

DESARROLLO DE UNA TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEQUILERA

Nota-. Con base en el Acuerdo de Cooperación AC.01.02.4.0.2013.0092 la aportación del CRIQ está reflejada en el proyecto TC1355.4 y la aportación del IMTA está reflejada en el proyecto TC1309.1, ambos proyectos corresponden al desarrollo de una tecnología de tratamiento para aguas residuales de la industria tequilera.

TC 1309.1 Informe final 2013

**COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

JEFE DE PROYECTO
Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

PARTICIPANTES
Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga
Dra. Gabriela Mantilla Morales
María del Socorro Salazar Orihuela

COLABORADORES
Ing. Erick Obed Bahena Bahena

ÍNDICE

	Página
RESUMEN EJECUTIVO	4
1. ANTECEDENTES	6
1.2. Vinazas tequileras: Características fisicoquímicas y métodos de tratamiento	7
2. OBJETIVOS DEL PROYECTO CORRESPONDIENTE AL ACUERDO DE COOPERACIÓN IMTA-CRIQ AC.01.02.4.0.2013.0092	10
2.1. Actividad 1	10
2.1.1. Planificación de los trabajos de I y D en laboratorio (12 meses)	10
2.2. Actividad 2	10
2.2.1. Continuación de los trabajos de I y D en laboratorio (36 meses)	10
2.3. Programa de investigación	11
3. OBJETIVO DEL PROYECTO	12
3.1. OBJETIVO PRESENTE ETAPA (2013)	12
4. METODOLOGÍA	13
4.1. Pruebas de tratabilidad	13
4.1.1. Sedimentación por gravedad	13
4.1.2. Fotólisis directa con radiación de luz ultravioleta	13
4.1.3. Fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	14
4.1.4. Foto-Fenton (UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ y UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	14
4.2. Análisis	15
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	17
5.1. Industrias tequileras	17
5.2. Muestreo y caracterización fisicoquímica de los efluentes de vinazas de la industria tequilera	17
5.3. Pruebas de tratabilidad	22
5.3.1. Sedimentación por gravedad	22
5.3.2. Procesos de oxidación avanzada	24
5.3.3. Fotólisis UV	24
5.3.4. Fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	26
5.3.5. Foto-Fenton (UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ y UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	32
6. CONCLUSIONES	33
7. BIBLIOGRAFÍA	35

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1. Parámetros fisicoquímicos determinados a las vinazas de las industrias tequileras	15
Tabla 4.1. Características de los diferentes efluentes de vinazas crudas	21
Tabla 4.2. Resultados de las pruebas de sedimentación	23
Tabla 4.3. Aplicación de fotólisis UV a la vinaza cruda	24
Tabla 4.4. Aplicación de fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	27
Tabla 4.5. Proteínas y azúcares reductores durante la fotólisis UV/H ₂ O ₂	32
Tabla 4.6. Tratamiento de la vinaza de La Cofradía utilizando foto-Fenton	33

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Producción de Tequila en México	6
Figura 1.2. Municipios del estado de Jalisco con producción de Tequila	7
Figura 3.1. Foto-reactor utilizado para las pruebas de oxidación avanzada	14
Figura 4.1. Visita del personal del IMTA a las industria tequileras y mezcaleras	18
Figura 4.2. Efluentes de vinazas de las industrias tequileras y mezcaleras	19
Figura 4.3. Digestores anaerobios para el tratamiento de vinazas de la tequilería Centinela	20
Figura 4.4. Muestra de vinazas crudas de las industrias tequileras y mezcaleras	20
Figura 4.5. Pruebas de sedimentación en conos Imhoff	22
Figura 4.6. Volumen de sólidos durante la sedimentación por gravedad	23
Figura 4.7. Barridos espectrofométricos de las vinazas crudas y tratadas con fotólisis UV	25
Figura 4.8. Tratamiento de vinazas con fotólisis UV	26
Figura 4.9. Barridos espectrofométricos de las vinazas crudas y tratadas con fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	28
Figura 4.10. Remoción COT a través del tiempo mediante fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	29
Figura 4.11. Remoción NT, PT, SST y color a través del tiempo mediante fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	29
Figura 4.12. Característica física de la vinaza tratada mediante fotólisis UV con adición de H ₂ O ₂	30
Figura 4.13. Barridos espectrofométricos en diferentes intervalos de tiempo durante la fotólisis UV/H ₂ O ₂ de las vinazas	31

Resumen ejecutivo

Con los resultados obtenidos en años anteriores entre el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y el Centro de Investigaciones Industriales de Québec (CRIQ), nuevamente los dos centros de investigación se unieron para desarrollar una tecnología de tratamiento para aguas residuales de la industria tequilera. El objetivo del proyecto es desarrollar un sistema de tratamiento para las aguas residuales (vinazas) de la industria del tequila, adaptado al contexto socio-económico y climático mexicano. La duración del proyecto es de 48 meses (junio 2013 – mayo 2017) y esta dividido en tres etapas: las dos primeras etapas están relacionadas con la caracterización de vinazas de diferentes industrias de fabricación de bebidas alcoholizadas, selección y montaje de sistemas de tratamiento de vinazas a nivel laboratorio, arranque y estabilización de los procesos experimentales y, construcción de un sistema de tratamiento a nivel piloto. La tercera etapa consiste en realizar una tesis de doctorado en el cual los trabajos de investigación se realizarán en el campo de los mecanismos que intervienen durante la hidrólisis de macromoléculas y sobre la mejora y la adaptación del proceso BIOTROP al tratamiento de los efluentes de la industria del tequila.

La primera etapa de la investigación realizada en 2013, se llevaron a cabo las siguientes actividades:

1. Se realizó el contacto con siete industrias tequileras y mezcaleras ubicadas en el estado de Jalisco.
2. Se realizó el muestreo y la caracterización fisicoquímica de las vinazas crudas de las siete industrias.
3. Toma de 200 L de vinazas crudas de tres industrias tequileras para la realización de las pruebas de tratabilidad.
4. Se determinó los posibles sistemas de tratamiento de aguas residuales de acuerdo a las características obtenidas en el punto anterior y a los procesos reportados en la bibliografía (probados con este tipo de agua) y/o a la información proporcionada o necesidades de la industria tequilera.
Pruebas de tratabilidad mediante sedimentación por gravedad, fotólisis directa con radiación de luz ultravioleta (UV), fotólisis UV con adición de peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) y foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂ y UV/Fe³⁺/H₂O₂).

Las industrias tequileras en donde se realizaron la caracterización de sus vinazas crudas fueron: Tequila El Charro, Tequila Centinela, Tequileras Siete Leguas y Tequileras La Cofradía. En el caso de las industrias mezcaleras: Tres Coronas, Grupo Vinícola el Lixir S.A. de C.V. (El Roble) y Don Pancho. Las vinazas crudas de las diferentes industrias de bebidas alcohólicas presentaron una DQO entre 22,800 y 48,125 mg O₂/L y con DBO₅ entre 13,501 y 26,101 mg O₂/L. El COT fue de 9,158-21,443 mg C/L. La relación DBO₅/DQO es mayor a 0.6 lo que indica que las vinazas son biodegradables. Los SST fueron mayores a 15,348 mg/L. Los metales que se encontraron con mayores concentraciones (hasta 564.7) fueron Ca, Fe, Mg, Na y K. La temperatura promedio de las descargas de las vinazas fue de 71°C con un pH entre 2.8 y 4.1.

El proceso que generó mayor remoción de materia orgánica medida como DQO y COT fue aplicando fotólisis UV y el proceso foto-Fenton (UV/Fe³⁺/H₂O₂). Con fotólisis la remoción de DQO fue de 26 % y con foto-Fenton fue de 12.1 %. De acuerdo con los barridos espectrofotométricos y a las cinéticas de remoción, la hidrólisis de las vinazas crudas y las mayores remociones de los contaminantes se obtienen en un periodo menor a 12 horas de reacción.

En la siguiente etapa se continuará con el montaje y operación de dos trenes de tratamiento para el tratamiento de las vinazas.

1. ANTECEDENTES

El tequila es una bebida alcohólica tradicional en México que se obtiene de la destilación del mosto del agave fermentado de la variedad del *Agave Tequilana* Weber Var. Azul. Para la elaboración del mezcal en Oaxaca se utiliza otra variedad de agave el *Agave potatorum* Zooc, para el pulque se obtienen los azúcares de *Agave atrovierens* Kars. ex Salm y *Agave salmiana* Otto. ex Salm. El tequila en los últimos años ha pasado de ser una bebida regional a una bebida de aceptación nacional e internacional (principalmente en Estados Unidos y Europa). De acuerdo a la Cámara Nacional de la Industria del Tequila, la producción total de tequila hasta el 2013 fue de 211, 400,000 litros referidos a 40% Alc. Vol. con un promedio de los últimos cinco años de 246,440,000 litros de tequila (http://www.tequileros.org/main_es.php#). Durante los cinco años la producción total de tequila se ha mantenido casi constante (Figura 1.1). El estado de Jalisco se destaca por tener la mayor producción de tequila en México. Los municipios del estado de Jalisco que más destacan por su nivel de producción son: Zapotlanejo, Tequila, Atotonilco el Alto, Arandas, Amatitán y Guadalajara (Figura 1.2).

