

Eliminación de sal inorgánica residual producida en la fermentación farmacéutica por nanofiltración y ósmosis inversa: experimento y modelo matemático

Jesús Mora Molina ¹
Gyula Vatai ²
Ericka Bekassy-Molnar ³

El problema del agua residual con altos contenidos de sal es una importante preocupación de las autoridades medioambientalistas.

Palabras clave

Agua residual, ósmosis inversa, nanofiltración, membranas, retención de sal, presión osmótica y modelo matemático.

Resumen

El problema del agua residual con altos contenidos de sal es una importante preocupación de las autoridades medioambientalistas. Los métodos de tratamientos de aguas residuales existentes, tanto municipales como industriales, son incapaces de retener eficientemente los compuestos inorgánicos. En este

trabajo se presentan nuevos resultados con membranas de ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF) preparadas por las compañías Filmtec y Millipore. Los objetivos principales de esta investigación fueron estos:

1. Encontrar un sistema con alta eficiencia para separar la sal del agua residual generada en el proceso fermentativo farmacéutico y obtener una concentración según lo establecido por la legislación ambiental (concentración de sal: 2500 mg/l, y concentración de los sólidos totales: 1200 mgO₂/l); además, que esta pudiera ser descargada ya fuera

1. Instituto Tecnológico de Costa Rica, Sede Central Cartago, Escuela de Química. Apartado Postal 159-7050 Cartago-Costa Rica, C. A. Tel.: (506)-550-2739. Correo electrónico: jmora@itcr.ac.cr; jesusmm@costarricense.cr.
2. Corvinus University of Budapest, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering H-1118 Menesi street. 44. Budapest, Hungary, Tel: +36-1-372-62-32. Correo electrónico: gvatai@uni-corvinus.hu.
3. Corvinus University of Budapest, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering H-1118 Menesi street. 44. Budapest, Hungary, Tel: +36-1-372-62-32. Correo electrónico: erika.bekassy@uni-corvinus.hu.

a la planta de tratamiento biológico o directamente al medio ambiente.

2. Determinar la retención de sal demanda química de oxígeno y el flujo del filtrado con sistemas de NF y OI.

Asimismo, con base en los datos experimentales, poder describir soluciones similares a las basadas en el modelo de ósmosis a aguas residuales. La temperatura experimental, la presión y el flujo de recirculación fueron mantenidos constantes, en la NF 30°C, 30 bar y 200 l/h, en la OI 30-40°C, 40-50 bar y 300 l/h. En los experimentos de la NF y la OI el factor de concentración fue de $C_{ff} = V_{aguaori} (m^3) / V_{retenido} (m^3) = 2,67$. Se midieron y se calcularon el flujo del filtrado, la conductividad eléctrica del filtrado, la demanda química de oxígeno y los sólidos totales. En el sistema de OI se obtuvieron los siguientes resultados: contenido de sólidos totales en el agua original 2,06%, en el filtrado, 0,048%; demanda química de oxígeno en el agua original 8750 mg O₂/l, en el filtrado 289 mgO₂/l. Los resultados demostraron claramente que las membranas de NF investigadas no fueron lo suficientemente eficientes en la retención de sal del agua residual estudiada; no obstante, la membrana de OI exhibió una muy buena retención (promedio de 97,4%) y eliminó eficientemente los componentes orgánicos. La concentración del filtrado del agua residual fue adecuada según lo establece la legislación ambiental, ya que el valor de la concentración de sal en el filtrado (192 mg/l) y la demanda química de oxígeno (289 mgO₂/l) fueron más bajos que los valores requeridos.

Introducción

El agua residual producida en la fermentación farmacéutica contiene altas concentraciones de sustancias orgánicas e inorgánicas. Estas aguas no pueden ser descargadas directamente en ningún medio

receptor sin antes haber sido tratadas para prevenir impactos negativos en el medio ambiente. Para remover las sustancias dañinas de estas aguas es necesario el uso de equipos y tecnologías tanto tradicionales como modernas.

Dependiendo de la tecnología y de los componentes por separar, se aplican diferentes tipos de operaciones y métodos tales como *métodos físicos* (flotación, extracción, adsorción, microfiltración, evaporación, ósmosis inversa, etc.) y *métodos químicos* (neutralización, emulsión-descomposición, oxidación-reducción, precipitación y floculación, etc.). La ósmosis inversa pertenece a la tecnología de membrana, la cual juega un rol importante no solo en la desalinización del agua natural, sino también en el tratamiento de agua residual, ya que puede remover sales y macromoléculas [1-2].

Actualmente la legislación ambiental Húngara establece una multa por contaminación de aguas para proteger el recurso hídrico. El propósito de esta multa es que las empresas tengan que tratar las aguas residuales antes de ser evacuadas para evitar daños ecológicos. Las multas son impuestas de acuerdo con la concentración de sólidos totales y materiales venenosos contenidos en el agua residual por arriba del límite determinado por la ley ambiental (Gaceta húngara 7/2002 [III.1.]).

Los límites de concentración de las aguas residuales establecidos por las autoridades competentes húngaras son estos: aguas con contenido de sal solo pueden ser descargadas al medio receptor si están por debajo de 2500 mg/l, y si el valor de la demanda química de oxígeno esta por debajo de 1200 mg O₂/l (Gaceta húngara 203/2001[X. 26.]).

