

Recuperación de compuestos fenólicos a partir de vinazas tequileras mediante resinas de adsorción en dos configuraciones (lote y continuo)

Recovery of phenolic compounds from Tequila vinasses using adsorption resins in two configurations (batch and continuous)

SANCHEZ-UREÑA, Sara Gisela^{†1}, VALADEZ-ROSALES, María Fernanda², CORREA-CAMACHO, Jorge Manuel² y MARINO-MARMOLEJO, Erika Nahomy^{*3}

¹Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ), Unidad de Tecnología Ambiental

²Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI); ³Centro de Investigación

³Asistencia en Tecnología del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ), Unidad de Biotecnología Médica Farmacéutica.

ID 1^{er} Autor: Sara Gisela, Sanchez-Ureña / ORC ID: 0000-0001-8615-6361, CVU CONACYT ID: 539317

ID 1^{er} Coautor: María Fernanda, Valadez-Rosales / ORC ID: 0000-0003-0925-2231

ID 2^{do} Coautor: Jorge Manuel, Correa-Camacho / ORC ID: 0000-0002-9063-5215

ID 3^{er} Coautor: Erika Nahomy, Marino-Marmolejo / ORC ID: 0000-0001-8126-3344

DOI: 10.35429/JCPE.2019.20.6.1.6

Recibido: 20 de Julio, 2019; Aceptado 30 Septiembre, 2019

Resumen

Las vinazas tequileras son un residuo complejo debido a su alta carga orgánica y los compuestos fenólicos que contienen. Ambas características pueden modificar los ecosistemas donde son descargadas las vinazas. Dentro de los compuestos fenólicos que se han encontrado en las vinazas, varios tienen potencial comercial. Para recuperar dichos compuestos a partir de distintos efluentes se han utilizado resinas de adsorción, tales como la resina FPX66. El objetivo de este trabajo fue recuperar compuestos fenólicos de vinazas, y se evaluaron dos métodos de adsorción: en continuo, utilizando una columna empacada con resina, y en lote, utilizando matraces. En la configuración en lote se removieron 77.77% de compuestos fenólicos en la vinaza, y se recuperaron 54.88% de compuestos fenólicos iniciales en la vinaza, mientras que en la configuración en continuo se removieron 92.42% de compuestos fenólicos en la vinaza, y se recuperaron 82.85% de los fenoles iniciales en la vinaza. Considerando además el tiempo requerido para el proceso completo de recuperación de compuestos fenólicos en ambas configuraciones, se concluye que el proceso en continuo, empleando una columna, tiene la capacidad no sólo de remover más compuestos fenólicos de las vinazas, sino también presenta una mayor recuperación.

Vinazas tequileras, Compuestos fenólicos, Resinas de adsorción

Abstract

Tequila vinasses are a complex waste due to their high organic load and the phenolic compounds they contain. Both characteristics can modify the ecosystems where vinasses are discharged. Among the phenolic compounds that have been found in the vinasse, several have commercial potential. In order to recover such compounds from different effluents, adsorption resins have been used, like FPX 66. The objective of this work was to recover phenolic compounds from vinasses, and two adsorption methods were evaluated: continuous process using a column packed with resin, and batch process, using flasks. In batch configuration 77.77% of phenolic compounds were removed from vinasses, but only 54.88% of the initial phenolic compounds in vinasse were recovered; while in the continuous configuration, 92.42% of initial phenolic compounds were removed from vinasses, and 82.85% of the initial phenolic compounds in vinasses were recovered. Considering not only recovery percentages but also the time required for the complete process of recovery of phenolic compounds in both configurations, it is concluded that the continuous process, using a column, has the capacity not only to remove more phenolic compounds from the vinasses, but also presents a greater recovery.

