,39
134,41	27	12,4	20	130,65	88,19
134,41	20	9,29	20	129,17	87,19
134,41	20	9,29	20	129,17	87,19
62,04	19	23,64	16	48,22	35,96
62,04	18	20,46	16	52,79	39,37
62,04	18	20,46	17	52,79	38,39
75,82	18	16,8	17	64,29	46,75
75,82	18	20,27	17	53,28	38,75
75,82	21	20,27	17	62,16	45,20
113,73	25	16,39	17	91,52	66,55
113,73	20	12,53	17	95,77	69,64
113,73	20	12,53	17	95,77	69,64
134,41	39	20,83	18	112,34	79,60
134,41	31	16,8	18	110,71	78,45
134,41	31	16,8	18	110,71	78,45
96,50	38	23,45	20	96,00	57,60
86,16	22	17,42	20	75,00	45,00
89,61	18	12,57	20	84,00	50,40
96,50	26	19,23	20	81,00	48,60

En el análisis estadístico se obtiene:

Membrana	Grados de libertad	Estimado	Error estándar	t	Valor p	Código de significancia	R2
PES 5 kDa	27	6,16E-001	6,27E-003	98,29	2,00E-016	***	0,9972
PES 100 kDa	66	3,61E+000	4,00E-002	90,43	2,00E-016	***	0,992

Códigos de significancia: 0 '***', 0.001 '**', 0.01 '*', 0.05 '.', 0.1 ' ', 1

μ_w a 25 °C 0,00089 Pas

Membrana	Lp (L/hPam2)	Lp (m3/sm2Pa)		Rm (M-1)
PES 5 kDa	6,16E-001	1,71E-010		6,56E+012
PES 100 kDa	3,61E+000	1,00E-009		1,12E+012

I. ANEXO: Cálculo de las resistencias de ultrafiltración

Jw, que define la permeabilidad del agua desionizada se calcula como el flujo medido en el experimento multiplicado por F, el cual es un factor adimensional de corrección de temperatura definido en el manual de operación del equipo.

MEMBRANA PES 100 kDa

Tabla I-1. Cálculo de la resistencia por bloqueo de poros

ΔPTM (psi)	Qp (ml(min)	J (L/hm2)	ΔPTM /(μ.J_4)
16	17,18518519	171,8518519	2,30339E+12
16	16,71125098	167,1125098	2,36871E+12
16	17,35475896	173,5475896	2,28088E+12
19,5	17,07277187	170,7277187	2,82573E+12
19,5	18,73226112	187,3226112	2,5754E+12
19,5	18,99386503	189,9386503	2,53993E+12
19,5	19,39183319	193,9183319	2,48781E+12
19,5	19,36134454	193,6134454	2,49172E+12
16	14,2275449	142,275449	2,94674E+12
16	15,6711004	156,711004	2,6753E+12
16	17,0963365	170,963365	2,45227E+12
16	17,4607703	174,607703	2,40109E+12
16	15,0537634	150,537634	2,78501E+12