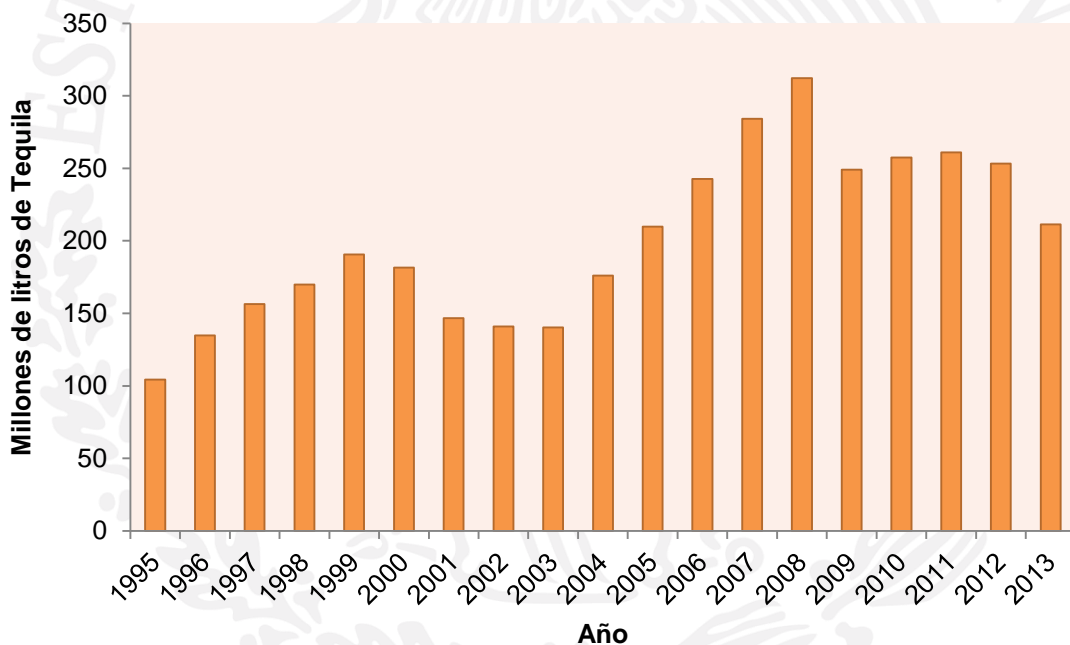


Figura 1.1. Producción de Tequila en México

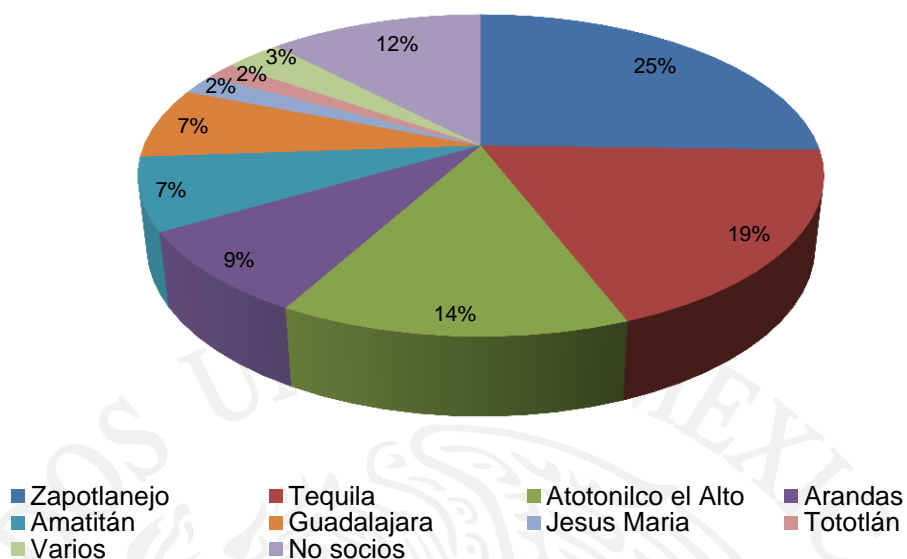


Figura 1. 2. Municipios del estado de Jalisco con producción de Tequila

1.2. Vinazas tequileras: Características fisicoquímicas y métodos de tratamiento

En cada una de las etapas del proceso de producción de tequila se generan residuos, que en la mayoría de los casos son un problema para los industriales, ya que no cuentan con métodos adecuados para su manejo y utilización. Además, contaminan al ambiente, debido a los grandes volúmenes en que se generan y por sus características fisicoquímicas. Existen tres residuos generados por las tequileras: mieles amargas, bagazo de agave tequilero y vinazas tequileras. Todas las vinazas que generan las diversas industrias tequileras son muy similares, y son obtenidos después de destilar el mosto del agave fermentado. Por cada litro de etanol producido a partir de miel final del agave, se obtienen, entre 7 y 10 litros de vinazas como residual (Cedeño 1995). En el 2008 el Consejo Regulador del Tequila (<http://www.crt.org.mx>) reportó una generación de residuos de 3.12 millones de m³ resultando en un caudal de 90.12 m³/s de vinazas producidas (España-Gamboa *et al.*, 2011). Solo el 15% de este flujo recibe un tratamiento previo.

Las vinazas están compuestas por fibras de agave, levaduras agotadas, ácidos, esteroides, alcoholes superiores, sales, metales pesados y sustancias que dan color café oscuro. Las vinazas tequileras presentan un olor característico a mieles finales y sabor a malta (Linerio *et al.*, 1999a).

Las vinazas tequileras son consideradas un producto contaminante debido a que son arrojadas al ambiente a temperaturas cercanas a 90° C y a pH menores a 4.0. Además las vinazas representan un problema de contaminación muy importante debido a la elevada carga orgánica. La demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y la demanda química de oxígeno (DQO) de las vinazas se encuentran en el rango de 20-35 g/L y 55.2-150 g/L respectivamente (España-Gamboa *et al.*, 2011; Robles-González *et al.*, 2012). La relación DBO₅/DQO de las vinazas se encuentran entre 0.2 y 0.5 indicando que son biodegradables (Sangave *et al.*, 2007; Robles-González *et al.*, 2010). Las vinazas de las destilerías contienen además sustancias fenólicas y una alta concentración de sales (iones de sulfatos, calcio y potasio) las cuales son tóxicas para los seres vivos (Cedeño 1995; Ilangovan *et al.*, 2000). El Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología del Estado de Jalisco ha reportado que en las vinazas existe la presencia de grandes cantidades de furanos, aldehídos, nitrógenos, sulfuros, metil 2-furoato, 5-hidroximetilfurfural y ácido grasos de cadena larga y corta que no son digeridos por las levaduras en la fase de fermentación del mosto. La turbiedad y el color café oscuro de las vinazas están asociados a las altas concentraciones de sólidos suspendidos, moléculas melanoideas y sustancias húmicas (Robles-González *et al.*, 2012). Las vinazas contienen una relación promedio de 90% de agua y 10% de sólidos. A pesar que las vinazas son biodegradables, contienen sustancias no biodegradables que son difíciles de tratar químicamente (FAO, 1998). Estas características fisicoquímicas de las vinazas provocan que las descargas de aguas residuales de las industrias tequileras contaminen ríos, lagos, suelos o tierras de cultivo provocando daños severos que impiden el cultivo por varios años; sobre todo en el caso de suelos ácidos. Por lo tanto, a fin de evitar daños ecológicos y recuperar el recurso vital, es necesario promover métodos de tratamiento de vinaza. Actualmente los pequeños productores de tequila representan el 60% de la industria del licor y generalmente, no cuentan con sistema de tratamiento de aguas residuales.

La calidad de las vinazas tequileras no cumple con las regulaciones ambientales para una descarga directa a cuerpos receptores, de acuerdo con la norma oficial mexicana, (NOM-001-SEMARNAT-1996), la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales a cuerpos receptores. Debido a la dificultad del tratamiento de las vinazas por su elevada concentración en materia orgánica, color y turbiedad se han propuesto diferentes alternativas de tratamiento. De acuerdo a Cedeño (1995), algunas propuestas de utilización de las vinazas tequileras son: el reciclar y con ello reducir volumen de desechos generados, la aplicación directa al suelo agrícola como irrigación y fertilizante, una evaporación o combustión que puede proveer de fertilizantes a las plantas, la producción de forraje de levadura, la obtención de un suplemento alimenticio para el ganado, y la disposición de nutrimentos que ofrecen las vinazas por medio de tratamiento biológico, aerobio o anaerobio.

Existen varios métodos de tratamiento que han sido aplicados a efluentes de vinaza. El objetivo principal de esos métodos ha sido disminuir el contenido de materia orgánica, compuestos fenólicos y color. Los tratamientos biológicos anaerobios y aerobios en sus diferentes configuraciones (reactores UASB, reactores en secuencia batch, reactores lecho fluidizado, filtros, lagunas, biodigestores, lodos activados) y/o con consorcios bacterianos específicos y la aplicación de hongos (Meza *et al.*, 1996; Benitez *et al.*, 2000, 2003; Kahraman y Yesilada 2003; Sirianuntapiboon *et al.*, 2004a, b; Pérez-García *et al.*, 2005; Pant y Adholeya 2007a; Thanikal *et al.*, 2007; Sangave *et al.*, 2007; Sheli y Moletta 2007; Fernández *et al.*, 2007; Jiranuntipon *et al.*, 2008; Satyawali y Balakrishnan 2008; Chandra *et al.*, 2008; Strong 2010; Buitron y Carvajal, 2010; Dedeles *et al.*, 2010), tratamientos fisicoquímicos (coagulación-floculación, electrocoagulación, adsorción y ozono (O_3) (Vilyssides *et al.*, 1997; Benitez *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2003; Martín *et al.*, 2003, 2005; Beltrán-de-Heredia *et al.*, 2005b; Kannan *et al.*, 2006; Satyawali y Balakrishnan 2007; Sangave *et al.*, 2007, Zayas *et al.*, 2007; Sreethawong y Chavadej 2008) y procesos de oxidación avanzada (Fe^{2+}/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$ y procesos de oxidación electroquímica (Manisankar *et al.*, 2003; Beltrán-de-Heredia *et al.*, 2005b; Yavuz 2007; Zayas *et al.*, 2007; Prasad y Srivastava 2009; Hadavifar *et al.*, 2010; Lucas *et al.*, 2010; Ho *et al.*, 2012) han sido reportados. La aplicación de procesos biológicos ha permitido alcanzar remociones de DQO del orden del 51 y 82.5% y de color del 7.3 y 91.2% (España-Gamboa *et al.*, 2011). Para los procesos fisicoquímicos y procesos de oxidación avanzada las remociones de DQO son del 27-92% y color del 35-99% respectivamente. Cabe mencionar que las altas remociones de DQO y color obtenidas por los procesos no biológicos las vinazas fueron previamente tratadas por otros métodos de tratamiento y/o diluidas. La descarga del efluente de los procesos de tratamiento mencionados anteriormente (aún con remoción de contaminantes) lleva una elevada concentración en materia orgánica y un color intenso. Esto se debe a que las aguas residuales contienen aún compuestos orgánicos recalcitrantes como compuestos orgánicos poliaromáticos, polifenólicos, productos de lignina, taninos y ácidos húmicos (Narkis y Rebhun 1975, 1977; Edwards y Amirtharajah, 1985).

De acuerdo a los resultados obtenidos con los trabajos de investigación y desarrollos tecnológicos en años anteriores entre el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y el Centro de Investigaciones Industriales de Québec (CRIQ) para el tratamiento de aguas residuales municipales (2005-2009) y residuos líquidos agro-industriales (granjas porcinas) en México (2009-2012), nuevamente los dos centros de investigación se unen para desarrollar una tecnología de tratamiento para aguas residuales de la industria tequilera.

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO CORRESPONDIENTE AL ACUERDO DE COOPERACIÓN IMTA-CRIQ AC.01.02.4.0.2013.0092

Desarrollar un sistema de tratamiento para las aguas residuales de la industria de fabricación de bebidas alcoholizadas (particularmente del tequila), adaptado al contexto socio-económico y climático mexicano. El sistema está constituido por: una hidrólisis de macromoléculas por digestión anaerobia o por fotólisis seguida de un tratamiento secundario en un biofiltro BIOTROPMD®, el cual podrá integrar ciertas mejoras.

Desarrollar en laboratorio uno o dos trenes de tratamiento de aguas residuales de la industria de fabricación de bebidas alcoholizadas (particularmente del tequila)

La duración del proyecto es de 48 meses (junio 2013 – mayo 2017).