Tequila vinasses, Phenolic compounds, Adsorption resins

Citación: SANCHEZ-UREÑA, Sara Gisela, VALADEZ-ROSALES, María Fernanda, CORREA-CAMACHO, Jorge Manuel y MARINO-MARMOLEJO, Erika Nahomy. Recuperación de compuestos fenólicos a partir de vinazas tequileras mediante resinas de adsorción en dos configuraciones (lote y continuo). Revista de Energía Química y Física. 2019. 6-20: 1-6

[†] Investigador contribuyendo como primer Autor.

Introducción

La producción de tequila en México ha ido en aumento, convirtiendo a esta industria en una de las más importantes para el desarrollo económico del país. Según datos del Consejo Regulador del Tequila, tan sólo el año pasado se alcanzó una producción de 309.1 millones de litros totales de Tequila y Tequila 100% Agave (CRT, 2019). Sin embargo, se tiene estimado que por cada litro producido de Tequila se generan entre 10 y 12 L de vinazas. Estos residuos representan un problema para el medio ambiente debido a su alta carga orgánica y su compleja composición (López-López, Davila-Vazquez, León-Becerril, Villegas-García, & Gallardo-Valdez, 2010).

Considerando que la mayoría de vinazas son desechadas sin tratamiento en ecosistemas acuáticos o terrestres, éstos pueden verse afectados en la composición de sus nutrientes o de sus comunidades microbianas (España-Gamboa et al., 2011; Rodríguez-Félix, Contreras-Ramos, Davila-Vazquez, Rodríguez-Campos, & Marino-Marmolejo, 2018; Sanchez-Lizarraga et al., 2018). Para evitar dicho impacto ambiental, se han propuesto el aprovechamiento o valorización de vinazas tequileras (Aleman-Nava et al., 2018).

De esta forma, se han utilizado vinazas como sustrato para distintas fermentaciones, tales como la generación de biocombustibles o la producción de proteína unicelular (Buitrón, Prato-García, & Zhang, 2014; dos Reis, Coimbra, Duarte, Schwan, & Silva, 2019; García-Depraect, Gómez-Romero, León-Becerril, & López-López, 2017; Marino-Marmolejo et al., 2015). Sin embargo, se ha visto que es necesario diluir la vinaza o mezclarla con otros sustratos para mejorar las eficiencias de los procesos.

Lo anterior debido a que las vinazas contienen algunos compuestos conocidos por ser inhibidores de procesos fermentativos, entre los cuales están los compuestos fenólicos (Monlau et al., 2014; Rodríguez-Félix et al., 2018). Cabe mencionar que algunos de esos compuestos pueden ser de interés industrial o agrario (Alkan & Yemenicioglu, 2016; Diaz et al., 2012; López-Romero, Ayala-Zavala, González-Aguilar, Peña-Ramos, & González-Ríos, 2018).

Para la remoción de compuestos fenólicos se han propuesto diferentes métodos tanto biológicos como sintéticos (España-Gamboa et al., 2015; Salgado, Abrunhosa, Venancio, Dominguez, & Belo, 2016). Estos estudios se enfocan sólo en la remoción de dichos compuestos de la vinaza, mas no en su recuperación.

Por otro lado, en la industria alimentaria se han utilizado resinas de adsorción tanto para eliminar compuestos fenólicos en producto final (Johnson & Mitchell, 2019), como para recuperación de los mismos en diferentes efluentes (Buran et al., 2014; de la Rosa et al., 2018), debido a que algunos de ellos presentan un alto valor en la industria. En general, hay dos configuraciones para el proceso de adsorción-desorción: en lote y en continuo. La configuración en lote permite medir la eficacia y capacidad máxima de la adsorción. Por su parte, la configuración en continuo es la más utilizada en procesos industriales, ya que permite establecer un proceso de transferencia de masa permanente entre la fase móvil que contiene la sustancia a remover y la fase sólida del lecho adsorbente. Para tratamiento de aguas residuales, el proceso en continuo es la aplicación más práctica (Ortega, 2013).

