

**Universidad Tecnológica Nacional**  
Facultad Regional Tucumán  
Escuela de Posgrado

**Maestría en Ingeniería Ambiental**

**ESTUDIO DE LA OZONIZACIÓN DE LA VINAZA  
COMO TRATAMIENTO COMPLEMENTARIO  
PARA LA REDUCCIÓN DE LA CARGA ORGÁNICA**

**Esp. Lic. Carlos Alejandro Medina**

Trabajo de Tesis para optar al Grado Académico Superior de  
Magíster en Ingeniería Ambiental

Director: Dra. Ing. Dora Paz

**San Miguel de Tucumán**

**Año 2019**

*Dedicado a mí esposa, mi hijo y  
mis padres, por su amor y apoyo  
incondicional...*

## ***Agradecimientos***

El presente trabajo de tesis no hubiera podido ser realizado sin el aporte, ayuda y apoyo de las siguientes personas:

A Carla, mi esposa y compañera de vida, por su amor y constante estímulo para superarme día a día y alcanzar las metas.

A Máximo, nuestro hijo, motor de nuestras vidas, fuente de amor infinito.

A Juan Carlos y Teresita, mis padres, fuentes de amor incondicional y ejemplos de tesón y superación.

A Yoyino Rossi, amigo y ejemplo de que no hay edad para iniciar nuevos desafíos.

Al Mg Ing. Eugenio Quaia, amigo y guía permanente.

A mi directora Dra. Ing. Dora Paz, por su guía y afecto permanente.

Al Mg Ing. Julio Graieb, por su insistencia constante y apoyo para terminar esta tesis.

A mi jefe el Ing. Miguel Ahmed, por su apoyo y comprensión durante el desarrollo de esta tesis.

A mi jefa de cátedra Lic. Lelia Leguizamón, por su amistad y guía constante.

A las autoridades de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres en la persona del Director del Área Industrial, Ing. Marcelo Ruiz, que me permitieron el uso de las instalaciones bajo convenios de cooperación institucional para poder completar mi tarea.

A las autoridades de la Universidad del Norte Santo Tomás de Aquino en la persona del Decano de la Facultad de Ingeniería Ing. Esteban Vargas, por la formación de Grado, por permitirme integrar su plantel docente y por el aporte de los fondos, a través de proyectos de investigación, lo que permitió la compra de los equipos necesarios para este trabajo.

Al Dr. Daniel Machado, jefe del laboratorio de Investigaciones Ambientales de la EEAOC, al Sr. Luis Coria, al Mg Federico Molina y al Ing. Federico Franck, compañeros de trabajo que de una u otra forma colaboraron para la realización de esta tesis.

Gracias infinitas a todos.

## INDICE TEMATICO

CONTENIDO	PAGINA
Listado de Abreviaturas	iii
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras y Fotos	iv
Resumen	1
Introducción	2
Hipótesis y Objetivos	8
Capítulo 1: Marco Teórico Conceptual	9
1.1.- Industrialización de la caña de azúcar	9
1.2.- Proceso de obtención de alcohol de caña de azúcar	9
1.3.- Destilación fraccionada, generación de vinaza.	11
1.4.- La vinaza	12
1.5.- El ozono	15
1.5.1.- Características físicos químicas del ozono	16
1.5.2.- Métodos de medición del ozono	17
1.5.2.1.- Método yodométrico	17
1.5.2.2.- Absorción de luz UV	18
1.5.2.3.- Método Amperométrico	18
1.5.2.4.- Colorimetría con N´N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD)	19
1.5.2.5.- Índigo carmín	19
Capítulo 2: Marco Legal Aplicable	20
2.1.- Legislación aplicable en el ámbito nacional	20
2.2.- Legislación aplicable en el ámbito provincial	20
Capítulo 3: Metodología de Trabajo e Investigación	29
3.1.- Infraestructura y equipamiento	29
3.1.1.- Instituciones	29
3.1.2.- Equipos utilizados	30
3.2.- Metodología	35
3.2.1.- Recolección y caracterización de muestras de vinaza	36
3.2.2.- Determinación de concentración de ozono producido	37
3.2.3.- Tratamiento con aire ozonizado de muestras de vinaza y Análisis de muestras tratadas.	37