Se requiere el diseño de un modelo matemático basado en el sistema de membranas para la separación de los diferentes componentes contaminantes o la optimización de sistemas ya existentes.

Actualmente la legislación ambiental Húngara establece una multa por contaminación de aguas para proteger el recurso hídrico.

La ventaja de un modelo adecuado sería la disminución de los costos de experimentación antes de implementar un sistema de tratamiento de aguas residuales [3-5].

El propósito de esta investigación fue determinar la retención de sal, demanda química de oxígeno y el flujo del filtrado utilizando sistemas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Asimismo, con base en los datos experimentales, poder describir soluciones similares a las basadas en el modelo de ósmosis a aguas residuales. La NF y OI pueden reducir la cantidad de sal de aguas residuales producidas en la fermentación farmacéutica y hacen posible el reuso de agua en la planta de producción o pueden ser descargas directamente al medio ambiente. La efectividad de NF y OI para remover estos materiales del agua

en forma eficiente ha sido reconocida por varios investigadores [6-8].

En este trabajo se presentan los resultados de experimentos realizados con NF y OI usando membranas preparadas por la compañía Millipore y Filmtec. El objetivo primordial de esta investigación fue encontrar, mediante experimentos, un método combinado y adecuado para el tratamiento de agua residual industrial, el cual puede retener la sal del agua residual farmacéutica con una alta eficiencia. La concentración del agua tratada debe ser la adecuada según la legislación ambiental (concentración de sal: 2500 mg/l y concentración de los sólidos totales: 1200 mgO₂/l); además, que esta pueda ser descargada ya sea a la planta de tratamiento biológico para un tratamiento posterior o directamente al medio ambiente.

El propósito de esta investigación fue determinar la retención de sal, demanda química de oxígeno y el flujo del filtrado utilizando sistemas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

Símbolos

a, b, k	Constantes	-
c	Concentración	-
C _{ff}	Factor de concentración, $C_{ff} = V_{\text{aguaori}}/V_{\text{concentrado}}$	[m ³ /m ³]
DQO	Demanda química de oxígeno	[mg O ₂ /L]
c _R	Concentración del concentrado	[m/m %]
c _P	Concentración del filtrado	[m/m %]
ΔP _{TM}	Presión de la trasmembrana	[Pa o bar]
H-R	Modelo combinado de Van t'Hoff y Rautenbach	-
J	Flujo del agua residual a través de la membrana	[m/s o L/m ² h]
J _w	Flujo del agua limpia a través de la membrana	[m/s o L/m ² h]
n,m	Exponentes	-
NF	Nanofiltración	-
R	Constante de los gases	[J/mol·K]
R %	Retención de la membrana $R = (1 - c_P/c_R) \cdot 100$	[%]
R _M	Resistencia de la membrana	[Pa·s/m]
OI	Ósmosis inversa	-
T	Temperatura	[K o °C]
ST	Sólidos totales	[m/m %]

Letras griegas

α	Constante de disociación, α = 1	-
v	Numero de disociación, en caso del NaCl v = 2	-
π	Presión osmótica	[Pa o bar]

Teoría

Modelo de la presión osmótica

Cuando dos soluciones de diferentes concentraciones (o un solvente puro y una solución) son separados por una membrana semipermeable, la presión osmótica aumenta, donde la membrana es permeable para el solvente, pero impermeable para el soluto [9].

$$J = \frac{1}{R_M \cdot \eta_{vz}} \cdot (\Delta p_{TM} - \Delta \pi) \dots\dots\dots(1)$$

La diferencia de presión osmótica depende de la diferencia de la concentración bilateral de la membrana. Teóricamente solo el solvente puede pasar a través de los poros de la membrana de OI; por lo tanto, se puede despreciar la concentración del filtrado.

La diferencia de presión osmótica se puede modelar con muy buena aproximación con la temperatura y prácticamente con la composición del concentrado. La relación lineal de la ley de Van't Hoff [9] (la cual puede ser modificada con base en la ecuación anterior) es considerada verdadera solo para la concentración inicial en un proceso.

$$\Delta \pi = (c_R - c_P) \cdot R \cdot T \approx c_R \cdot R \cdot T \dots\dots(2)$$

La composición del concentrado vs. diferencia de la presión osmótica en el proceso completo puede describirse muy bien con la función exponencial [10-11].

$$\Delta \pi = a \cdot c_R^n \dots\dots\dots(3)$$

Efecto de la temperatura

Combinando los dos modelos anteriores (2) y (3), la influencia del concentrado (C_R) y de la temperatura (T) se puede describirse basándose en la 3ª ecuación y la ley de Van't Hoff de la siguiente manera:

$$\Delta \pi = a' \cdot c_R^n \cdot T \dots\dots\dots(5)$$

donde $a = a' \cdot T$

Materiales y métodos

El agua residual industrial investigada provenía de la planta de fermentación farmacéutica de Chemitechnik S. A., Hungría. Se usó un aparato de nanofiltración de laboratorio con membrana espiral enrollada con una superficie de 0,3 m²; las membranas utilizadas fueron RA75, RA55 y NP45, preparadas por la compañía Millipore. Se empleó un equipo de laboratorio de OI y la membrana SW30HR preparada por Filmtec, membrana de lámina plana con una superficie de 720 cm² (figura 1).