Con el fin de proponer un tratamiento de detoxificación de vinazas para la industria tequilera, este trabajo pretende no sólo retirar los compuestos fenólicos de vinazas, sino también recuperarlos, debido a que algunos de ellos pueden ser de interés industrial. Para ello, se comparó la recuperación de fenoles a partir de vinazas con un proceso de adsorción-desorción en lote y en continuo.

Metodología

Obtención y acondicionamiento de vinazas

La vinaza se obtuvo de la localidad de Tequila, Jalisco. Esta vinaza proviene de un proceso de producción con cocción de la piña de agave. La vinaza se centrifugó, utilizando un separador centrífugo Gea Westfalia®, y después se mantuvo a 4°C hasta su utilización. Con el fin de eliminar algunos otros sólidos suspendidos, no sedimentables, se filtró la vinaza utilizando un tamiz de 45 µm.

Recuperación de compuestos fenólicos a partir de vinazas

La resina de adsorción utilizada fue Amberlite FPX66, la cual fue adquirida de H₂O Procesos (Jalisco, México). La resina se acondicionó de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Primero se resuspendió en etanol 96% durante 12 horas. Después se lavó con dos volúmenes de lecho de una solución de HCl al 4% y después con el mismo volumen de una solución de NaOH al 5% para remover sales y otras impurezas contenidas en los poros. Por último, la resina se lavó con agua destilada y se mantuvo a pH neutro.

Para las pruebas de adsorción-desorción se utilizaron dos métodos: en continuo y en lote. La Figura 1 muestra el esquema del método en lote, y la Figura 2 el esquema del método en continuo. Para ambos métodos, se determinó el contenido de Fenoles Totales mediante el método de Folin-Ciocalteu (F-C) utilizando doble reactivo (Reactivo F-C y Na₂CO₃).



Figura 1 Adsorción-desorción de compuestos fenólicos en vinazas en lote

Fuente: *Elaboración Propia con BioRender.com*

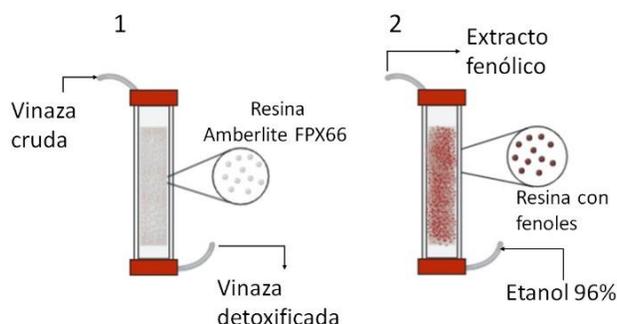


Figura 2 Adsorción-desorción de compuestos fenólicos en vinazas en continuo

Fuente: *Elaboración propia con BioRender.com*

Adsorción-desorción en lote

La prueba se llevó a cabo en matraz de 250 mL, al cual se añadieron 6 g de resina Amberlite FPX66, y 100 mL de vinaza centrifugada y filtrada (Figura 1.1). Después se colocó cada matraz en un agitador orbital (IKA KS 130 Basic) y se mantuvo en agitación a 200 rpm durante 24 h, a 25 °C (Figura 1.2). Para la desorción, se decantó la resina con fenoles, y se retiró el sobrenadante (vinaza tratada). Se añadieron 100 mL de etanol al 96% al matraz (Figura 1.3) y se colocó de nuevo en agitación, a 200 rpm durante 24 h, a 25°C (Figura 1.4). Esta prueba se realizó por triplicado.