2.1. Actividad 1

2.1.1. Planificación de los trabajos de I y D en laboratorio (12 meses)

- Identificación de la asociación de productores de tequila de México.- visitas industriales (1 mes).
- Caracterización del agua residual de diferentes industrias tequileras y selección de industria tipo (2 meses).
- Selección de los procesos que conforman los diferentes trenes de tratamiento (1 mes).
- Selección de uno o dos trenes de tratamiento para ser evaluados a escala laboratorio (1 meses).
- Realización de los montajes experimentales de los trenes de tratamiento que serán evaluados (3 meses).
- Arranque y estabilización de los procesos experimentales (4 meses).

2.2. Actividad 2

2.2.1. Continuación de los trabajos de I y D en laboratorio (36 meses)

- Continuar los trabajos experimentales en laboratorio de ajuste de la operación para mejorar el desempeño del tratamiento y para la obtención de parámetros de diseño (12 a 18 meses).
- Hacer un análisis preliminar de costos (2 meses).
- Protección de la propiedad intelectual (6 meses).
- Búsqueda de un socio usuario para la instalación de un sistema piloto industrial en una fábrica de producción de tequila (la instalación está condicionada a la obtención de financiamiento adicional) (12 meses).

2.3. Programa de investigación

Una tesis de doctorado de un estudiante del IMTA será realizada en el marco de este proyecto. Los trabajos de investigación serán establecidos por los expertos del CRIQ y del IMTA. Los trabajos de investigación se realizarán en el campo de los mecanismos que intervienen durante la hidrólisis de macromoléculas y sobre la mejora y la adaptación del proceso BIOTROP® al tratamiento de los efluentes de la industria del tequila.

El proyecto de doctorado tendrá una duración de aproximadamente 48 meses, será realizado en cuatro actividades:

- 1. Cursos de doctorado y definición de tema y alcances de proyecto (6 meses)
- 2. Planificación de proyecto de investigación (6 meses) y montajes experimentales (6 meses)
- 3. Experimentación en el IMTA (15 meses)
- 4. Redacción de artículos científicos y de la tesis (15 meses)

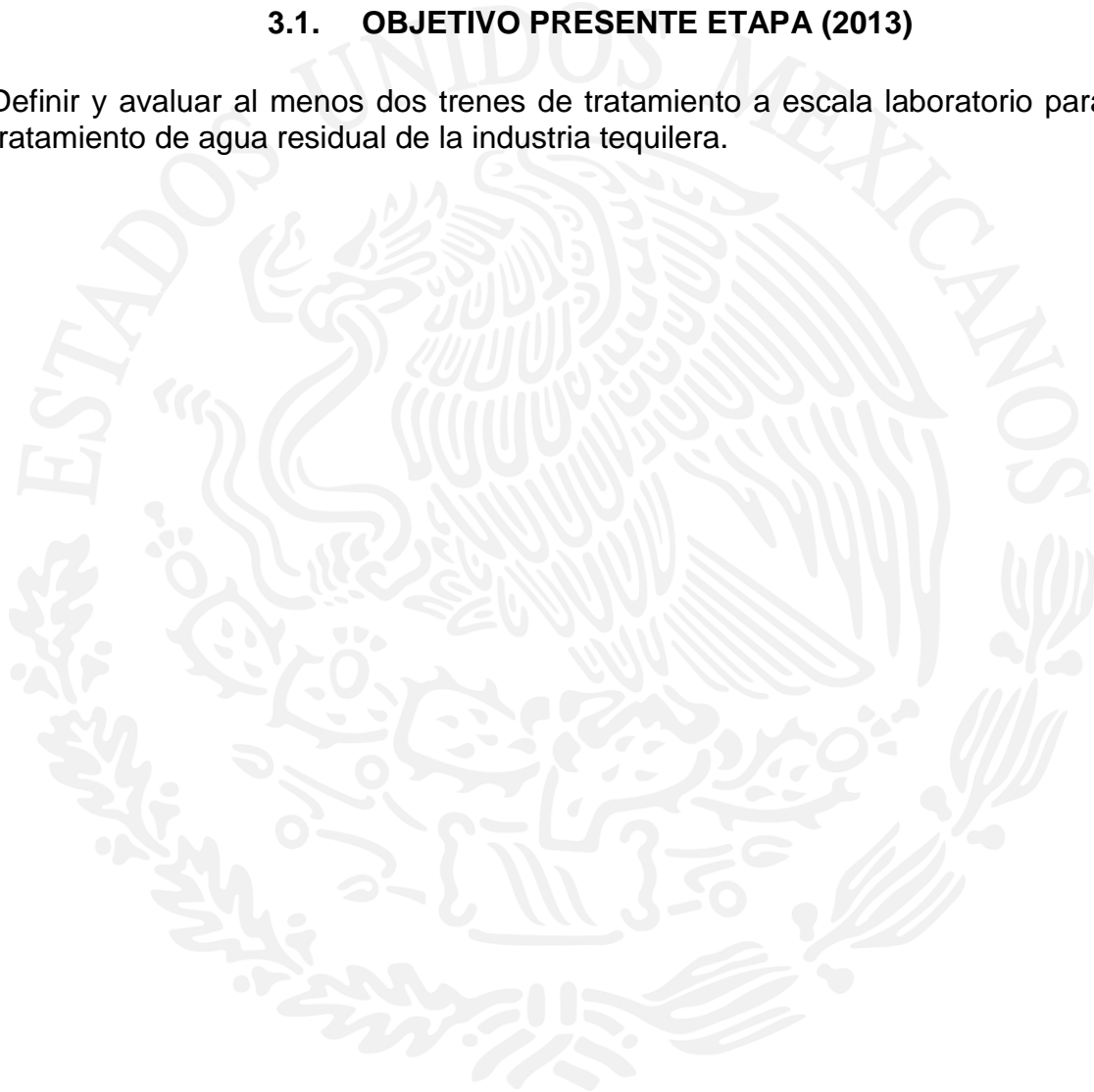
Con base en el Acuerdo AC.01.02.4.0.2013.0092 la aportación del CRIQ está reflejada en el proyecto TC 1355.4 y la aportación del IMTA esta reflejada en el proyecto TC 1309.1, ambos proyectos corresponden al desarrollo de una tecnología de tratamiento para aguas residuales de la industria tequilera. Por lo que los resultados son los mismos.

3. OBJETIVO DEL PROYECTO

Desarrollar en cuatro etapas una tecnología de tratamiento para las aguas residuales de la industria del tequila.

3.1. OBJETIVO PRESENTE ETAPA (2013)

Definir y evaluar al menos dos trenes de tratamiento a escala laboratorio para el tratamiento de agua residual de la industria tequilera.



4. METODOLOGÍA

Durante esta primera etapa de la investigación, se llevaron a cabo las siguientes actividades que se detallan a continuación.

5. Se realizó el contacto con siete industrias tequileras y mezcaleras ubicadas en el estado de Jalisco.
6. Se realizó el muestreo y la caracterización fisicoquímica de las vinazas crudas de las siete industrias.
7. Toma de 200 L de vinazas crudas de tres industrias tequileras para la realización de las pruebas de tratabilidad.
8. Se determinó los posibles sistemas de tratamiento de aguas residuales de acuerdo a las características obtenidas en el punto anterior y a los procesos reportados en la bibliografía (probados con este tipo de agua) y/o a la información proporcionada o necesidades de la industria tequilera.
9. Pruebas de tratabilidad de los procesos de tratamiento seleccionados.

4.1. Pruebas de tratabilidad

Se realizaron pruebas de tratabilidad con diferentes métodos de tratamiento. Los métodos de tratamiento que se estudiaron en esta primera etapa para el tratamiento de las vinazas fueron:

1. Sedimentación por gravedad.
2. Fotólisis directa con radiación de luz ultravioleta (UV).
3. Fotólisis UV con adición de peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂).
4. Foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂ y UV/Fe³⁺/H₂O₂).

4.1.1. Sedimentación por gravedad

Se tomó un litro de vinaza cruda y se dejó sedimentar durante un periodo de 24 h en conos de sedimentación tipo Imhoff de plástico de un litro. Se tomaron lecturas del volumen sedimentado de los sólidos de cada vinaza en diferentes intervalos de tiempo.

4.1.2. Fotólisis directa con radiación de luz ultravioleta

Esta prueba se realizó en un foto-reactor que esta conformado por una cámara de radiación UV que contiene en su interior dos lámparas UV de vapor de mercurio de baja presión germicida marca General Electric de 15 Watts. El haz de radiación de las lámparas tiene una longitud de onda de 253 nm. Cada lámpara tiene un deflector parabólico de acero inoxidable. El foto-reactor tiene dos tubos concéntricos de cuarzo uno de 2" de diámetro y otro de 1". La longitud de los tubos es de 60 cm. El volumen de tratamiento del foto-reactor es de 300 mL (Figura 2.1).



Figura 3.1. Foto-reactor utilizado para las pruebas de oxidación avanzada

Para realizar las pruebas de tratabilidad mediante este método de tratamiento se tomó un litro de vinaza cruda y se hizo recircular en el foto-reactor con una bomba peristáltica durante un periodo de 24 h.

4.1.3. Fotólisis UV con adición de H_2O_2

Para realizar las pruebas de tratabilidad con el proceso de fotólisis UV con adición de H_2O_2 se utilizó el mismo foto-reactor de la prueba anterior. A la vinaza cruda se le adicionó H_2O_2 al 50% grado industrial y se recirculó en el foto-reactor durante un periodo de 24 h.

4.1.4. Foto-Fenton ($UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ y $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$)

Las vinazas crudas se sometieron a dos procesos fotoquímico; uno utilizando el ion ferroso (Fe^{2+}) y el otro utilizando el ion férrico (Fe^{3+}). Para las pruebas con adición de H_2O_2 y Fe^{2+} , a la vinaza cruda se le adicionó H_2O_2 al 50% grado industrial y una solución de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ al 1% del ion Fe^{2+} . En el siguiente proceso, a la vinaza se le adicionó H_2O_2 al 50% grado industrial y una solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 1% del ion Fe^{3+} . Después de la adición de los reactivos químicos, las vinazas fueron recirculadas en el foto-reactor durante un periodo de 24 h.

4.2. Análisis

La caracterización de los efluentes de vinazas de las siete industrias se realizaron utilizando las técnicas del *Standard Methods* (APHA 2005) y las normas mexicanas que se señalan en la Tabla 3.1.

En el caso de las pruebas de tratabilidad, las muestras de vinazas fueron tomadas antes y después de cada tratamiento para su determinación analítica. Los parámetros fisicoquímicos que fueron determinados se muestran en la Tabla 3.1. Se utilizaron técnicas espectrofotométricas para determinar la DQO total y soluble, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃, Cl¹⁻, S²⁻, NT, PT, PO₄³⁻, color real y aparente y turbiedad. En el caso del COT se utilizaron dos técnicas: espectrofotometría (método Hach) y el método de desarrollo por el IMTA en el cual utilizan un analizador TOC-500/5050. Los SST y SSV se determinaron mediante técnicas gravimétricas. Los parámetros de campo (pH, temperatura, conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales) se midieron por medio de potenciometría utilizando un multiparámetro Hach. La demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) se determinó mediante la técnica de respirometría utilizando un respirómetro Hach.