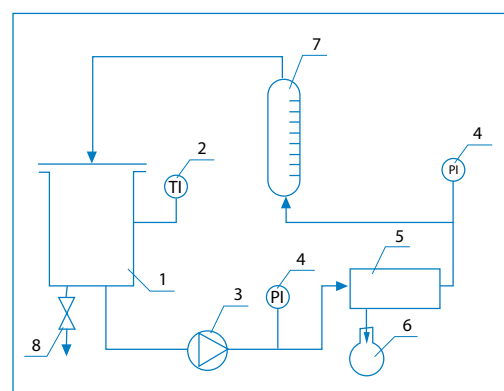


Figura 1. Diagrama del sistema de ósmosis inversa: (1) recipiente, (2) termómetro, (3) bomba, (4) manómetro, (5) módulo de la membrana, (6) filtrado, (7) rotómetro, (8) válvula.

La temperatura experimental, la presión y el flujo de recirculación fueron mantenidos constantes, en la NF 30°C, 30 bar y 200 l/h, en la OI 30-40°C, 40-50 bar y 300 l/h. En los experimentos de la NF y la OI el factor de concentración fue de $C_{ff} = V_{aguaori} (m^3) / V_{concentrado} (m^3) = 2,67$. Se midieron y se calcularon el flujo del filtrado, la conductividad eléctrica del filtrado, la demanda química de oxígeno y los sólidos totales.

Se recogió una muestra de cada uno de los concentrados y de los filtrados para determinar la conductividad eléctrica, el contenido de sólidos totales, el contenido

El agua residual industrial investigada provenía de la planta de fermentación farmacéutica de Chemitechnik S. A.

de iones de cloro y la demanda química de oxígeno. La conductividad eléctrica del filtrado se determinó con el aparato OK-102/1; el contenido de sólidos totales en un horno de secado; el contenido de iones de cloro y demanda química de oxígeno fueron determinados en el laboratorio analítico e instrumental de la Universidad Corvinus de Budapest. Se determinó la concentración promedio del agua residual original, la concentración promedio de los filtrados, promedio de la concentración de los concentrados obtenidos en la OI con el aparato “plasma de acoplamiento inductivo” (ICP) del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Corvinus de Budapest.

Resultados y discusión

Comparación de los resultados de OI y NF

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos de la desalinización del agua

residual a través de la membrana de OI. Se puede observar que la membrana de OI retuvo muy bien la sal del agua residual. El mejor resultado fue obtenido a 60 bares y a 30°C. La figura 3 muestra los resultados de la retención de sal en membranas de NF y la membrana de OI. Se puede notar que la retención de sal del agua residual fue más baja en las membranas de NF en comparación con la membrana OI. Los datos calculados de la retención de sal de la membrana OI fueron similares a los datos suministrados por el fabricante, pero los de las membranas NF fueron muy diferentes del de los datos del fabricante. En la figura 4 se pudo notar el flujo del agua residual en la membrana de OI vs. la temperatura. El flujo más alto fue a 60 bar y 50 °C. La figura 5 y 6 muestran los sólidos totales y la DQO del filtrado vs. la presión en la membrana de OI. El valor más bajo de sólidos totales y de DQO se obtuvo a 60 bar y 30°C.

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos de la desalinización del agua residual a través de la membrana de OI.

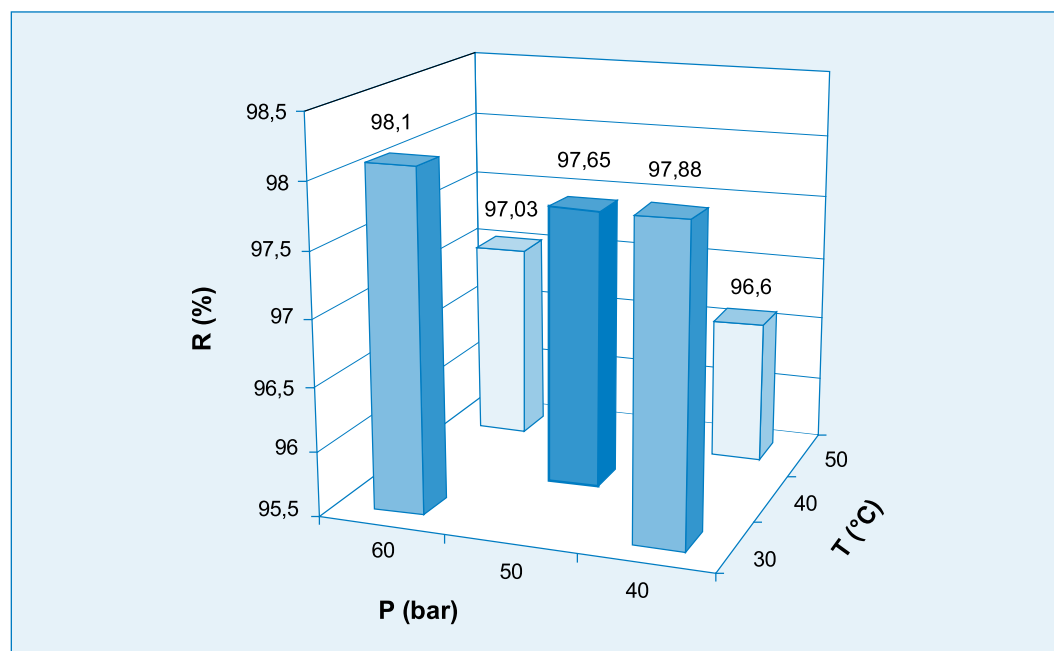


Figura 2. Retención de sal del agua residual vs. presión y temperatura en membrana de ósmosis inversa.