Tabla I-2. Cálculo de la resistencia de la capa gel

J3 (m3/s.m2)	ΔPTM (psi)	Qp (L/h)	ΔPTM /(μ.J3)
1,7379E-05	23,5	6,256335988	7,13E+12
1,4552E-05	19	5,238649593	6,88E+12
1,4073E-05	15	5,06645817	5,62E+12
1,2215E-05	11	4,397238449	4,75E+12
1,2346E-05	14	4,444444444	5,98E+12
1,301E-05	18	4,68371467	7,29E+12
1,4119E-05	22	5,082872928	8,21E+12
1,676E-05	19,5	6,033519553	6,13E+12
1,6925E-05	15,5	6,093088858	4,83E+12
1,4942E-05	10,5	5,37908135	3,70E+12
1,3041E-05	8	4,694724363	3,23E+12
1,1002E-05	5,5	3,960625362	2,63E+12
1,4826E-05	8,5	5,337423313	3,02E+12
1,7059E-05	11,5	6,141176471	3,55E+12
1,7024E-05	16	6,128625473	4,95E+12
1,5115E-05	15	5,441527446	5,23E+12
1,4993E-05	19	5,397301349	6,68E+12
1,4558E-05	22	5,240761478	7,96E+12
1,3528E-05	16	4,87012987	6,23E+12
8,3415E-06	6	3,002944063	3,79E+12
1,9493E-05	24,2	7,01754386	6,54E+12
1,7185E-05	26	6,18671621	7,97E+12
1,6799E-05	23	6,047596827	7,22E+12
1,6284E-05	21	5,862068966	6,80E+12
1,5671E-05	19	5,641527914	6,39E+12
1,5437E-05	16	5,557163531	5,46E+12
1,4684E-05	14	5,286343612	5,02E+12
1,3855E-05	13	4,987629886	4,94E+12
1,4458E-05	8,5	5,204819277	3,10E+12
1,6941E-05	10,5	6,09874153	3,27E+12
1,8987E-05	13,5	6,835443038	3,75E+12
2,4534E-05	15	8,83218842	3,22E+12
2,1887E-05	13	7,879377432	3,13E+12
2,0029E-05	11	7,210300429	2,89E+12
1,6547E-05	8	5,95706619	2,55E+12
1,331E-05	6	4,79148181	2,38E+12
8,1107E-06	3	2,919847328	1,95E+12

Tabla I-3. Resistencia por bloqueo de poros membrana PES 5 kDa

ΔPTM (Pa)	Qp (ml(min)	J4 ($m^3/s.m^2$)
62035,7143	48,22	9,99027E-06
62035,7143	52,79	1,09355E-05
62035,7143	52,79	1,06628E-05
75821,4286	64,29	1,29857E-05
75821,4286	53,28	1,07627E-05
75821,4286	62,16	1,25565E-05
113732,143	91,52	1,84869E-05
113732,143	95,77	1,93456E-05
113732,143	95,77	1,93456E-05
134410,714	112,34	2,21119E-05
134410,714	110,71	2,17923E-05
134410,714	110,71	2,17923E-05

Tabla I-4. Datos para resistencia de la capa gel membrana PES 5 kDa

Vp (mL)	Tp (s)	ΔPTM (kPa)	J_3 ($m^3/s.m^2$)
21,5	23,55	144750	9,12951E-06
15	19,38	113732,143	7,73994E-06
15	21,96	99946,4286	6,8306E-06
12	20,21	86160,7143	5,93765E-06
21	26,95	99946,4286	7,79221E-06
10	71,24	29294,6429	1,40371E-06
12	48,82	39633,9286	2,45801E-06
13	23,05	58589,2857	5,63991E-06
14	24,62	74098,2143	5,68643E-06
14	20,68	86160,7143	6,76983E-06
15	16,64	134410,714	9,01442E-06
16	21,46	118901,786	7,45573E-06
14	20,83	99946,4286	6,72108E-06
15	26,16	80991,0714	5,73394E-06
12	28,32	67205,3571	4,23729E-06
15	50,51	56866,0714	2,96971E-06
13	22,92	74098,2143	5,6719E-06
13	18,08	93053,5714	7,19027E-06
15	21,19	108562,5	7,07881E-06
14	13,61	134410,714	1,02866E-05
17	16,18	167151,786	1,05068E-05

Bibliografía

Arimi, M.M. et al., 2014. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 87, pp.34–43. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830513003995 [Accessed June 12, 2014].

Azbar, N., Keskin, T. & Catalkaya, E.C., 2008. Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), pp.379–383. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X07002768 [Accessed June 25, 2014].

Carrasco Barbosa, J.F. & Salazar Niño, F.A., 2012. *Guía de laboratorio de calidad del agua*, BOGOTÁ d.c.

Chandra, R., Bharagava, R.N. & Rai, V., 2008. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*, 99, pp.4648–4660.