Adsorción-desorción en continuo

La prueba de adsorción se realizó en una columna de vidrio (GE Healthcare Lifesciences, USA) empacada con 151 mL de la resina FPX66 (60.5g de resina), generando un lecho de 28.5 cm. Utilizando una bomba peristáltica Masterflex®, se alimentó 1 L de vinaza a la columna. El flujo de alimentación de vinaza fue de 3 volúmenes de lecho/h (aprox. 2.5 mL/min). Una vez alimentada la vinaza, se alimentaron 1.5 L de etanol con un flujo de 6 volúmenes de lecho/h (aprox. 5 mL/min) para desorber los fenoles adheridos a la resina. Los flujos se determinaron con base a lo observado por (de la Rosa et al., 2018)

Determinación de fenoles totales

Para la determinación de fenoles totales de ambos métodos se tomaron muestras de la vinaza inicial, la vinaza final (vinaza tratada) y del extracto fenólico obtenido. Se determinó la concentración de fenoles totales mediante el método de Folin-Ciocalteu (F-C) de doble reactivo (Agbor, Vinson, & Donnelly, 2014), utilizando Ácido Gálico como estándar de compuestos fenólicos, y reportándose la concentración en equivalentes de dicho compuesto. El método de F-C de doble reactivo consiste en los siguientes pasos:

1. Filtrar toda la muestra por 0.45 µm.
2. Tomar 20 µL de muestra, agregar 1.58 mL de agua destilada y 100 µL de reactivo F-C (Sigma).
3. Agitar la muestra vigorosamente e incubar 1-8 min.

4. Añadir 300 μL de Na_2CO_3 al 20%, agitar e incubar durante 2 horas a temperatura ambiente.
5. Leer absorbancia de muestra a 765 nm en celdas de 1.5 mm en un espectrofotómetro UV-Visible (HACH DR5000).
6. Realizar cálculos correspondientes. Considerar como estándar Ácido Gálico, y como blanco agua destilada.

Eficiencia de extracción de fenoles

Para determinar la eficiencia de cada configuración, primero se realizó un balance de materia considerando la masa de fenoles recuperada de la vinaza (Ec'ns 1-4). Este balance permitió calcular los porcentajes de adsorción (5) y recuperación (6) de fenoles.

$$m_i = m_e + m_r + m_f \quad (1)$$

$$m_i = V_v * C_v \quad (2)$$

$$m_e = V_e * C_e \quad (3)$$

$$m_f = V_f * C_f \quad (4)$$

$$\% \text{ adsorción} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ recuperación} = \frac{m_e}{m_i} * 100 \quad (6)$$

Donde:

m_i = masa de fenoles en vinaza inicial

m_e = masa de fenoles en el extracto

m_r = masa de fenoles no recuperados, que se quedan en la resina

m_f = masa de fenoles en vinaza final

V_v = volumen inicial de la vinaza alimentada

C_v = concentración de la vinaza inicial

V_e = volumen extracto fenólico

C_e = concentración extracto fenólico

V_f = volumen final vinazas tratadas

C_f = concentración final de vinazas tratadas

Para determinar la eficiencia de cada método, se consideró la relación de masa de fenoles recuperados (m_e) entre gramos de resina utilizados (g_r) (7).

$$E = \left(\frac{m_e}{g_r} \right) \quad (7)$$

Resultados

Determinación de fenoles totales

El método para determinación de Fenoles Totales a 765 nm dio un rango lineal de 0-1000 ppm, resultando en la ecuación (8) ($R^2 = 0.9978$).

$$C_{ppm} = \frac{Abs - 0.0049}{0.00054} \quad (8)$$

Recuperación de fenoles

Con las concentraciones obtenidas, y con el volumen utilizado de vinaza y de etanol, se realizó el balance de materia de acuerdo a las ecuaciones 1-4. El método de adsorción en continuo permitió una mayor remoción de fenoles que el método en lote. Lo mismo ocurrió para la recuperación de fenoles, resultando más elevados los porcentajes del proceso en continuo. En la Tabla 1 se muestran los valores de concentración para las muestras del método en lote y del método en columna.