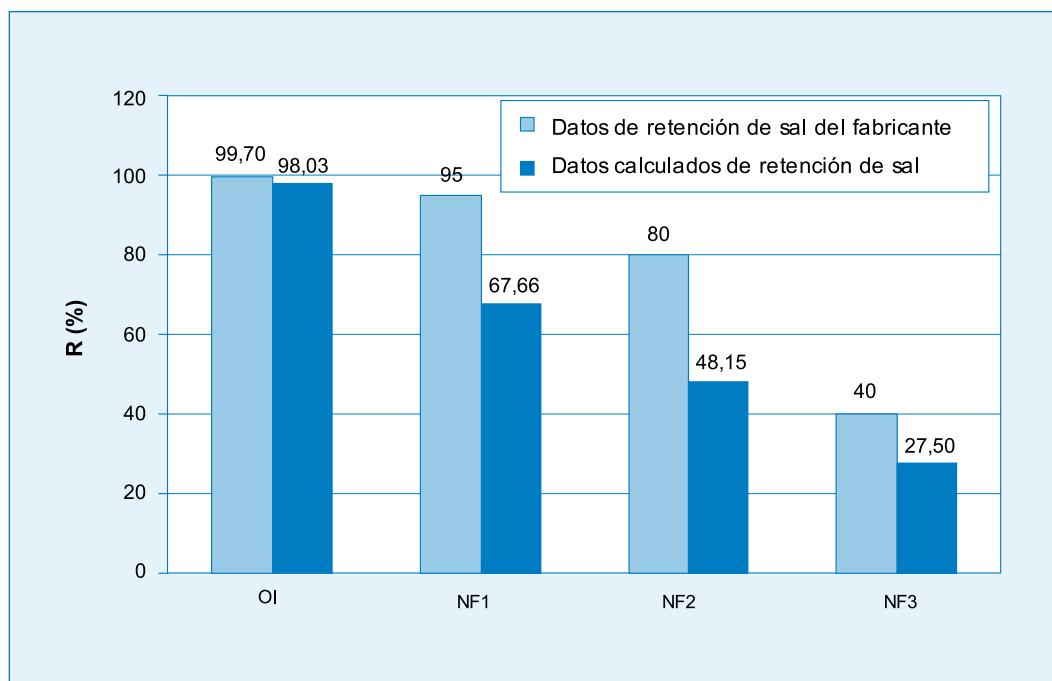


Figura 3. Comparación de retención de sal del agua residual en membranas Nanofiltración y ósmosis inversa.

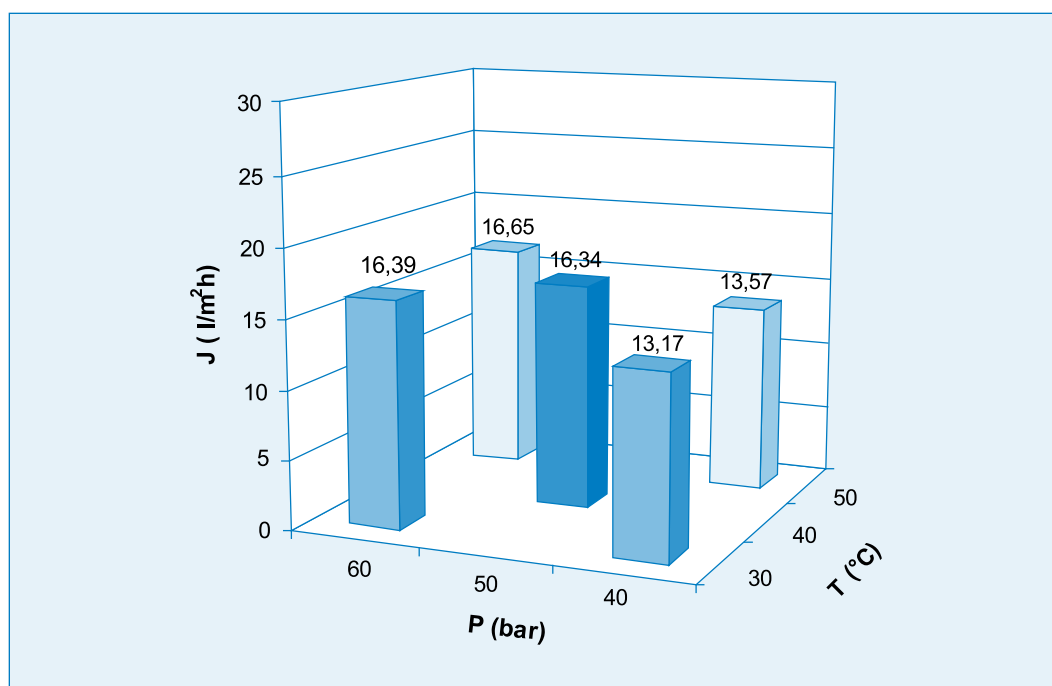


Figura 4. Flujo del filtrado vs. presión y temperatura en la membrana de ósmosis inversa.

