

Oxidación y recuperación de sales inorgánicas de un efluente de la industria alcohólica

Área temática: Gestión de la calidad, calidad ambiental, responsabilidad social empresarial

*Chaile, A. P.^(2,3), Viera, H. A.^(1,2), Ferreyra de Ruiz Holgado, M. M. E^(1,2)

⁽¹⁾ *Facultad Regional Tucumán, Universidad Tecnológica Nacional. Rivadavia 1060, Tucumán.*

⁽²⁾ *Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán.*

Av. Independencia 1800. San Miguel Tucumán, Tucumán. eferreyra@herrera.unt.edu.ar

⁽³⁾ *Sociedad Aguas del Tucumán. Av. Sarmiento 991. Tucumán.*

RESUMEN

La producción de biocombustibles en la provincia de Tucumán, en los últimos tiempos, incrementó la producción de alcohol etílico por fermentación en los ingenios azucareros, lo que trajo aparejado mayor formación del residuo llamado vinaza de melaza, altamente contaminante por su carga orgánica, con más de 80000 mg/L de DQO. En este trabajo se realiza procesos oxidativos al efluente para adecuar sus propiedades y poder ser vertido en suelos y en ríos sin producir daños ecológicos. Se informa los resultados obtenidos cuando se hizo reaccionar vinaza con peróxido de Hidrógeno, en relaciones de volúmenes de peróxido de Hidrógeno respecto a un dado volumen de vinaza, constantes, en un cierto tiempo de reacción. Dichas relaciones de volúmenes se equivalen a relaciones de miligramos de oxígeno aportado por peróxido de Hidrógeno respecto al oxígeno necesario para oxidar todos los componentes oxidables del efluente, también constantes. La vinaza inicial, procedente de un ingenio azucarero de la provincia, posee unos 96000 mg O₂/L de DQO, con 11 °Brix de sólidos disueltos y 1,8 % de potasio soluble. Los ensayos se hicieron para cada relación de volumen en el mismo período de tiempo, de uno a cinco días. Se determinó la DQO como parámetro de oxidación. Al final de cada ensayo se pesaron las sales inorgánicas, obtenidas por sedimentación gravitatoria, decantación, filtración y secado. Se obtuvo mayor porcentaje de sales insolubles a los 5 días, en la mezcla que tenía mayor exceso de peróxido de hidrógeno, con 1,0 % de sales respecto a la masa inicial de vinaza. En la de menor exceso solo un 0,4 % de sales respecto a la masa inicial del efluente. Si bien se logra recuperar gran parte de sales, el volumen del efluente tratado aumentaría considerablemente, lo que no es recomendable.

Palabras Claves: oxidación, ingenio azucarero, vinaza de melaza.

ABSTRACT

Biofuel production in the province of Tucuman, in recent times, increased the production of ethyl alcohol by fermentation in sugar factory, which brought about further training of molasses residue called vinasse, highly pollutant organic load, with more 80,000 mg / L COD. This work is done oxidative processes the effluent to adapt their properties and to be poured into soils and rivers without causing ecological damage. The results obtained are reported when reacted vinasse with hydrogen peroxide, in volume ratios of hydrogen peroxide with respect to a given volume constant vinasse in a certain reaction time, these volume ratios are equivalent to relationships of milligrams of oxygen contributed by hydrogen peroxide to oxygen required to oxidize all oxidizable components of the effluent also constant. The initial vinasse, from a sugar mill in the province, has about 96000 mg / L of COD, with 11 °Brix dissolved solids and 1.8% soluble potassium. Tests were done for each volume ratio in the same time period, from one to five days. COD was determined as a measure of oxidation. After each test the inorganic salts obtained by gravitational sedimentation, decantation, filtration and drying weighed. Higher insoluble salts was obtained after 5 days, the mixture having greater excess of hydrogen peroxide with 1.0% salts to the initial mass of vinasse. In only minor excess 0.4% salts to the initial mass of the effluent. While able to recover much of sales, the volume of treated effluent would increase considerably so it is not recommended.