	Cv (ppm)		Cf (ppm)		Ce (ppm)	
Continuo	494.13	± 4.93	37.47	± 8.12	459.96	± 2.15
Lote	331.12	± 9.87	73.68	± 6.92	181.64	± 3.92

Tabla 1 Concentración de fenoles en vinaza inicial, vinaza final y en extracto fenólico obtenido

En la Tabla 2 se muestran los resultados del balance de materia: porcentajes de adsorción y recuperación de fenoles, así como eficiencia del adsorbente. Es interesante que, a pesar de que la adsorción en ambos métodos muestra valores similares, en la recuperación de fenoles la diferencia es mayor. En cuanto a la eficiencia de recuperación, el valor obtenido en continuo es de más del doble que en lote.

	% Ads		% Rec		E (mg/g)	
Continuo	92.42	± 1.64	82.85	± 0.45	6.77	± 0.032
Lote	77.77	± 1.60	54.88	± 1.60	3.03	± 0.065

Tabla 2 Balance de masa de fenoles y eficiencia de cada método

Conclusiones

Los compuestos fenólicos pueden ser no sólo removidos sino también recuperados de un sustrato complejo como lo es la vinaza utilizando resina Amberlite FPX66.

Ambas configuraciones permiten una alta remoción y recuperación de compuestos fenólicos. Sin embargo, la configuración en continuo permite una mayor adsorción y recuperación de dichos compuestos.

Por lo tanto, es factible recuperar compuestos fenólicos a partir de vinazas tequileras utilizando resinas de adsorción, siendo la configuración en continuo la más recomendada para un proceso industrial.

Perspectivas

Este trabajo permitió determinar la eficiencia de recuperación en ambas configuraciones. Cabe señalar que la columna empacada no se saturó después de pasarse 1 L de vinaza, con un volumen de lecho de 151 mL (28.5 cm de lecho, 60.5 g de resina). Para determinar en qué punto se satura la columna, así como los flujos y tiempos de carga de vinaza y limpieza con etanol 96% es necesario realizar la curva de ruptura para dicho proceso de adsorción-desorción.

Por otra parte, el grupo de trabajo se encuentra realizando la caracterización de cada efluente con la finalidad de conocer la composición en cuanto a compuestos fenólicos. De esta manera, se puede proponer un proceso para concentrar algún compuesto determinado, que sea de interés industrial.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en las instalaciones de CIATEJ Unidad Normalistas, Guadalajara, Jalisco. Se agradece a CONACYT la beca 539317/298655.

Referencias

Agbor, G. A., Vinson, J. A., & Donnelly, P. E. (2014). Folin-ciocalteau reagent for polyphenolic assay. *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics (IJFS)*, 3(8), 147-156.

Aleman-Nava, G. S., Gatti, I. A., Parra-Saldivar, R., Dallemand, J. F., Rittmann, B. E., & Iqbal, H. M. N. (2018). Biotechnological revalorization of Tequila waste and by-product streams for cleaner production - A review from bio-refinery perspective. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3713-3720. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.134

Alkan, D., & Yemenicioglu, A. (2016). Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens. *Food Hydrocolloids*, 55, 1-10. doi:10.1016/j.foodhyd.2015.10.025

Buitrón, G., Prato-García, D., & Zhang, A. (2014). Biohydrogen production from tequila vinasses using a fixed bed reactor. *Water Science and Technology*, 70(12), 1919-1925. doi:10.2166/wst.2014.433

Buran, T. J., Sandhu, A. K., Li, Z., Rock, C. R., Yang, W. H. W., & Gu, L. W. (2014). Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. *Journal of Food Engineering*, 128, 167-173. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.12.029

CRT, C. R. d. T. (2019). Producción total Tequila y Tequila 100%. Retrieved from <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>

de la Rosa, J. D. P., Ruiz-Palomino, P., Arriola-Guevara, E., García-Fajardo, J., Sandoval, G., & Guatemala-Morales, G. M. (2018). A Green Process for the Extraction and Purification of Hesperidin from Mexican Lime Peel (*Citrus aurantifolia* Swingle) that is Extendible to the Citrus Genus. *Processes*, 6(12), 13. doi:10.3390/pr6120266