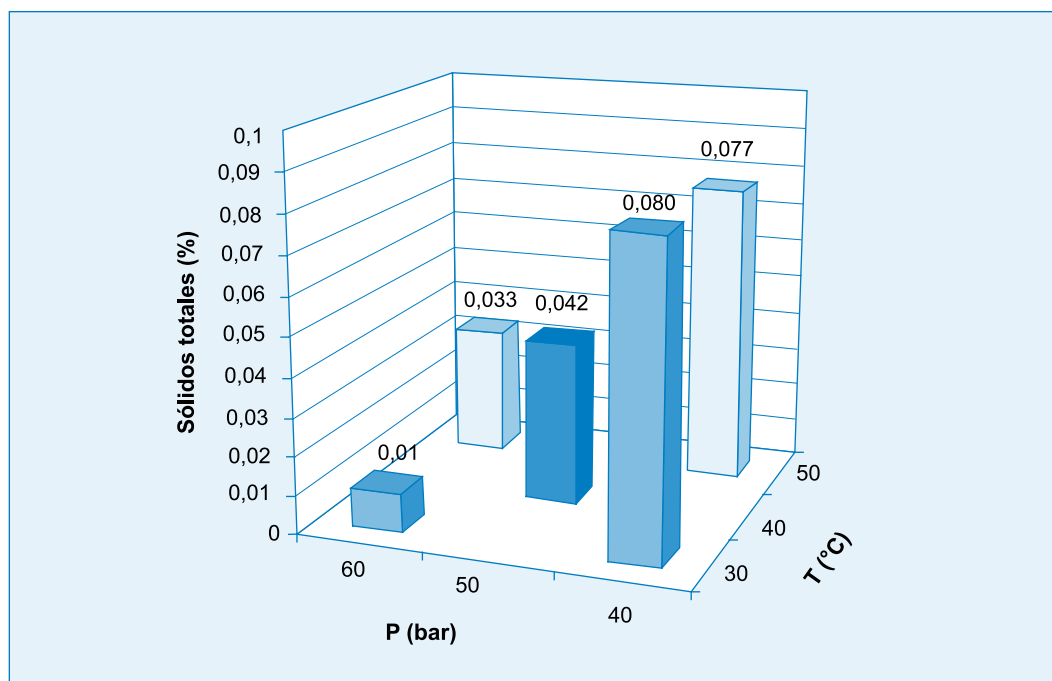


Figura 5. Contenido de sólidos totales del filtrado vs. presión y temperatura en la membrana de ósmosis inversa.

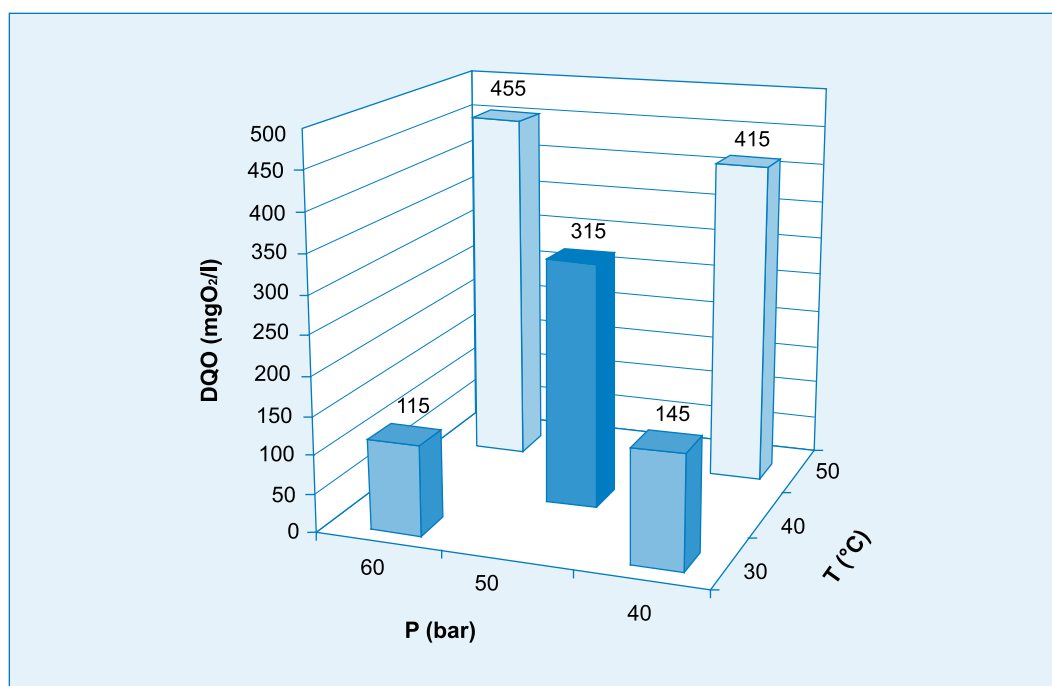


Figura 6. Demanda química de oxígeno del filtrado vs. presión y temperatura en la membrana de ósmosis inversa.

En el cuadro 1 se puede apreciar cómo el contenido de los iones metálicos del filtrado en la OI es mucho más bajo en comparación con los del agua original. También se

puede observar que la membrana de OI retuvo tanto los iones polivalentes (Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Sr, Zn) como los monovalentes (B, Cu, K, Na).