Keywords: oxidation, sugar factory, molasses stillage.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos se incentivó la producción de biocombustibles. En este sentido, la reglamentación actual propicia la producción de alcohol etílico, a partir de la fermentación de melaza de caña de azúcar, destinado a alconaftas (ley 26.093). El alcohol etílico se separa del licor fermentado por destilación, en donde se obtiene un residuo, vinaza, que posee un alto contenido de carga orgánica y sales inorgánicas. Se produce a razón de 10 a 18 L de vinaza por litro de alcohol buen gusto[1] y sus principales vertederos son los suelos y recursos hídricos de la provincia de Tucumán, siendo los efluentes, como aguas residuales procedentes de la industria alcoholera, los más contaminantes por su elevada carga orgánica [2].

En cuanto al tratamiento de vinaza, surgieron estudios de procesos oxidativos que consisten en someter al efluente a oxidación en agua supercrítica [3] y también el uso de la ósmosis inversa (OI). En este último proceso, los concentrados resultan altamente contaminantes por lo que, para el tratamiento de los mismos se sugirieron procesos avanzados de oxidación, PAOs [4], tales como: fotocatalisis usando TiO_2 ; foto-oxidación con peróxido de hidrógeno; ozonización y sonólisis para oxidar la materia orgánica [5]. El concentrado de OI, residuo de tratamiento de vinazas, contiene alto contenido de sustancias orgánicas variadas, como fenoles, plaguicidas, etc. El grupo de investigación realiza en este trabajo ataques oxidativos con Peróxido de Hidrógeno para disminuir la alta carga orgánica de la vinaza y mejorar la calidad del residuo vertido a suelos y ríos, y además, recuperar las sales inorgánicas con alto porcentaje de sales potásicas, con el fin de tornar el proceso industrial de tratamiento del efluente alcoholero un poco más rentable. Al recuperar el contenido inorgánico de potasio, éste podría comercializarse o bien usarse para reponer en suelos el potasio que el cultivo de la caña de azúcar disminuye o para suelos con déficit en sales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se usó vinaza con 11% de sólidos disueltos, proveniente de la primera torre de destilación de un ingenio azucarero del centro-este de la provincia de Tucumán, y solución de peróxido de hidrógeno al 30% m/v.

Se siguió la reacción mediante la determinación de DQO (mg/L de O_2) utilizando un termo reactor automático, el método del dicromato de potasio. Se midió la DQO en muestras iniciales y de las oxidadas en el laboratorio. Se usó un equipo semi continuo y distintas relaciones volumétricas de los reactantes.

La vinaza es un efluente con muchos componentes, ver Tabla 1, por lo que es imposible seguir cada reacción de oxidación, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Es por ello que se considerará como un pseudo mono componente complejo, tal que los procesos de oxidación se pueden interpretar con la medición de la demanda química de oxígeno, parámetro que mide la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar todo lo susceptible de ser oxidable, tanto materia orgánica como inorgánica, en la muestra, antes y después de cada ensayo reactivo. Por lo tanto, miligramos por litro de O_2 , DQO, es proporcional a la concentración de sustancias oxidables presentes en la muestra en cada instante.

Tabla 1: Composición química de vinaza utilizada

Propiedades y composición	
pH	5,2 ± 0,1
Conductividad específica:	28,7 ± 0,1 mS.cm ⁻¹
DQO	96000 mg O_2 /L
Sólidos totales	11 ⁰ Brix
Sólidos Orgánicos	6,8± 0,1%
Potasio (ión)	1,8 %
Sodio ión	760 ppm
Cobre ión	4,5 ppm

En un equipo semi continuo de laboratorio, se añadieron 20 mL de vinaza e igual volumen de peróxido de hidrógeno al 30 % m/v, se dejaron reaccionar un tiempo de 24 h, este ensayo se llevó a cabo por triplicado. También se procedió a pesar con balanza analítica a la diez milésima de gramos las masas reaccionantes y las masas de sales obtenidas después de filtración y secado. Se replicaron los