Los barridos espectrofotométricos se realizaron en un espectrofotómetro UV/vis Cintra 5. Además se realizaron a las vinazas crudas y tratadas las determinaciones de azúcares reductores por el método de Somogyi-Nelson (Ros *et al.*, 1992) y de proteínas por el método de Lowry (Lowry *et al.*, 1951).

Tabla 3.1. Parámetros fisicoquímicos determinados a las vinazas de las industrias tequileras

PARÁMETRO	MÉTODO ANALÍTICO Y/O NORMA/REFERENCIA
pH	Potenciométrico
Temperatura (T°C)	Potenciométrico
Conductividad eléctrica (mS/cm)	Potenciométrico
Sólidos disueltos totales (SDT) (mg/L)	Potenciométrico
Color verdadero (PtCo)	Método Hach
Color aparente (PtCo)	Método Hach
Turbiedad (NTU)	Método Hach
Demanda Química de Oxígeno (DQO) total (mg/L)	NMX-AA-030-SCFI-2001, APHA 2005, Método Hach
DQO soluble (mg/L)	NMX-AA-030-SCFI-2001 APHA 2005, Método Hach
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅) (mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001, respirometría (método Hach)
Carbono orgánico Total (COT) (mg/L)	IMTA-CAQAC6-14, Método Hach
Cloruros (Cl ¹⁻) (mg/L)	NMX-AA-073—SCFI-2001

Fenoles totales (mg/L)	NMX-AA-050-SCFI-2001
Ortofosfatos (PO_4^{3-}) (mg/L)	APHA, Método Hach
Fósforo total (PT) (mg/L)	NMX-AA-029-2001, Método Hach
Nitrógeno amoniacal (N-NH_4) (mg/L)	APHA 2005, Método Hach
Nitrógeno de nitritos (N-NO_2) (mg/L)	NMX-099-SCFI-2006, Método Hach, EPA 353.2-1993
Nitrógeno de nitratos (N-NO_3) (mg/L)	NMX-079-SCFI-2001, Método Hach, EPA 353.2-1993
Nitrógeno Total Kejeldahl (NTK) (mg/L)	IMTA-CAQAF6-61
Nitrógeno total (NT) (mg/L)	Método Hach
Sulfatos (SO_4^{2-}) (mg/L)	NMX-AA-074-SCFI-1981, Método Hach
Sulfuros (S^{2-}) (mg/L)	NMX-AA-084-SCFI-1982, Método Hach
Sólidos Totales (ST) (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos Totales Fijos (STF) (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos Totales Volátiles (STV) (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos Suspendidos Totales (SST) (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2001, APHA 2005
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2001, APHA 2005
Acidez mineral (mg CaCO_3 /L)	NMX-AA-036-SCFI-2001
Acidez total (mg CaCO_3 /L)	NMX-AA-036-SCFI-2001
Grasas y Aceites (GyA) (mg/L)	NMX-AA-005-SCFI-2000
Metales pesados (mg/L)	
Calcio (Ca)	
Cobre (Cu)	
Fierro (Fe)	
Manganeso (Mn)	
Magnesio (Mg)	NMX-AA-051-SCFI-2001
Plomo (Pb)	
Sodio (Na)	
Potasio (K)	
Zinc (Zn)	
Coliformes fecales (CF) (NMP/100 mL)	Número más probable (NMP). NMX-AA- 042-1987
Biogás (CH_4 y CO_2)	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD)
Ácidos Grasos Volátiles (AGV's)	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama (FID)
Azúcares reductores	Método de Somogyi-Nelson 1992
Proteínas	Método de Lowry 1951

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Industrias tequileras

Con la intervención de la Dirección de Inspección Ambiental de la Procuraduría Estatal de Protección al Ambiente a través del Ing. Héctor Rafael Panduro Rendón y de la Junta Intermunicipal del Medio Ambiente para la Gestión Integral de la Cuenca Baja del Río Ayuquila con el Biol. Arturo Pizano Portillo) fue posible realizar las visitas y tomas de muestras de vinazas a cuatro industrias tequileras y a tres industrias mezcaleras. Las industrias tequileras que dieron su autorización para poder realizar los trabajos fueron: Tequila El Charro, Tequila Centinela, Tequilera Siete Leguas y Tequilera La Cofradía. En el caso de las industrias mezcaleras: Tres Coronas, Grupo Vinícola el Lixir S.A. de C.V. (El Roble) y Don Pancho.

En cada industria se realizó un recorrido de la planta. En la Figura 4.1, se muestra un panorama general de las visitas que se realizaron a las industrias tequileras y mezcaleras. Durante el recorrido de las plantas se observaron los principales puntos de generación de vinazas de los procesos productivos del tequila y mezcal (Figura 4.2). Todas las industrias visitadas se encuentran en el estado de Jalisco.

De todas las industrias que se visitaron solo Tequila Centinela cuenta con un sistema de tratamiento conformado por una laguna para el ajuste del pH y digestores anaerobios (Figura 4.3). Después del tratamiento, las vinazas son utilizadas para riego de campos de cultivo. En el caso de la tequilera La Cofradía las vinazas generadas son aeradas con ajuste del pH y composteadas. El resto de las industrias vierten sus vinazas al suelo.

5.2. Muestreo y caracterización fisicoquímica de los efluentes de vinazas de la industria tequilera

Al final del recorrido de las industrias visitadas y una vez expuesto los antecedentes del proyecto se realizó el muestreo de las vinazas. En el muestreo se tomaron muestras simples las cuales fueron preservadas con diferentes reactivos químicos a una temperatura de 4°C. En la Figura 4.4 se muestra el muestreo de vinazas realizado en las tequileras y mezcaleras. De tequila Centinela, La Cofradía, y la mezcalera Los Robles, se tomaron 200 L de vinaza cruda recientemente generada. Los 600 litros de vinazas fueron transportados hasta el IMTA y almacenados a una temperatura de 2°C. Estas vinazas están siendo utilizadas para las pruebas experimentales.

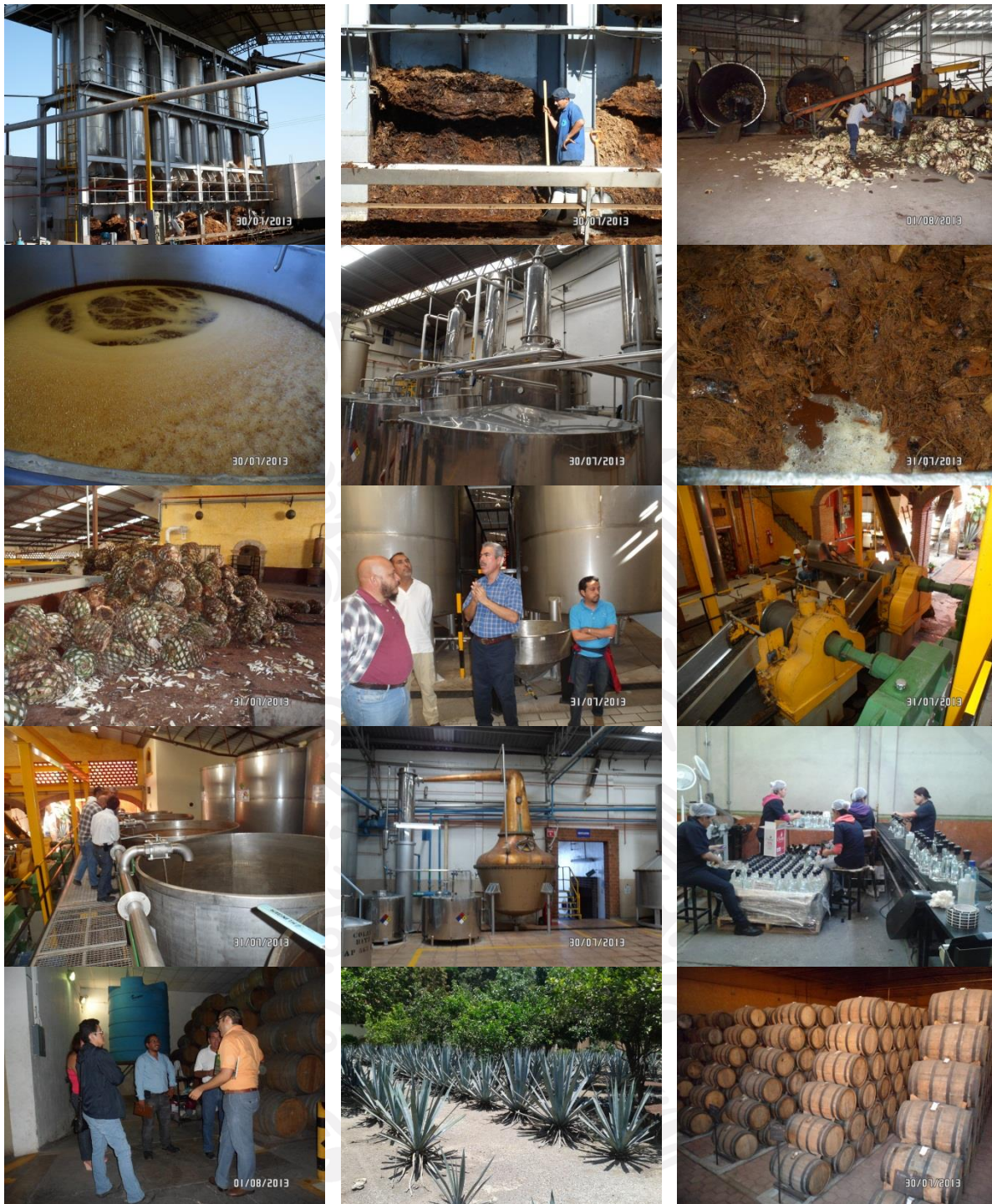


Figura 4.1. Visita del personal del IMTA a las industria tequileras y mezcaleras



Figura 4.2. Efluentes de vinazas de las industrias tequileras y mezcaleras



Figura 4.3. Digestores anaerobios para el tratamiento de vinazas de la tequilera Centinela



Figura 4.4. Muestra de vinazas crudas de las industrias tequileras y mezcaleras

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del muestreo de los efluentes de vinazas de las siete industrias tequileras y mezcaleras. De acuerdo a la caracterización fisicoquímica, las vinazas presentaron valores altos de DQO, DBO₅ y COT. En la mezcalera el Roble se detectó la presencia de CF. La presencia se debe a la forma de producción del mezcal la cual es artesanal y al lugar de fabricación.