Cuadro 1

Concentración de los iones metálicos de la ósmosis inversa

Elemento	Experimento de OI, factor concentración: $C_{ff} = 2,67$		
	Agua residual ($\mu\text{g/ml}$)	Filtrado ($\mu\text{g/ml}$)	Concentrado ($\mu\text{g/ml}$)
Al	5,0	0,09	4,0
B	0,4	0,09	0,37
Ca	75	1,3	250
Cu	< 0,1	< 0,1	0,75
Fe	8,0	0,08	26
K	365	12,8	1207
Mg	180	1,3	562
Mn	0,6	< 0,01	0,5
Na	4815	124	14890
P	95	< 0,1	332
Sr	0,3	< 0,005	0,85
Zn	2,0	0,09	2,0

En el cuadro 1 se puede apreciar cómo el contenido de los iones metálicos del filtrado en la OI es mucho más bajo en comparación con los del agua original.

Cuadro 2

Presiones osmóticas calculadas con base a la 1^{ra} ecuación

Resultados de los modelos

Resultados del primer modelo

$$(\Delta\pi = a \cdot c_r \cdot T)$$

Las presiones osmóticas fueron calculadas con base en la 1^{ra} ecuación, temperatura en grados Kelvin (cuadro 2).

Con base en los valores de los flujos calculados con el primer modelo, se puede deducir que estos no se ajustan a los flujos experimentales (figura 7).

P = 60 bar, T = 50 °C	P = 50 bar, T = 40 °C	P = 40 bar, T = 30 °C
$\Delta\pi$ [bar]	$\Delta\pi$ [bar]	$\Delta\pi$ [bar]
43,37	31,41	22,80
44,84	31,95	23,70
46,63	35,12	24,80
48,89	36,67	26,21
51,93	40,20	28,11

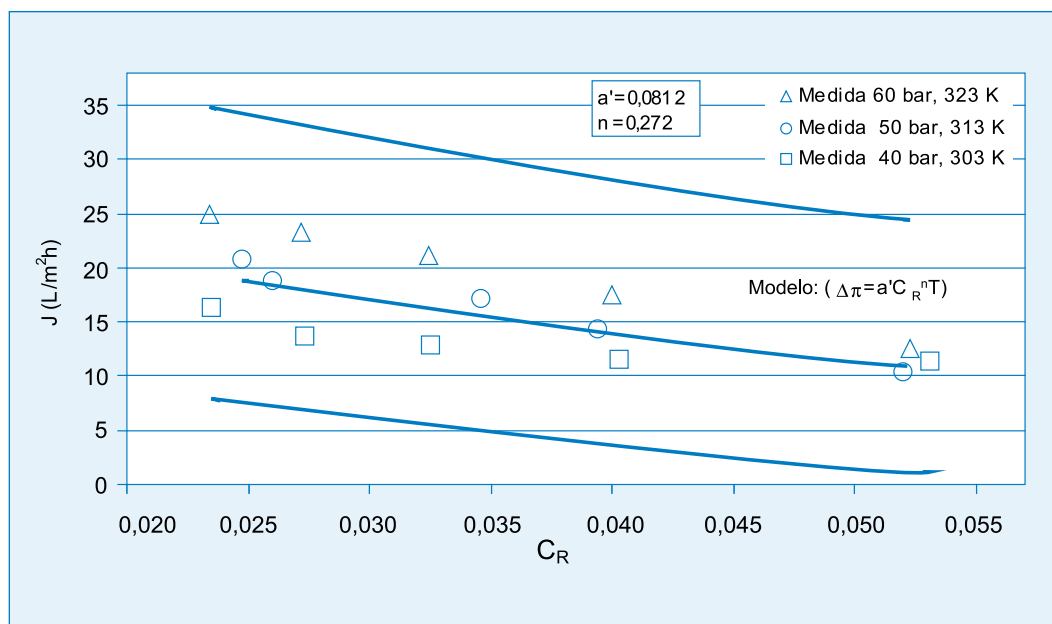


Figura 7. Comparación de los flujos calculados en el primer modelo con los flujos experimentales.

Resultados del segundo modelo ($\Delta\pi = k C_R^n \cdot T^m$)