ensayos, dejando reaccionar dos, tres y cinco días de residencia en reactor, manteniendo constante la relación de volumen de vinaza respecto a volumen de solución de peróxido. Esto representa una relación de mg de O_2 de aproximadamente 3 veces mayor, aportada por peróxido de Hidrógeno, respecto a los mg de O_2 necesario para oxidar todos los componentes de la vinaza. Se repitieron ensayos variando el volumen de solución de peróxido de hidrógeno a igual volumen de vinaza; es decir, a distintas relaciones de mg de O_2 proporcionado por Peróxido de Hidrógeno respecto al necesario para oxidar la vinaza. Las relaciones usadas fueron tres con exceso de oxígeno incorporado por el Peróxido de Hidrógeno respecto al necesario para la oxidación de la vinaza (6, 3 y 1,5 .más del requerido) y tres en defecto (0.75:1; 0,4:1 y 0,2:1).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se presentan los resultados de los ensayos en donde se hace reaccionar vinaza con solución de peróxido, variando el tiempo de residencia, para las mismas relaciones de volúmenes. Los mejores resultados se registran para el tiempo de residencia de 5 días y mayor volumen de Peróxido de Hidrógeno o sea mayor exceso. Se observa que cuanto mayor es el exceso se logra mayor precipitación de sales a los distintos tiempos de reacción usados.

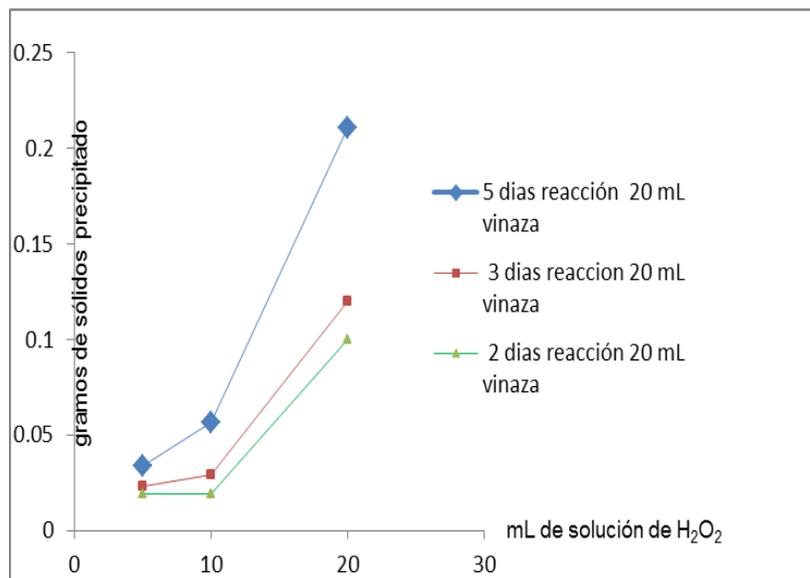


Figura 1 sólidos precipitados por cada 20 mL vinaza tratada

Se observa en la Fig. 1 que es favorable el mayor exceso de 3 mg de O_2 aportado respecto al necesario (relación de volumen 1:1) ya que se obtiene 0.2108 g de sales precipitadas en cinco días de reacción, representando un 1,05 % de la masa inicial de la vinaza (volumen inicial de 20 mL). La menor cantidad se obtiene en la que el peróxido aporta oxígeno en defecto 0,75 :1 con un valor 0,2% en el mismo tiempo. Se observa en la figura que menores tiempos de reacción no son convenientes a fines de recuperar sales inorgánicas.

En la Figura 2 se presenta los sólidos precipitados en función de volumen de solución de Peróxido de Hidrógeno agregado a un dado volumen de vinaza y dejando reaccionar la mezcla durante cinco días. Se observa que justifica la recuperación de sales cuando la relación de volúmenes es mayor a 0,75 de peróxido sobre vinaza representando cantidad de oxígeno aportado por Peróxido de Hidrógeno mayor a 1,5 respecto al requerido por la vinaza.

En la Tabla 2 se muestra como disminuye la demanda química de oxígeno(DQO) en función del tiempo de reacción, referido a volumen inicial de vinaza para tres relaciones de miligramos de O_2 aportado por peróxido respecto al requerido por vinaza: Se observa que es mejor disminuir el exceso para lograr mayor disminución de la demanda de oxígeno. La reacción se ve favorecida a menor exceso de oxígeno puesto que la vinaza posee iones metálicos que favorecen la formación de radicales $OH\bullet$ provenientes del Peróxido de Hidrógeno frente a la formación de $HO_2\bullet$ que retardan la oxidación de los componentes y que se forman en mayor cantidad cuanto mayor sea el exceso de peróxido. En la determinación de DQO el peróxido de Hidrógeno introduce un error por exceso, por lo que el DQO real es menor que el presentado en la Tabla 2, ya que el peróxido de Hidrógeno que queda sin reaccionar forma el peróxido de cromo (VI) inestable y que descompone dando iones Cr^{+3} .