3.2.4.- Determinación de la disminución del color en las muestras	37
3.2.5.- Determinación de la disminución de la DQO	38
Capítulo 4: Resultados y Discusión	39
4.1.- Caracterización de las muestras de vinaza	39
4.2.- Determinación de la concentración de ozono producido	39
4.2.1.- Determinación del caudal de aire ozonizado	39
4.2.2.- Calculo de concentración de ozono	40
4.3.- Tratamiento con aire ozonizado y análisis de las muestras	40
4.4.- Determinación de la disminución de color en las muestras	42
4.5.- Determinación de la disminución de la DQO	43
4.6.- Proyección de esta tesis	46
Capítulo 5: Conclusiones.	47
Capítulo 6: Bibliografía	48

## **LISTADO DE ABREVIATURAS**

I.P.A.A.T.: Instituto de Promoción de Azúcar y Alcohol de Tucumán  
EEAOC: Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres  
UNSTA: Universidad del Norte Santo Tomas de Aquino  
DQO: Demanda Química de Oxígeno  
DBO: Demanda Biológica de Oxígeno  
UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket o Reactor anaeróbico de flujo ascendente.  
SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles  
SSF: Sólidos Suspendidos Fijos  
SST: Sólidos Suspendidos Totales  
SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater  
Q<sub>03</sub>: Caudal de ozono  
UPC: Unidad de Platino Cobalto (Hazen)  
PRI: Programa de Reconversión Industrial  
CIMA: Centro de Interpretación y Monitoreo Ambiental  
EPA: Environmental Protection Agency

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Totales zafra 2018-2019	3
Tabla 2: Parámetros característicos de vinazas de caña de azúcar	13
Tabla 3: Compuestos orgánicos presentes en vinaza concentrada	14
Tabla 4: Comparación de propiedades O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	16
Tabla 5: Tiempo de vida media del ozono en relación con la temperatura	17
Tabla 6: Valores iniciales de las muestras crudas de melaza	39
Tabla 7: Valores iniciales de las muestras crudas de jugo	39
Tabla 8: Resultados DQO de muestras de jugo diluidas 1:100 en los ensayos de ozonización	42
Tabla 9: Resultados DQO de muestras de melazas diluidas 1:100 en los ensayos de ozonización	43
Tabla 10: Porcentajes de disminución de la DQO	43
Tabla 11: Porcentajes de disminución de la DQO	43

## INDICE DE FIGURAS Y FOTOS

Figura 1: Esquema de producción de etanol de caña de azúcar	10
Figura 2: Esquema de tres columnas de destilación para la producción de etanol	11
Figura 3: Generador de ozono	30
Figura 4: Vista interna del generador de ozono	30
Figura 5: Cámara de contacto	31
Figura 6: Probeta usada como cámara de contacto	32
Figura 7: Bloque calefactor Hach DRB 200 y Espectrofotómetro Hach DR 2700	33
Figura 8: Kit Merck Aquaquant Color 14421	35
Figura 9: Esquema de toma de muestras	36
Figura 10: Comparador colorimétrico	38
Figura 11: Muestra diluida 1/100	42
Figura 12: Muestra tratada	42
Figura 13: Resultados de la DQO para muestras de jugo en el tiempo	45
Figura 14: Resultados de la DQO para muestras de melaza en el tiempo	45