Díaz, B., Gomes, A., Freitas, M., Fernandes, E., Nogueira, D. R., Gonzalez, J., . . . Parajo, J. C. (2012). Valuable Polyphenolic Antioxidants from Wine Vinasses. *Food and Bioprocess Technology*, 5(7), 2708-2716. doi:10.1007/s11947-011-0569-8

dos Reis, K. C., Coimbra, J. M., Duarte, W. F., Schwan, R. F., & Silva, C. F. (2019). Biological treatment of vinasse with yeast and simultaneous production of single-cell protein for feed supplementation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 763-774. doi:10.1007/s13762-018-1709-8

España-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernández-Zarate, G., & Alzate-Gaviria, L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research*, 29(12), 1235-1250.

España-Gamboa, E., Vicent, T., Font, X., Mijangos-Cortés, J., Canto-Canché, B., & Alzate, L. (2015). Phenol and color removal in hydrous ethanol vinasse in an air-pulsed bioreactor using *Trametes versicolor*. *Journal of Biochemical Technology*, 6(3), 982-986.

Garcia-Depraect, O., Gomez-Romero, J., Leon-Becerril, E., & Lopez-Lopez, A. (2017). A novel biohydrogen production process: Co-digestion of vinasse and Nejayote as complex raw substrates using a robust inoculum. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5820-5831. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.204

Johnson, R., & Mitchell, A. E. (2019). Use of Amberlite Macroporous Resins To Reduce Bitterness in Whole Olives for Improved Processing Sustainability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(5), 1546-1553. doi:10.1021/acs.jafc.8b06014

Lopez-Romero, J. C., Ayala-Zavala, J. F., Gonzalez-Aguilar, G. A., Pena-Ramos, E. A., & Gonzalez-Rios, H. (2018). Biological activities of Agave by-products and their possible applications in food and pharmaceuticals. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(7), 2461-2474. doi:10.1002/jsfa.8738

López-López, A., Davila-Vazquez, G., León-Becerril, E., Villegas-García, E., & Gallardo-Valdez, J. (2010). Tequila vinasses: generation and full scale treatment processes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 9(2), 109-116.

Marino-Marmolejo, E., Corbalá-Robles, L., Cortez-Aguilar, R., Contreras-Ramos, S., Bolaños-Rosales, R., & Davila-Vazquez, G. (2015). Tequila vinasses acidogenesis in a UASB reactor with *Clostridium* predominance. *SpringerPlus*, 4(1), 1-8.

Monlau, F., Sambusiti, C., Barakat, A., Quemeneur, M., Trably, E., Steyer, J. P., & Carrere, H. (2014). Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 32(5), 934-951. doi:10.1016/j.biotechadv.2014.04007

Ortega, G. C. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Revista Prospectiva*, 11(1), 66-75.

Rodríguez-Félix, E., Contreras-Ramos, S. M., Davila-Vazquez, G., Rodríguez-Campos, J., & Marino-Marmolejo, E. N. (2018). Identification and quantification of volatile compounds found in vinasses from two different processes of tequila production. *Energies*, 11(3), 490.

Salgado, J. M., Abrunhosa, L., Venancio, A., Dominguez, J. M., & Belo, I. (2016). Combined bioremediation and enzyme production by *Aspergillus* sp in olive mill and winery wastewaters. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 110, 16-23. doi:10.1016/j.ibiod.2015.12.011

Sanchez-Lizarraga, A. L., Arenas-Montano, V., Marino-Marmolejo, E. N., Dendooven, L., Velazquez-Fernandez, J. B., Davila-Vazquez, G., . . . Contreras-Ramos, S. M. (2018). Vinasse irrigation: effects on soil fertility and arbuscular mycorrhizal fungi population. *Journal of Soils and Sediments*, 18(11), 3256-3270. doi:10.1007/s11368-018-1996-1