Tabla 4.1. Características de los diferentes efluentes de vinazas crudas

Parámetro	Tequila El Charro	Tequila Centinela	Tequileria Siete Leguas	Tequileria La Cofradia	Mezcalera Tres Coronas	Mezcalera El Roble	Mezcalera Don Pancho
pH	2.8	3.6	3.2	3.5	4.2	4.1	4.1
Temperatura (T°C)	71	73.5	70	70	72	73	72
Conductividad eléctrica (mS/cm)	3.7	2.37	1.9	3,210	3.25	4.28	4.05
SDT (mg/L)	1,530	1,131	926	1,644	1,667	2,200	2,090
Color aparente(Pt-Co)	51,250	43,750	11,700	36,600	22,800	48,000	22,000
Color verdadero (Pt-Co)	20,600	12,300	3,900	8,300	9,900	19,700	12,800
Turbiedad (NTU)	2,750	2,500	800	3,050	1,000	3,200	500
DQO total (mg/L)	27,900	37,500	17,475	25,025	22,800	48,125	33,475
DQO soluble (mg/L)	23,830	25,650	14,900	23,821	19,550	26,980	25,640
DBO ₅ (mg/L)	17,626	20,926	13,501	23,453	16,576	26,101	25,276
COT (mg/L)	14,662	16,655	9,158	12,350	13,083	21,443	19,280
Cl ⁻ (mg/L)	1.5	5.4	7.4	3.2	21.7	52.2	128
Fenoles totales (mg/L)	0.46	0.43	0.56	0.12	0.07	6.14	0.42
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	108.1	67.8	48.5	448.4	51.3	40.2	61.9
PT (mg/L)	325	808.8	248.8	377.5	687.5	876.3	237.5
N-NH ₄ (mg/L)	575	422.5	153	177	275	537.5	675
N-NO ₂ (mg/L)	0.262	0.23	0.2	0.1	0.21	0.3	0.3
N-NO ₃ (mg/L)	0.1	0.1	0.35	0.08	0.24	1	0.24
NT (mg/L)	812.5	587.5	462.5	185	437.5	700	312.5
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,275	190	120	850	325	650	525
S ²⁻ (mg/L)	9	7.6	2.2	5.6	3.2	12.1	1.3
ST (mg/L)	35,624	32,817	15,348	19,100	21,251	56,355	31,374
STF (mg/L)	2,579	1,923	1,096	1,610	2,283	6,919	3,074
STV (mg/L)	33,045	30,894	14,252	17,490	18,968	49,436	28,600
SST (mg/L)	6,660	6,150	1,150	5,000	900	15,750	1,050
SSV (mg/L)	5,650	5,350	1,000	3,500	800	12,700	850
Acidez mineral (mg CaCO ₃ /L)	192	148	110	140	148	141	211
Acidez total (mg CaCO ₃ /L)	584	267	196	250	274	256	352
GyA (mg/L)	-	-	81.7	82.1	27.4	129	14
Metales pesados (mg/L)							
Ca	564.7	489.2	185.6	48.6	424.8	1,292.6	740.1
Cu	0.274	0.2	1.9	0.7	0.148	3.8	1.8
Fe	23.5	15.04	13.6	1.2	17.5	42.3	22.5
Mn	0.637	0.623	0.266	0.05	0.371	1.02	0.807
Mg	178.4	147.1	116	127	177.6	414.6	146.5
Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.16	<0.1
Na	22.5	16.4	29.7	25	76.2	206	84.7
K	321.9	275.4	185.9	301	430.1	412.8	516.8
Zn	0.422	0.411	0.425	<0.1	0.773	1.08	1.02
CF (NMP/100 mL)	ND	ND	ND	ND	ND	40	ND

La temperatura promedio de las descargas de las vinazas fue de 71°C con un pH entre 2.8 y 4.1. La DQO fue de 22,800-48,125 mg O₂/L y la DBO₅ se determinó entre 13,501 y 26,101 mg O₂/L. El COT fue de 9,158-21,443 mg C/L. La relación DBO₅/DQO es mayor a 0.6 lo que indica que las vinazas son biodegradables. La concentración de fenoles fue baja menor a 6.1 mg/L. Las vinazas presentan altas concentraciones de sólidos (mayor a 15,348 mg/L). Existen concentraciones altas de nitrógenos y fósforos. Los metales que se encontraron con mayores concentraciones fueron Ca, Fe, Mg, Na y K.

5.3. Pruebas de tratabilidad

Las pruebas de tratabilidad se realizaron utilizando los tambos de 200 L de vinazas que fueron tomadas de la tequilera 7 Leguas, La Cofradía y la mezcalera El Roble.

5.3.1. Sedimentación por gravedad

El objetivo de esta prueba fue separar los sólidos sedimentables por gravedad utilizando un cono de sedimentación Imhoff en un periodo de 24 h (Figura 4.5). Para la vinaza de 7 Leguas la cantidad de sólidos sedimentados fue de 14 mL en un periodo de 90 min. Después de 24 h de sedimentación el volumen de sólidos fue de 14 mL. Este comportamiento indica que solo el 1.4% de la vinaza de 7 Leguas corresponde a sólidos que se pueden separar por gravedad. Para la vinaza de La Cofradía y El Roble, el volumen sedimentado de sólidos durante 190 min fue de 440 y 400 mL respectivamente (Figura 4.6). Después de este periodo de tiempo el volumen de sólidos no varió. Estos valores representan el 40-44% de sólidos sedimentables contenidos en las vinazas.



Figura 4.5. Pruebas de sedimentación en conos Imhoff

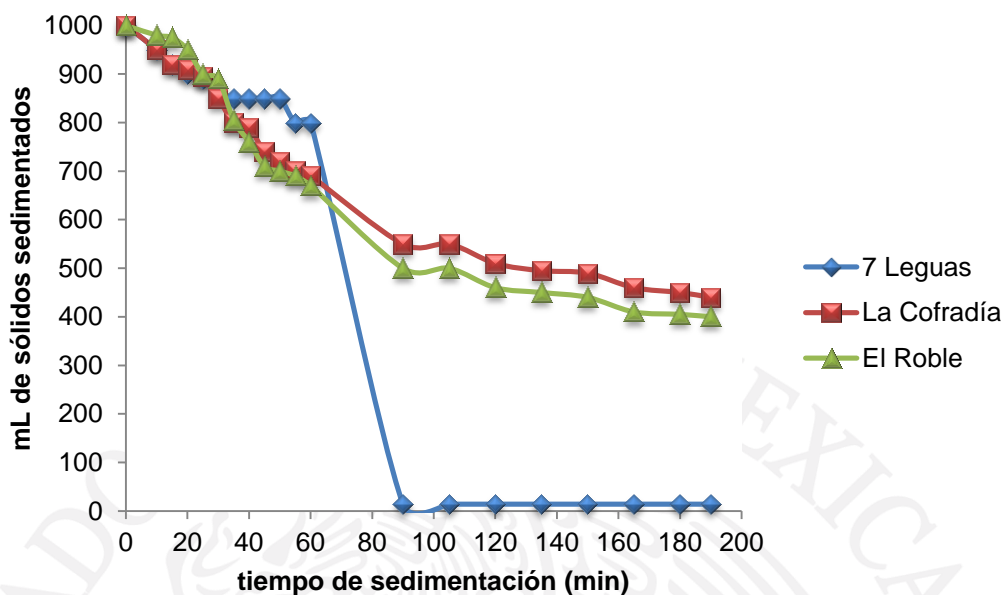


Figura 4.6. Volumen de sólidos durante la sedimentación por gravedad

En la Tabla 4.2 se muestra los resultados obtenidos después de la sedimentación de las vinazas. Se observa que con la sedimentación por gravedad en un periodo menor a 3.1 h, la turbiedad del agua bajó hasta un 75%. Este comportamiento fue influido por la remoción alta de SST los cuales fueron mayores al 67%. La remoción de color para las tres vinazas fue entre el 28 y 47%.

Tabla 4.2. Resultados de las pruebas de sedimentación

Parámetro		7 Leguas	La Cofradía	El Roble
Turbiedad (NTU)	Cruda	2,180	3,100	1,400
	Sobrenadante	930	750	520
Color aparente (Pt-Co)	Cruda	28,000	37,500	38,000
	Sobrenadante	19,300	19,600	27,200
SST (mg/L)	Cruda	1,075	7,000	14,500
	Sobrenadante	345	325	310

A pesar de que la sedimentación por gravedad genera remociones altas de estos parámetros los sobrenadantes presentan color y turbiedad ya que existen compuestos orgánicos disueltos que generan color al agua (principalmente ácido húmicos y melanoidinas).

5.3.2. Procesos de oxidación avanzada

El objetivo de la aplicación de procesos de oxidación avanzada fue realizar una hidrólisis de las vinazas para el rompimiento de las macro-moléculas, reducción del contenido de materia orgánica y/u otros contaminantes. Los procesos de oxidación que se utilizaron fueron: Fotólisis con radiación UV, Fotólisis con adición de peróxido de hidrógeno.

5.3.3. Fotólisis UV

El tiempo de exposición con radiación UV que se le aplicó a las vinazas fue de 24 h. En la Tabla 4.3, se muestran los resultados obtenidos de la prueba de fotólisis con lámparas UV. La remoción de DQO para la vinaza de 7 Leguas, La Cofradía y El Robles fue del 6.8, 26 y 5% respectivamente. Lo fotólisis UV afecto más a la vinaza de la Cofradía.

Tabla 4.3. Aplicación de fotólisis UV a la vinaza cruda

Parámetro	7 Leguas		La Cofradía		El Roble	
	Influyente	Efluyente	Influyente	Efluyente	Influyente	Efluyente
pH	3.5	3.6	3.8	3.9	3.8	3.9
Conductividad eléctrica (mS/cm)	1.7	1.9	3.21	3.4	4.44	5.04
SDT (mg/L)	846	999	1,644	1,774	2,310	2,640
Color aparente (Pt-Co)	26,800	21,350	36,600	47,400	37,400	61,250
Color verdadero (Pt-Co)	14,500	2,400	8,300	6,700	11,200	15,550
Turbiedad (NTU)	1,000	1,200	3,050	3,400	1,400	4,710
DQO total (mg/L)	15,400	14,350	25,025	18,525	40,100	38,150
NT (mg/L)	125	85	185	157.5	150	220
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	162.6	91.6	448.4	90.1	763	52.5
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	337.5	612.5	850	950	1,375	2,150
S ²⁻ (mg/L)	15.8	3.4	5.6	7.6	71.8	12.4
PT (mg/L)	30	8.7	377.5	455	1,111	807.5
SST (mg/L)	512.5	1,600	4,660	6,375	8,500	10,700

La radiación de UV afecto de manera favorable a los fosfatos, sulfuros, PT y color verdadero. Sin embargo con la exposición de luz UV se aumentaron los SST, sulfatos, la conductividad eléctrica, SDT y el color aparente. Esta respuesta indica una posible hidrólisis de las vinazas causando una disminución y aumento de los valores y/o concentraciones de los contaminantes. La posible hidrólisis de las vinazas se puede ver en los espectros UV-vis de las tres vinazas crudas y tratadas en donde se nota el cambio de las bandas espectrales (Figura 4.7).