## RESUMEN

En la industria zucro-alcoholera de Tucumán se generan grandes volúmenes de un efluente líquido de alta carga orgánica y color pardo oscuro denominado vinaza, la cual es contaminante si no se la dispone adecuadamente. Esta tesis se orienta a analizar el método de ozonización, complementario a los ya existentes, para el tratamiento de este efluente. Este método consiste en la reducción de la materia orgánica, mediante la oxidación con aire ozonizado, generado en un equipo tipo domiciliario, método que es ampliamente difundido en los procesos de desinfección de aguas residuales y en la producción de agua embotellada. Para el proceso de ozonización se utilizaron probetas de 1000 ml con difusores de aire, para generar micro burbujas y aumentar la superficie de contacto. Se utilizó un equipo generador de ozono de baja concentración (1.38 mg O<sub>3</sub>/l de aire) Se tomaron muestras promedio de cuatro Ingenios, dos de los cuales destilaron alcohol a partir de melaza y los otros dos a partir de jugo de caña. Debido a la baja concentración de ozono producida, se trabajó con vinaza diluida en proporción 1/100. Mediante este método se logró una reducción máxima de la DQO de un 35% en un tiempo de 270 minutos, en vinazas provenientes de melaza. Además se logró una reducción de un 75% del color. De acuerdo a la bibliografía consultada, el método de ozonización de vinazas, como tratamiento complementario ha probado su eficacia, sin embargo, bajo las condiciones estipuladas en el presente trabajo, no sería adecuado para la reducción de la DQO en vinazas con las características de las producidas en Tucumán.



## INTRODUCCION

Todos los procesos industriales, como toda actividad humana, dejan como saldo sustancias o elementos potencialmente contaminantes para el medioambiente. Las emisiones gaseosas, los efluentes líquidos y los residuos sólidos de las actividades agroindustriales, son tres de las principales fuentes de contaminación ambiental en la provincia, debido a la alta incidencia de estas con respecto a otros procesos industriales. Los dos principales productos industrializados en Tucumán son la caña de azúcar y los cítricos, principalmente el limón. Durante la zafra 2018 se molieron en Tucumán 15.834.549 t de caña, produciéndose 1.069.164 t de azúcares, 633.400 t de cachaza y 4.750.300 t de bagazo que se utiliza como combustible en calderas, generando en consecuencia 554.200 t de cenizas provenientes del lavado de humos de chimenea, (Valeiro, *et al.* 2017, Morandini y Quaia, 2013).

La vinaza, es un subproducto de la destilación del mosto fermentado de melaza o jugos de caña de azúcar. En Tucumán, en la actualidad, por cada litro de alcohol que se produce en una destilería se producen aproximadamente 12 litros de vinaza, con una DQO de entre 50.000 y 150.000 mg / l de O<sub>2</sub>, presentan además valores de pH menores a 5, (Morandini y Quaia, 2013).

Con 10 destilerías funcionando en Tucumán, hasta Diciembre de 2018 se produjeron 314.083.895 l de etanol, lo que deriva en aproximadamente 3.769.000.000 l de vinaza, (Tabla 1), (I.P.A.A.T., 2019).

Debido a los volúmenes que se generan de vinaza, por las altas cargas orgánicas, los malos olores y los sólidos disueltos que posee, se convierte en un elemento sumamente importante a la hora de tratar la contaminación ambiental en nuestra provincia.

**Tabla 1 – Totales zafra 2018-2019**

ZAFRA 2018/2019		INSTITUTO DE PROMOCIÓN DEL AZÚCAR Y ALCOHOL DE TUCUMÁN		GOBIERNO DE TUCUMÁN	
TOTALES ZAFRA 2018 HASTA LA 1RA QUINCENA FEBRERO 2019					
INGENIOS	Caña bruta molida total (t)	Azúcar físico total (t)	Azúcar equivalente según DDJJ (t)	Rendimiento azúcar equivalente (% caña de azúcar)	Alcohol total elaborado (l)
Aguilares	460.516	36.911	36.928,962	8,019	0,000
Bella Vista	936.988	52.115	83.575,233	8,92	16.156.596,000
Concepción	2.770.890	230.686	260.738,986	9,41	35.977.000,000
Cruz Alta	586.473	46.864	47.808,726	8,152	0,000
Famaillá	876.806	76.560	76.560,660	8,732	8.354.523,000
La Corona	925.614	45.011	73.297,105	7,919	24.771.028,000
La Florida	2.420.617	77.892	201.944,328	8,343	118.185.754,000
La Providencia	1.353.861	118.524	119.263,606	8,809	0,000
La Trinidad	1.905.070	126.513	157.117,703	8,247	37.754.590,000
Leales	1.072.545	80.861	91.348,511	8,517	19.417.678,000
Marapa	613.902	45.060	51.111,585	8,326	16.081.000,000
Ñuñorco	313.208	27.291	27.292,136	8,714	0,000
San Juan	0	0	0,000	0	0,000
Santa Barbara	420.898	32.690	35.702,095	8,482	6.691.000,000
Santa Rosa	1.177.161	72.186	100.132,631	8,506	30.694.726,000
<b>Total Zafra</b>	<b>15.834.549</b>	<b>1.069.164</b>	<b>1.362.822,267</b>	<b>8,607</b>	<b>314.083.895,000</b>