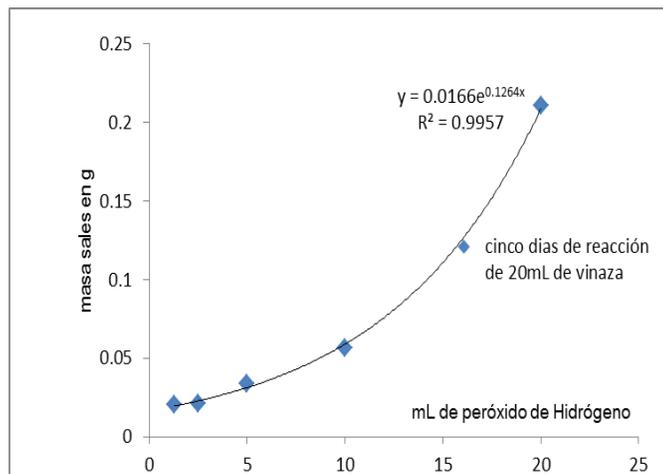


Figura 2: Sólidos precipitados en función de volumen de solución de Peróxido de Hidrógeno

Tabla 2 Demanda química de oxígeno en función de tiempo de reacción y referida a volumen inicial de vinaza

dias	Demanda Química de Oxígeno (DQO) mg O ₂ /L		
	6 mg O ₂ aportado/1 requerido	3 mg O ₂ aportado/1 requerido	1.5 mg O ₂ aportado:1 requerido
0	96000	96000	96.000
1	93400	77625	75000
2	82300	65000	63000
5	67000	40000	39000

4. CONCLUSIONES

Con los ensayo realizados de oxidación de vinaza con peróxido de Hidrógeno podemos concluir que la recuperación de sales es eficiente para relaciones de volúmenes de peróxido sobre vinaza mayor a 0,75 representando un oxígeno aportado por Peróxido de Hidrógeno mayor a 1,5 respecto al requerido por vinaza. Entonces para recuperar las sales se debería usar exceso de peróxido lo que aumentaría grandemente el volumen del efluente tratado lo que no es muy conveniente.

Por otro lado el método oxidativo es bueno para reducir la alta carga orgánica de la vinaza siendo más eficiente cuando disminuye el exceso de Peróxido de Hidrógeno y el tiempo de reacción es más grande. Por esto último se seguirá analizando las reacciones de oxidación con menores excesos, para disminuir la carga orgánica, menores DQO, y con más largos tiempos de residencia en reactor para lograr aumentar el rendimiento de recuperación de sales. Se debe disminuir aún más la DQO para llegar a los valores permitidos en la legislación vigente respecto a contenidos oxidables en efluentes vertidos en ríos y suelos.

4. REFERENCIAS

- [1] de la Cruz, S. R. Aplicaciones del Análisis Complejo de procesos en el estudio de alternativas de integración de un Complejo Agroindustrial Azucarero con una planta de alcohol. Tesis presentada para la opción del Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. UCLV. 2002.
- [2] MINAZ. CD-ROM. Seminario a Especialistas de Ciencia y Técnica del MINAZ. "Tratamiento de los desechos de las fábricas de producción de alcohol a partir de mieles de caña de azúcar mediante la recuperación de levadura Saccharomyces y la producción de biogás". Ciudad de la Habana. 2003.
- [3] Goyes, A. y Bolaños. "Un estudio preliminar sobre el tratamiento de vinazas en agua supercrítica". XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química Manizales, Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos. Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Apartado 25360, Cali. 2005.
- [4] Zhou, T; Lim, T-T.; Chin, S-S.; Fane, A. G.. "Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal waste water reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment", Chem. Ing. J. **166**, 932-939. 2011.
- [5] Pérez González, A.; Urtiaga, A.M.; Ibáñez, R.; Ortiz, I. "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates", Water Res. **46** 267-283. 2012.