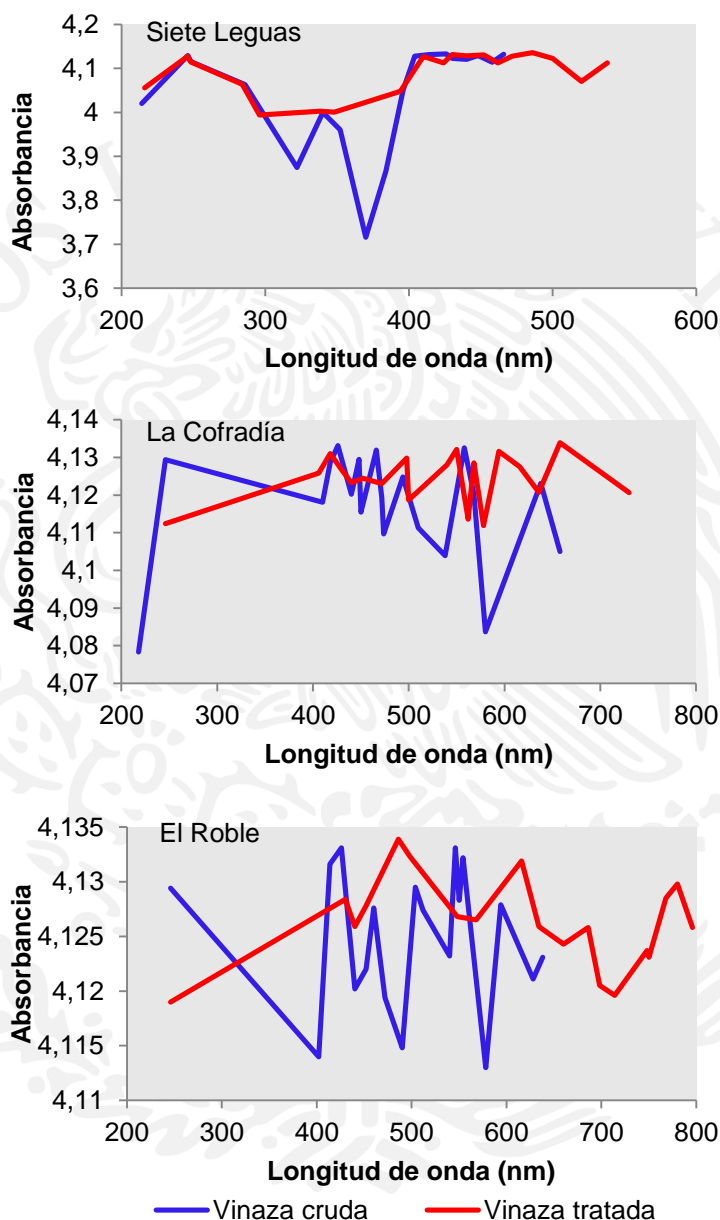


Figura 4.7. Barridos espectrofométricos de las vinazas crudas y tratadas con fotólisis UV

En la Figura 4.8 se muestra imágenes de las vinazas crudas y tratadas con fotólisis UV. Se observa que no existe diferencia entre una vinaza cruda y tratada aplicando este proceso.



Figura 4.8. Tratamiento de vinazas con fotólisis UV

5.3.4. Fotólisis UV con adición de H_2O_2

Se realizaron dos corridas experimentales: en la primer corrida a cada vinaza se le adicionó 1,000 mg H_2O_2 /L (2 mL) y en la segunda corrida se adicionó 2,500 mg H_2O_2 /L que corresponde 5 mL H_2O_2 . El tiempo de reacción H_2O_2 + luz UV fue de 24 horas. No se ajustó el pH de las vinazas. En la Tabla 4.4 se muestran parámetros de respuestas que se utilizaron para evaluar al proceso de oxidación avanzada. En este caso se utilizó el COT y DOB_5 para determinar el contenido de materia orgánica. No se determinó DQO debido a la interferencia del peróxido con la técnica. Se observa que la mejor dosis de H_2O_2 para los tres casos fue de 2 mL (1,000 mg/L).

La remoción de DBO_5 y COT para la vinaza de la siete Leguas fue de 12.5 y 10.6% respectivamente. Para la vinaza de la Cofradía, la remoción de la DBO_5 fue de 9.4% y del COT fue de 3.6%. En la vinaza de El Roble el contenido de materia orgánica se incrementó con la adición del agente oxidante. A pesar de generarse una remoción baja de materia orgánica, la remoción de sulfatos fue mayor al 58%.

En el caso la prueba con fotólisis UV sin adición de peróxido no hubo remoción de SO_4 . La conductividad eléctrica y SDT de las vinazas con la presencia de H_2O_2 disminuyó entre 3 y 4 órdenes de magnitud. El comportamiento del nitrógeno, fósforos, colores y sólidos fue similar a la prueba de fotólisis. El aumento en la concentración de peróxido no mejoró la remoción de los contaminantes presentes en las tres vinazas.

Tabla 4.4. Aplicación de fotólisis UV con adición de H₂O₂

Parámetro	7 Leguas			La Cofradía			El Roble		
	Influyente	Efluente		Influyente	Efluente		Influyente	Efluente	
		1,000 mg H ₂ O ₂ /L	2,500 mg H ₂ O ₂ /L		1,000 mg H ₂ O ₂ /L	2,500 mg H ₂ O ₂ /L		1,000 mg H ₂ O ₂ /L	2,500 mg H ₂ O ₂ /L
pH	3.5	3.44		3.8	3.7	3.6	3.8	3.7	3.7
Conductividad eléctrica (mS/cm)	1.69	0.41	0.5	3.21	0.71	0.79	4.44	1.01	1.07
SDT (mg/L)	846	202	246	1,644	346	384	2,310	500	523
Color aparente (Pt-Co)	26,800	23,500	27,900	36,600	42,800	17,000	37,400	73,750	106,000
Color verdadero (Pt-Co)	14,500	10,700	2,900	8,300	2,440	11,700	11,200	17,900	17,000
Turbiedad (NTU)	1,000	1,235	1,080	3,050	3,350	3,840	1,400	3,975	10,800
DBO ₅ (mg/L)	19,613	17,209	18,032	23,453	21,241	22,002	37,822	41,094	42,325
COT (mg/L)	8,430	7,540	7,820	12,350	11,900	12,504	20,625	21,250	22,674
NT (mg/L)	185	62.5	147.5	185	145	170	150	110	192.5
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	162.6	74.5	46.5	448.4	93.3	65.3	763	70.8	39
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	337.5	140	150	850	50	110	1,375	250	530
S ²⁻ (mg/L)	15.8	3	3	5.6	9.8	8.3	71.8	8.4	18.5
PT (mg/L)	30	26.2	40	377.5	425	288.7	1,111	367	1,025
SST (mg/L)	512.3	2,050	1,675	4,660	5,800	9,975	8,500	7,400	26,925

En la Figura 4.9 se muestran los espectros de las vinazas con fotólisis UV con adición de H₂O₂. Se observa que con la presencia de H₂O₂ si existen variaciones entre los barridos espectrofotométricos de las vinazas crudas y las tratadas con peróxido lo cual indica una hidrólisis de las vinazas.

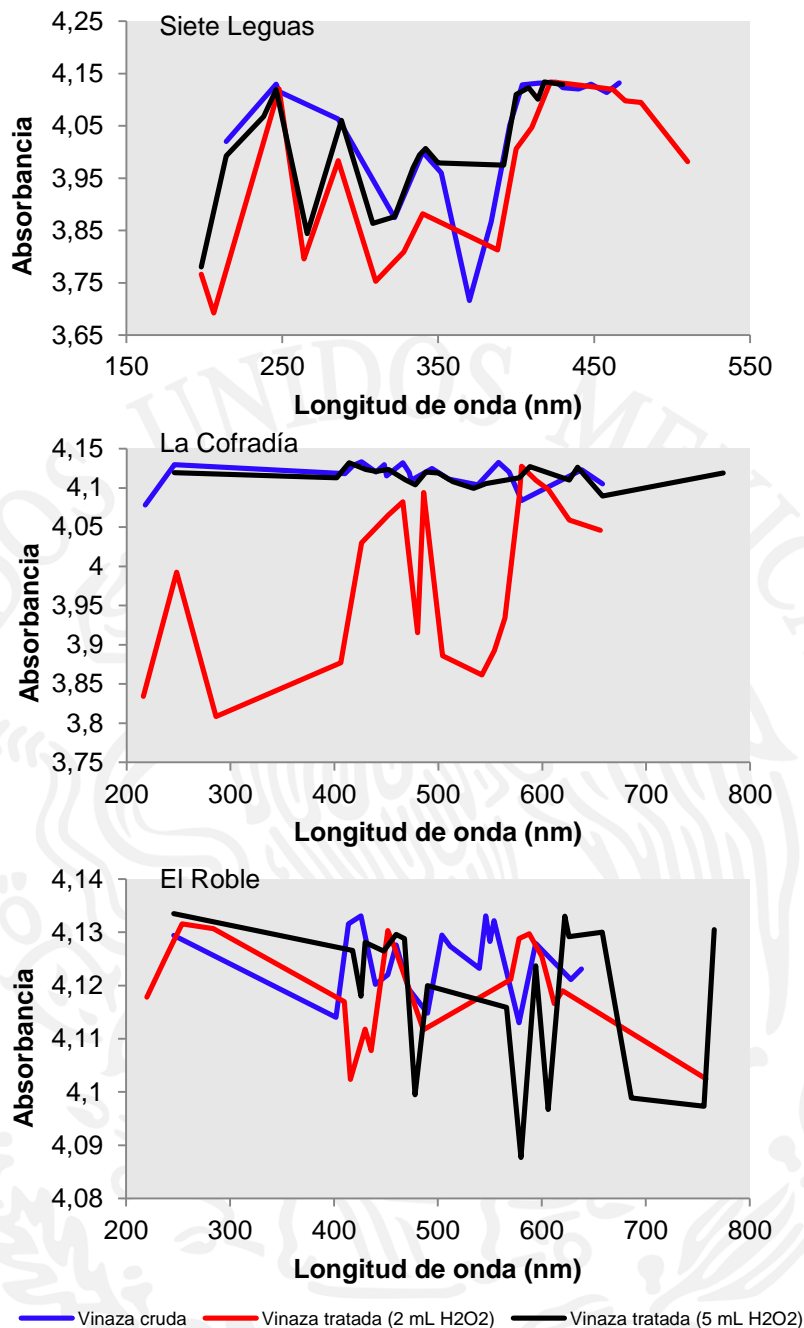


Figura 4.9. Barridos espectrofométricos de las vinazas crudas y tratadas con fotólisis UV con adición de H_2O_2

Con la mejor dosis de peróxido se trazo una cinética de remoción en un periodo de 24 horas. En la Figura 4.10 y 4.11 se muestra la remoción de COT, NT, PT, SST y color aparente a través del tiempo. Se observa que la mayor remoción de COT se presenta en un periodo de 12 h. Después de las 12 h, el COT se incrementa

debido posiblemente a la hidrólisis de las vinazas. Este comportamiento se ve reflejado con el incremento de los SST en el efluente tratado y por lo tanto un aumento en el color aparente.