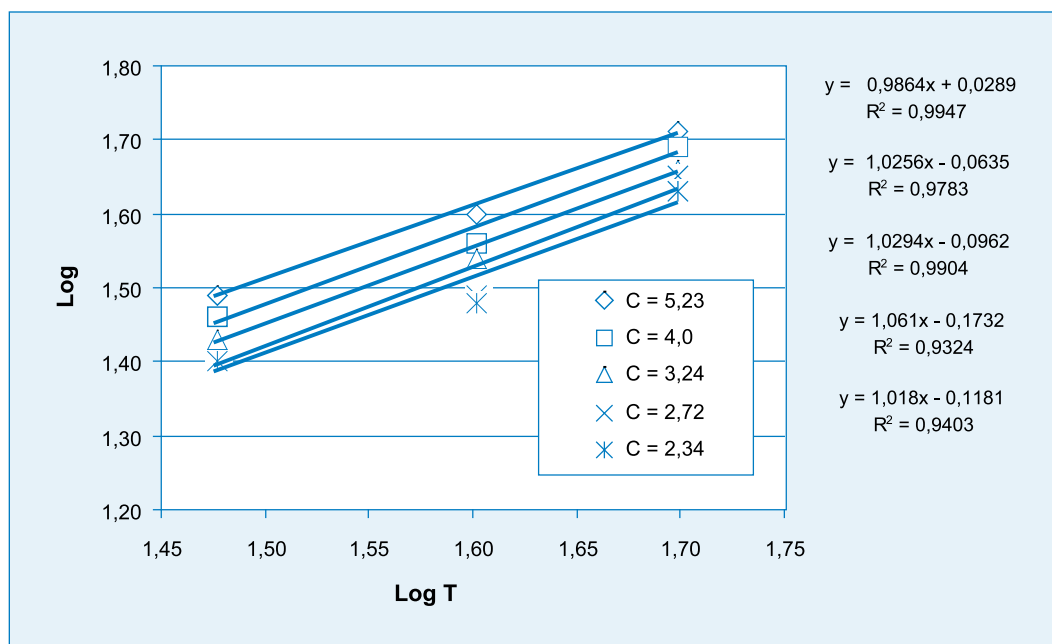


Figura 8. Determinación de los parámetros de la presión osmótica (modelo nuevo) "m" vs. temperatura.

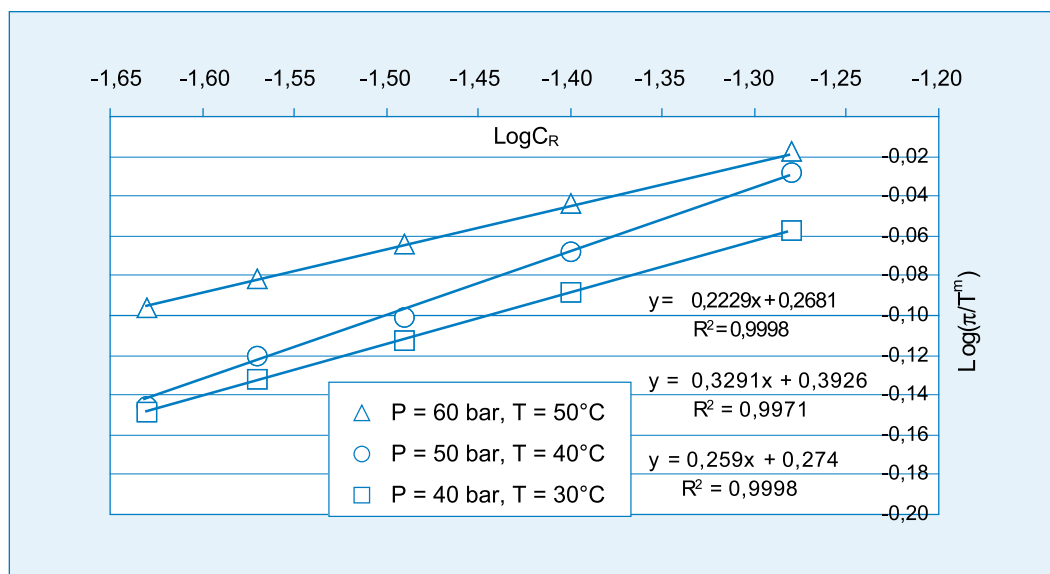


Figura 9. Determinación de los parámetros de la presión osmótica (modelo nuevo) “k” vs. temperatura.

Cuadro 3

Valores calculados de la presión osmótica con el segundo modelo: $\Delta\pi = k C_R^n \cdot T^m$

P = 60 bar, T = 50 °C	P = 50 bar, T = 40 °C	P = 40 bar, T = 30 °C
$\Delta\pi$ [bar]	$\Delta\pi$ [bar]	$\Delta\pi$ [bar]
39,62	32,02	23,53
41,28	32,48	24,52
43,31	35,12	25,72
45,88	36,39	27,25
49,38	39,27	29,30

Cuadro 4

Valores calculados y medidos de los flujos con el segundo modelo: ($\Delta\pi = k C_R^n \cdot T^m$)

P = 60 bar, T = 50 °C		P = 50 bar, T = 40 °C		P = 40 bar, T = 30 °C	
Medido J (L/m²h)	Calculado J (L/m²h)	Medido J (L/m²h)	Calculado J (L/m²h)	Medido J (L/m²h)	Calculado J (L/m²h)
24,95	26,39	20,76	19,44	16,30	14,60
23,30	24,24	18,79	18,94	13,73	13,73
21,15	21,61	17,15	16,09	12,82	12,66
17,46	18,28	14,31	14,71	11,58	11,31
12,62	13,75	10,42	11,60	11,42	9,49

Los resultados de este trabajo demuestran claramente que las tres membranas de NF no fueron lo suficientemente eficientes en la retención de sal del agua residual farmacéutica, mientras que la OI exhibió una muy buena retención (un valor promedio del 97,4%) y eliminó eficientemente los componentes orgánicos.