Christofoletti, C.A. et al., 2013. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste management (New York, N.Y.)*, 33(12), pp.2752–61. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24084103 [Accessed June 3, 2014].

Conil, P., 2012. Bioetanol de caña : el desafío ambiental de las vinazas . Caso de estudio : Tucumán (Argentina).

Davila, J. a., Machuca, F. & Marrianga, N., 2011. Treatment of vinasses by electrocoagulation–electroflotation using the Taguchi method. *Electrochimica Acta*, 56(22), pp.7433–7436. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611010267 [Accessed June 5, 2014].

Decloux, M. et al., 2002. Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments. *Desalination*, 146, pp.393–398.

Díaz, M., Madejón, E. & López, F., 2002. Composting of vinasse and cotton gin waste by using two different systems. *Resources, conservation …*, 34, pp.235–248. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344901001094 [Accessed June 25, 2014].

Dong, M. et al., 2012. Effect of calcium on floc properties and membrane foulings in coagulation–ultrafiltration process by polyaluminum chloride (PACl) of different OH/Al3+ values. *Desalination*, 294, pp.30–35. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001191641200149X [Accessed June 20, 2014].

Duan, J. & Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, pp.475–502. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868602000672.

Dwyer, J., Griffiths, P. & Lant, P., 2009. Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: alum coagulation of melanoidin. *Water research*, 43(2), pp.553–61. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19059622 [Accessed June 25, 2014].

Espinoza-Escalante, F.M. et al., 2009. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), pp.14–20. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953408000949 [Accessed May 31, 2014].

Fan, L. et al., 2008. Low-pressure membrane filtration of secondary effluent in water reuse: Pre-treatment for fouling reduction. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), pp.135–142. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808002627 [Accessed June 9, 2014].

Fan, L., Nguyen, T. & Roddick, F. a, 2011. Characterisation of the impact of coagulation and anaerobic bio-treatment on the removal of chromophores from molasses wastewater. *Water research*, 45(13), pp.3933–40. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21641627 [Accessed May 25, 2014].

Fiksdal, L. & Leiknes, T., 2006. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), pp.364–371. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805009130 [Accessed June 12, 2014].

García, Á. & Rojas, C., 2006. *Posibilidades de Uso de la Vinaza en la Agricultura de Acuerdo con su Modo de Acción en los Suelos*,

Harrison, R. et al., 2003. *Bioseparations Science and Engineering*, New York: Oxford University Press.

Inanc, B., Ciner, F. & Ozturk, I., 1999. Colour removal from fermentation industry effluents. In *Water Science and Technology*. pp. 331–338.

Isaza Jiménez, L.V., Rodríguez Rivera, D.C. & Machuca-Martinez, F., 2011. Estudio exploratorio en el tratamiento de vinazas mediante fotocatálisis solar homogénea en un reactor de película descendente. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 9(2), pp.48–54.

Kabsch-Korbutowicz, M., 2005a. Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal. *Desalination*, 174(1), pp.13–22. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916405000238 [Accessed June 25, 2014].

Kabsch-Korbutowicz, M., 2005b. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination*, 185(1-3), pp.327–333. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916405006351 [Accessed June 25, 2014].

Kim, H.-C., Hong, J.-H. & Lee, S., 2006. Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: A comparison of different initial mixing conditions. *Journal of Membrane Science*, 283(1-2), pp.266–272. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880600425X [Accessed June 25, 2014].

Lasso, J. & Ramírez, J.L., 2011. Perspectivas generales del efecto del reúso de aguas residuales para riego en cultivos para la producción de biocombustibles en Colombia. *El hombre y la máquina*, 36, pp.95–105.

Lee, B.-B. et al., 2009. Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), pp.101–107. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709005014 [Accessed June 25, 2014].

Leiknes, T., 2009. The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 21(1), pp.8–12. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074209600036 [Accessed June 25, 2014].

Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y. & Liu, H., 2009. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride. *Chemical Engineering Journal*, 152(1), pp.88–94. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709002228 [Accessed May 25, 2014].

Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., et al., 2009. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Separation and Purification Technology*, 68(3), pp.382–389. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586609002585 [Accessed June 25, 2014].

Magalhães, N.C. et al., 2012. Treatment of Vinasse Employing Ultrafiltration Combined with Aerobic Bioreactor with Membrane and Post–treatment with Nanofiltration Allowing it to Reuse. *Procedia Engineering*, 44, pp.1923–1924. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187770581204026X [Accessed June 25, 2014].

Metcalf & Eddy, 2003. *Wastewater engineering treatment and reuse* 4th ed. McGraw-Hill, ed.,

Minhalma, M. & Pinho, M. de, 2001. Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 23, pp.479–488. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600001696 [Accessed June 25, 2014].

Moure Varela, A. et al., 2010. ES2345748A2 PATENTE RECUPERACION ANTIOXIDANTES VINAZAS.pdf. , p.9.

Mutlu, S.. et al., 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research*, 36(3), pp.609–616. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135401002524.

Nitayavardhana, S. & Khanal, S.K., 2010. Innovative biorefinery concept for sugar-based ethanol industries: production of protein-rich fungal biomass on vinasse as an aquaculture feed ingredient. *Bioresource technology*, 101(23), pp.9078–85. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20688513 [Accessed June 25, 2014].

Parnaudeau, V. et al., 2008. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresource technology*, 99(6), pp.1553–62. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17582760 [Accessed June 5, 2014].

Rebolo López, S., 2007. *Estudio de la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con D.O.: Ribeiro, Valdeorras y Ribeira Sacra*. UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA.

Renault, F. et al., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), pp.1337–1348. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305708007222 [Accessed May 23, 2014].

Robles-González, V. et al., 2012. Treatment of mezcal vinasses: a review. *Journal of biotechnology*, 157(4), pp.524–46. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21939697 [Accessed May 28, 2014].

Rufián-Henares, J. a. & Morales, F.J., 2007. Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. *Food Research International*, 40(8), pp.995–1002. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996907000828 [Accessed May 25, 2014].

Ryan, D. et al., 2008. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. *Separation and Purification Technology*, 58(3), pp.347–352. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586607002377 [Accessed June 25, 2014].

Salgado, J.M. et al., 2010. Characterization of vinasses from five certified brands of origin (CBO) and use as economic nutrient for the xylitol production by Debaryomyces hansenii. *Bioresource technology*, 101(7), pp.2379–88. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20005093 [Accessed June 3, 2014].

Song, Z., Williams, C.. & Edyvean, R.G.., 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164(3), pp.249–259. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916404001936.

Tejeda, A., Montesinos, R. & Guzmán, R., 1995. *Bioseparaciones*, México.

Vecino, X. et al., 2012. Optimization of batch operating conditions for the decolourization of vinasses using surface response methodology. *Microchemical Journal*, 102, pp.83–90. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X11002359 [Accessed June 25, 2014].

Wang, H.-Y., Qian, H. & Yao, W.-R., 2011. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128(3), pp.573–584. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814611004572 [Accessed June 11, 2014].

Wang, J. & Wang, X., 2006. Ultrafiltration with in-line coagulation for the removal of natural humic acid and membrane fouling mechanism. *Journal of environmental sciences (China)*, 18(5), pp.880–4. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17278741.

Xu, W. et al., 2011. Influence of floc size and structure on membrane fouling in coagulation-ultrafiltration hybrid process--the role of Al13 species. *Journal of hazardous materials*, 193, pp.249–56. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21820802 [Accessed June 25, 2014].

Yang, J., Xing, M. & Zhou, X., 2008. Degradation of Recalcitrant Organics from Winery Wastewater by Fenton's Reaction. *Environmental Engineering Science*, 25, pp.1229–1234.

Zayas, T. et al., 2007. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*, 57(2), pp.270–276. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586607001815 [Accessed June 25, 2014].