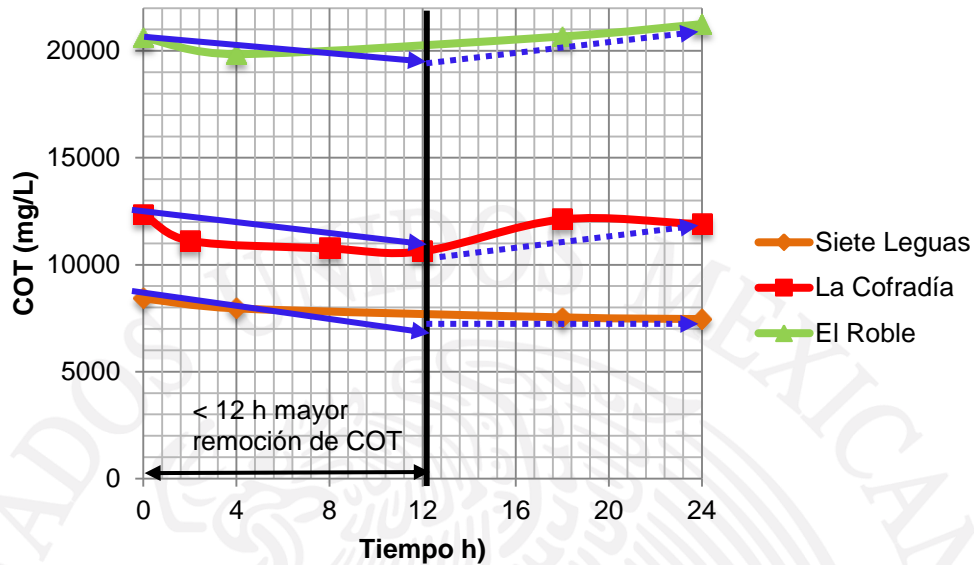


Figura 4.10. Remoción COT a través del tiempo mediante fotólisis UV con adición de H_2O_2

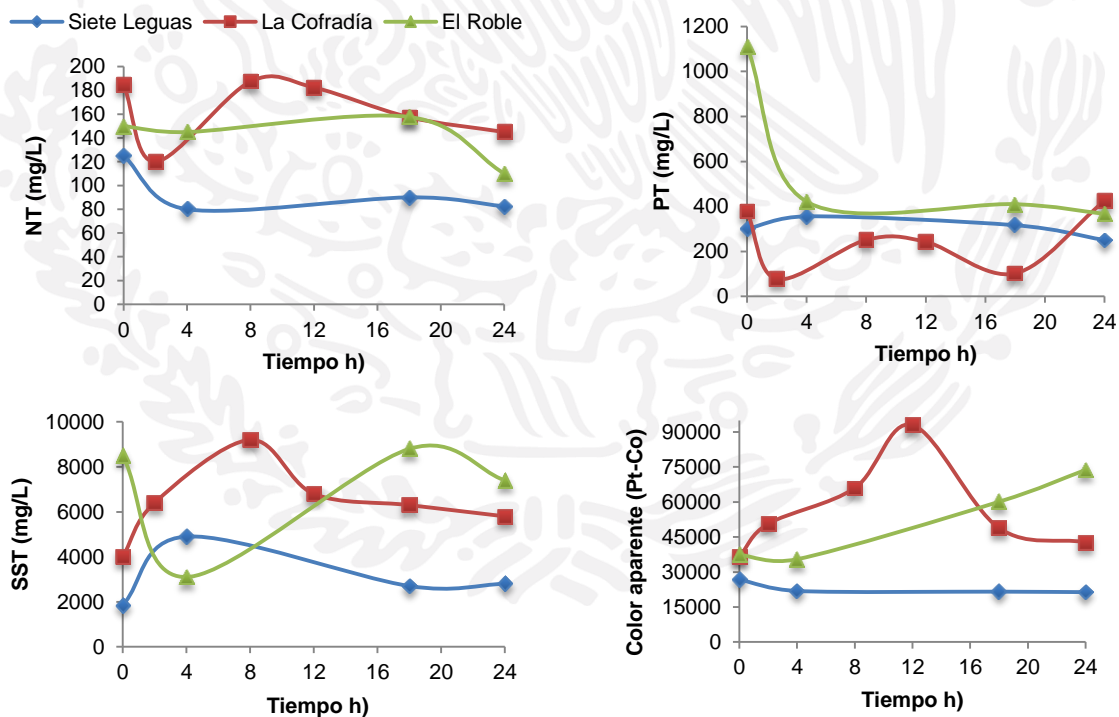


Figura 4.11. Remoción NT, PT, SST y color a través del tiempo mediante fotólisis UV con adición de H_2O_2

En el caso del NT y PT se muestra que la mayor remoción de estos parámetros se presenta entre un periodo de 4 y 18 h para el caso de las vinazas de siete Leguas y el Roble. En caso de la Cofradía existe una tendencia de aumento y disminución de la concentración del NT y PT. Para ser que la concentración de ST y SST es un factor importante en la remoción de los contaminantes presentes en la distintas vinazas. En la Figura 4.12 se muestra la característica física de las vinazas antes y después del tratamiento mediante oxidación química. La incorporación de peróxido sobre las vinazas forma una especie torta espesa que genera que los sólidos, colores y turbiedades se incrementen durante el tratamiento. Este comportamiento indica que el peróxido de hidrógeno actuó más con los sólidos presentes en las vinazas que con el agua y el material disuelto.



Figura 4.12. Característica física de la vinaza tratada mediante fotólisis UV con adición de H_2O_2

Por otro lado se realizaron barridos espectrofométricos de las vinazas en cada intervalo de tiempo durante la fotólisis UV/ H_2O_2 (2 mL de peróxido de hidrógeno). En la Figura 4.13 se muestra que desde las 4 horas de reacción la banda del espectro de las tres vinazas cruda cambia durante el tratamiento. Para un tiempo de reacción entre 18 y 24 horas las estructuras de las bandas espectrales no

cambian significativamente lo que indica que la hidrólisis de las vinazas se genera durante las primeras 4 horas de reacción.

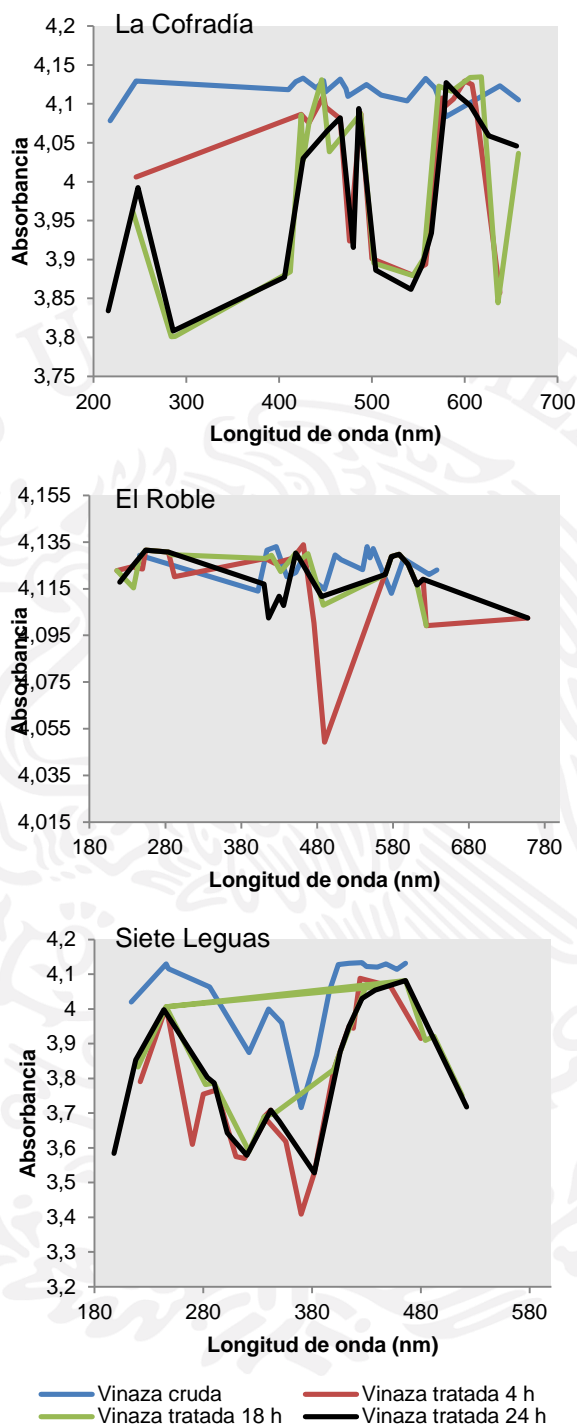


Figura 4.13. Barridos espectrofotométricos en diferentes intervalos de tiempo durante la fotólisis UV/H₂O₂ de las vinazas

En la siguiente Tabla 4.5 se muestra las concentraciones de proteínas y azúcares reductores antes y después de la fotólisis UV/H₂O₂. Las vinazas presentan grandes cantidades de proteínas entre el rango de 6,305 y 18,911 mg/L. Las cantidades de proteínas tienen relación con la DQO, DBO₅ y COT de la vinaza entre más sea el contenido de proteínas mayor será la cantidad de DQO, DBO₅ y COT. Se muestra que la hidrólisis de las vinazas fue llevada a cabo a partir de las primeras 4 horas de reacción como se demostró con las bandas espectrales de las vinazas ya que durante las primeras existe rompimiento de las proteínas más grandes aumentándose su concentración seguida por una disminución de las mismas.

Tabla 4.5 Proteínas y azúcares reductores durante la fotólisis UV/H₂O₂

Parámetro	7 Leguas		La Cofradía		El Roble	
	Proteínas (mg/L)	Azúcares reductores (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Azúcares reductores (mg/L)	Proteínas (mg/L)	Azúcares reductores (mg/L)
Vinaza Cruda	6,305	51.3	10,640	172.3	18,911	291
Vinaza tratada 4 horas de reacción	7,173	161	11,697	245.4	11,988	281
Vinaza tratada 18 horas de reacción	6,990	147.7	17,461	119.3	11,697	128.2
Vinaza tratada 24 horas de reacción	8,553	212.3	8,126	219.2	11,493	113.2

5.3.5. Foto-Fenton (UV/Fe³⁺/H₂O₂ y UV/Fe²⁺/H₂O₂)

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados del proceso foto-Fenton para el tratamiento de las vinazas. Las dosis que se utilizaron para el foto-Fenton UV/Fe³⁺/H₂O₂ y UV/Fe²⁺/H₂O₂ fueron 2 mL de H₂O₂ y 50 mg/L del ion de hierro (en sus dos estados de oxidación). Se tomaron muestras a las 2 y 24 horas de reacción. Para esta prueba solo se utilizó la vinaza de la tequilera La Cofradía ya que esta se encuentra en un rango intermedio de concentraciones de contaminantes entre demás vinazas crudas.