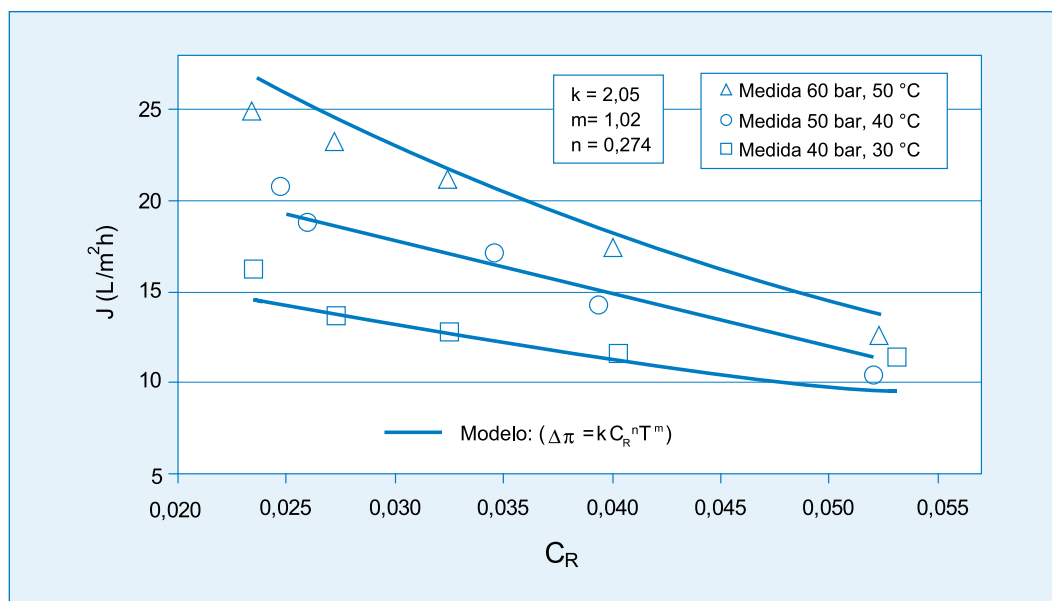


Figura 10. Comparación de los flujos calculados del modelo nuevo con los flujos medidos vs. sólidos totales del agua residual.

En la figura 10 se comparan los flujos calculados (en el “modelo nuevo”) con los flujos experimentales. Se puede observar que los datos de los flujos calculados se ajustan muy bien con los datos de los flujos experimentales.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo demuestran claramente que las tres membranas de NF no fueron lo suficientemente eficientes en la retención de sal del agua residual farmacéutica, mientras que la OI exhibió una muy buena retención (un valor promedio del 97,4%) y eliminó eficientemente los componentes orgánicos. Los resultados indican que la OI es adecuada para resolver el problema propuesto en la investigación. La membrana de OI tipo SW30HR ha demostrado ser adecuada para limpiar el agua residual farmacéutica porque tiene una alta retención de sal y se obtuvieron concentraciones de sólidos totales y demanda química de oxígeno bajas. La concentración del filtrado del agua

residual fue adecuada según lo establece la legislación ambiental, ya que el valor de la concentración de sal en el filtrado (192 mg/l) y la demanda química de oxígeno (289 mgO₂/l) fueron más bajos que los valores requeridos. El agua residual después del tratamiento puede ser reciclada en el mismo proceso o puede ser descargada en el medio natural; por lo tanto, el proceso fermentativo farmacéutico reduce los niveles de contaminación para el medio ambiente. El modelo desarrollado describe muy bien los resultados experimentales; sin embargo, el primer modelo (usando la temperatura en grados Kelvin) no fue adecuado, pero el segundo modelo (usando grados Celsius) los datos calculados de los flujos se ajustaron muy bien a los datos experimentales. En otras palabras, el segundo modelo es adecuado para diseñar equipos a nivel industrial.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al Instituto Tecnológico de Costa Rica

(ITCR), en especial a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE), al Ministerio de Ciencias y Tecnología (MICIT), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) y a la Fundación OTKA (#:T 037848) por el apoyo financiero recibido.

Bibliografía

- Moser, M.; Pálmai, Gy. 1999. The basic of environmental protection (in Hungarian), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 233-293 p.
- Sanchuan, Y. et al. 2001. Nanofiltration used desalination and concentration in dye productin. *Journal of Membrane Science* 140, 97-100 p.
- Yaacov, H. et al. 2001. Evaluation of membrane processes to reduce the salinity of reclaimed wastewater. *Journal of Membrane Science* 137, 71-189 p.
- Straatsma, J. et al. 2002. Can nanofiltration be fully predicted by a model? *Journal of Membrane Science* 198, 273-284 p.
- Semiat, R.; Iris, S.; David H. 2001. Technique for evaluating silica scaling and its inhibition in RO desalting. *Journal of Membrane Science* 140, 181-193 p.
- Durham, B.; Marguerite, M.; Pankratz T. 2001. Membranes as pretreatments to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors. *Desalination* 138, 83-90 p.
- Andriy, EY, 2002. Rejection of single salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: thermodynamic properties, model of constant coefficients, and its modification. *Journal of Membrane Science* (198), 285-297 p.
- Nader, Al- B.; Abderrahim, A. 2000. Predicting the performance of RO membranes. *Desalination* 132, 181-187 p.
- Mulder, M. 1997. "Basic Principles of membrane Technology". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.
- Rautenbach, R. 1997. *Membranverfahren*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Tung, WC.; Ho, MY.; Chii, TG. 1998. "Flux analysis by modified osmotic-pressure model for laminar ultrafiltration of macromolecular solution". *Separation and Purification Technology* (13), 1-8 p.