El proceso foto-Fenton generó remociones bajas de COT. Se observa que la mayor remoción de COT en los dos casos se lleva a cabo durante las primeras 4 horas, muy similar a las pruebas realizadas anteriormente, asimismo la

concentración de carbono se incrementa cuando se aumenta el tiempo de reacción y la cantidad de H_2O_2 . La remoción máxima de COT con foto-Fenton UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 fue del 12.1% y del 4.9% utilizando foto-Fenton UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 . La adición de un catalizador en este caso el ion férrico mejoró ligeramente la remoción de materia orgánica, sin embargo el aumento del mismo no mostró remociones significativas de COT. Hasta ahora, el proceso de oxidación avanzada utilizando el ion férrico ha sido más eficiente junto con la fotólisis UV sin adición de H_2O_2 .

Tabla 4.6. Tratamiento de la vinaza de La Cofradía utilizando foto-Fenton

Parámetro	Vinaza cruda	UV/ Fe^{2+}/H_2O_2		UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 (5 mL $FeCl_3$ /2 mL H_2O_2)		UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 (20 mL $FeCl_3$ /10 mL H_2O_2)	
		2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 H
Tiempo de reacción	-	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 H
COT (mg/L)	12,350	11,750	11,900	10,860	11,680	11,390	11,560
Remoción (%)	-	4.9	3.6	12.1	5.4	7.7	6.4

6. CONCLUSIONES

Se visitaron siete industrias tequileras y mezcaleras. Asimismo se muestrearon y caracterizaron los siete efluentes de vinazas de estas industrias. La DQO de las vinazas crudas estuvo en el rango de 22,800-48,125 mg O_2/L con pH menores a 4 unidades y temperaturas de 71°C. Es posible generar una hidrólisis de las vinazas crudas utilizando procesos de oxidación avanzada. El proceso que generó mayor remoción de materia orgánica medida como DQO y COT fue la fotólisis UV y el proceso foto-Fenton (UV/ Fe^{3+}/H_2O_2) con dosis bajas de reactivos químicos. Sin embargo las remociones de materia orgánica fueron bajas. De acuerdo con los barridos espectrofotométricos y a las cinéticas de remoción, la hidrólisis de las vinazas crudas y las mayores remociones de los contaminantes se obtienen en un periodo menor a 12 horas de reacción. Después de ese tiempo la concentración de algunos contaminantes se incrementan producto de la hidrólisis de compuestos de mayor peso molecular.

No se ha cumplido con el 100% de las actividades planteadas para el 2013 (actividad 1 del punto 2.1.1.) pero se sigue trabajando con los montajes de los trenes de tratamiento que serán evaluados.

Se definieron los procesos de tratamiento que conformaran los trenes de tratamiento. Los procesos que serán estudiados son los siguientes: reactores anaerobios, biofiltros con diferentes medios orgánicos y bio-reactores con membranas.

7. BIBLIOGRAFIA

- Beltran J., Dominguez J., Partido E. (2005). Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses). *Water Science and Technology*. 51: 159-166.
- Benitez F., Real F., Acero J., Garcia J. Sanchez M. (2003). Kinetics of ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes. *Journal of Hazardous Materials*. 101: 203–218.
- Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Real F.J., Acero L. (2000). Wine vinasses treatment by ozone and an activated sludge system in continuous reactors. *Bioprocess Engineering*. 23: 149-154.
- Buitron G., Carvajal C. (2010). Biohydrogen production from tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. *Bioresource Technology*. 101: 9071-9077
- Cámara Nacional de la Industria del Tequila http://www.tequileros.org/main_es.php#. Accedido 09 de diciembre 2013.
- Cedeño C.M. (1995). Tequila production. *Critical Reviews in Biotechnology*. 15: 1-11.
- Chandra R., Bharagava R.N., Rai V. (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*. 99: 4648-4660.
- Consejo Regulador del Tequila (<http://www.crt.org.mx>). Accedido 10 de diciembre 2013.
- Dedeles G.R., Cordero P.R.F., Tanaka M., Asano K. (2010). Color reduction of molasses-based distillery slop by crude manganese peroxidase from *Ganoderma lucidum*. *Asia Life Science*. 19: 215-228.
- Edwards G.A., Amirtharajah. (1985). Removing Color Caused by Acids. *Journal AWWA*. 50-57.
- España-Gamboa E., Mijangos-Cortes J., Barahona-Perez L., Dominguez-Maldonado J., Zarate-Hernández G., Alzate-Gaviria L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management and Research*. 0: 1-16.
- FAO. (1998). Gestión de la Calidad del Agua. FAO: Control de la contaminación en América Latina y el Caribe. Tema 21, Arica, Chile y Tacne, Perú. pp 100-113. URL: www.fao.org/Regional/LAmerica/prior/reclnat/pdf/gestio/tema21.pdf. Accedido 10 de diciembre 2013.
- Fernández N., Montalvo S., Fernández-Polanco F., Guerrero L., Cortés I., Borja R., Sánchez E., Travieso L. (2007). Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors. *Process Biochemistry*. 42: 724-728.
- Hadavifar M., Zinatizadeh A.A., Younesi H., Galehdar M. (2010). Fenton and photo-Fenton treatment of distillery effluent and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 5: 454-464.

- Ho B., Luz E., García L.A. (2012). Evaluación de la factibilidad de acople de un sistema fotocatalítico biológico para el tratamiento de vinazas mediante estudios de toxicidad. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente*. 11: 63-71.
- Ilangovan K., Linerio J., Briones R., Noyola A. (2000). Anaerobic treatment of tequila vinasse. In: Olguin EJ, Sanchez G and Hernandez E (eds.) *Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses*. Taylor and Francis Publishers. 101-106.
- Jiranuntipon S., Chareonpornwattana S., Damronglerd S., Albasi C., Delia M. (2008). Decolorization of synthetic melanoidins-containing wastewater by a bacterial consortium. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 35: 1313-1321.
- Kahraman S., Yesilada O. (2003). Decolorization and bioremediation of molasses wastewater by white-rot fungi in a semi-solid-state condition. *Folia Microbiology*. 48: 525-528.
- Kannan N., Karthikeyan G. Tamilselvan N. (2006). Comparison of treatment potential of electro-coagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 137: 1803-1809.
- Linerio J., Guzmán A., Noyola A. (1999a). Tratamiento aerobio de vinazas tequileras: escalamiento a nivel piloto. *Memorias VIII Congreso de Biotecnología y Bioingeniería. IV Congreso Latinoamericano de Biotecnología*. Huatulco Oaxaca. 12 al 17 de septiembre.
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. (1951). Protein measurement with folin phenol reagent. *Journal of Biology and Chemistry*. 193: 265-275.
- Lucas M.S., Peres J.A., Puma G.L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*. 72: 235-241.
- Manisankar P., Viswanathan S., Rani C. (2003). Electrochemical treatment of distillery effluent using catalytic anodes. *Green Chemistry*. 5: 270-274.
- Martín M.S., Bonilla J.V., Martín A.M. y García I.G. (2005). Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80: 433-438.
- Martín M.S., Fernández J.B., Martín A.M. y García I.G. (2003). Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78: 1121-1127.
- Meza P. A., Briones M. R. y Ilangovan K. (1996). Floculación-Coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. Instituto Ingeniería UNAM. www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/aresidua/mexico/01336e14.pdf. Accedido 10 de diciembre 2013.
- Narkis N., Rebhun M. (1975). The Mechanism of Flocculation Processes in the Presence of Humic Substances. *Journal AWWA*. 101-109.
- Narkis N., Rebhun M. (1977). Stoichiometric Relationship Between Humic and Fulvic Acids and Flocculants. *Journal AWWA*. 325-328.

- Pant D., Adholeya A. (2007a). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 98: 2321-2334.
- Pérez-García M., Romero García L.I., Rodríguez-Cano R., Sales-Márequez D. (2005). High rates anaerobic thermophilic technologies for distillery wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 51: 191-198.
- Prasad R.K., Srivastava S.N. (2009). Electrochemical degradation of distillery spent wash using catalytic anode: Factorial design of experiments. *Chemical Engineering Journal*. 146: 22-29.
- Robles-González V., Galíndez-Mayer J., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Varaldo H.M. (2012). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*. 157: 524-546.
- Robles-Gonzalez, V., Lopez-Lopez, E., Martinez-Jeronimo, F., Ortega-Clemente, A., Ruiz-Ordaz, N., Galindez-Mayer, J., Rinderknecht- Seijas, N., Poggi-Varaldo, H.M. (2010). Combined treatment of mescal vinasses by ozonation and aerobic biological post treatment. *Proceedings of 14th International Biotechnology Symposium*. Rimini, Italy, 14–18, September 2010 in CD ROM.
- Ros J., Saura D., Coll L., Laencina J. (1992). Métodos analíticos avanzados para la determinación de sustancias pécticas y actividades enzimáticas pectinolíticas. *Alimentación, Equipos y Tecnología*. 8: 127-134.
- Sangave P., Gogate P., Pandit A. (2007). Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation. *Chemosphere*. 68: 32-41.
- Santos M.M.A., Bocanegra J.F.L., Martin A.M., Garcia I.G. (2003). Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 78: 1121-1127.
- Satyawali Y., Balakrishnan M. (2007). Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. *Bioresource Technology*. 98: 2629-2635.
- Satyawali Y., Balakrishnan M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*. 86: 481-497.
- Sheli C., Moletta. (2007). Anaerobic treatment of vinasses by a sequentially mixed moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*. 56:1-7.
- Sirianuntapiboon S., Phothilangka P., Ohmomo S. (2004b). Decolorization of molasses wastewater by a strain No. BP103 of acetogenic bacteria. *Bioresource Technology*. 92: 31-39.
- Sirianuntapiboon S., Zohsalam P., Ohmomo S. (2004a). Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43–6. *Process Biochemistry*. 39: 917–924.
- Sreethawong T., Chavadej S. (2008). Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 155: 486-493.
- Strong P.J. (2010). Fungal remediation of Amarula distillery wastewater. *World Journal of Microbiology and Technology*. 26: 133-144.

- Thanikal J.V., Torrijos M., Habouzit E., Moletta R. (2007). Treatment of distillery vinasses in a high rate anaerobic reactor using low density polyethylene supports. *Water Science and Technology*. 56: 17-24.
- Vilyssides A.G., Israilides C.J., Loizidou M. (1997). Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology*. 36: 271-278.
- Yavuz Y. (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology*. 53: 135-140.
- Zayas T., Romero L., Salgado L., Meraz M., Morales U. (2007). Aplicability of coagulations/flocculation and electrochemical processes to the purifications of biologically treated vinasse effluent. *Separations and Purification Technology*. 57: 270-276.