*Ingenio Bella Vista:* La producción total de alcohol en la campaña 2018 incluye 1.236.372 litros producidos con melaza de la zafra 2017.  
*Ingenio Santa Bárbara:* La producción total de alcohol en la campaña 2018 incluye 563.652 litros producidos con melaza de la zafra 2017.

Fecha de actualización: 27/02/2019

**Nota:**

- \* Los datos publicados corresponden a la información suministrada mediante DDJJ por los ingenios.
- \* El azúcar equivalente informado corresponde a la sumatoria de azúcar físico y alcohol no proveniente de melaza expresado en tonelada de azúcar. El azúcar físico informado corresponde a la sumatoria de azúcar blanco y azúcar crudo.
- \* A partir del 1ro de Enero de 2019 los datos publicados, en base a los Partes Diarios, fueron ajustados con la información suministrada mediante las DDJJ por los ingenios.

En nuestro país, el crecimiento en la producción de bioetanol proveniente de melazas de caña de azúcar durante los últimos años, fomentado por la Ley 26.093, y el aumento del corte del bioetanol en los combustibles líquidos del 10% al 12%, otorgado a comienzo de 2016, ha resultado en un creciente incremento de la generación de vinaza.

**Alternativas de tratamiento para la vinaza**

Para el tratamiento de vinazas existen métodos que podríamos llamar primarios, que por sí solos no resuelven el problema, del potencial contaminante, por completo. Por este motivo se hace necesaria la combinación de dos o más de ellos, para lograr neutralizar o convertir la vinaza en subproducto.

A continuación se plantean algunas alternativas para el tratamiento de la vinaza, se detallan tratamientos primarios y luego combinaciones de estos (Morandini y Quiaia, 2013). Las alternativas que aquí se presentan son válidas para vinaza proveniente de la

fermentación de melazas; en caso de que el origen sea de jugo o mieles, pueden variar las características de los procesos y productos.

- **Aplicación en suelos agrícolas:** La EEAOC propone ensayos de aplicación de vinaza en suelos agrícolas desde hace unos años y con la información sobre los resultados obtenidos ha generado documentos técnicos, los cuales la SEMA utilizó para emitir dos Resoluciones, la Res. N° 040/2011 como protocolo para la disposición de vinaza en suelo y la Res. N° 047/2011 como protocolo para la disposición de vinaza en suelos no productivos.

La tecnología se puede aplicar de distintas maneras, a saber: aplicación en surco de vinaza diluida, por aspersión de vinaza pura y por chorreo de vinaza cruda en suelos improductivos

### **Tratamientos combinados**

Entre otros tratamientos combinados posibles, podemos citar:

- **Tratamiento biológico anaeróbico + concentración térmica del efluente:** Consiste en la eliminación de la fracción orgánica de la vinaza por la acción de microorganismos anaerobios, que la transforman produciendo un biogás rico en metano de gran valor energético. El volumen del efluente permanece invariable, pero se reduce la carga orgánica hasta en un 80 %.

Para completar el tratamiento se necesita un paso adicional. En este caso, la evaporación en múltiple efecto es utilizada para incrementar la concentración de sólidos de soluciones líquidas por eliminación de disolvente por ebullición. Los productos de esta alternativa son vinaza concentrada y agua de condensación. Con este método es posible recuperar alrededor del 90 % del agua que contiene la vinaza, mientras que por otro lado se obtiene vinaza concentrada a 40° Bx.

- **Tratamiento biológico anaeróbico + aplicación en suelos del efluente:** El efluente del reactor biológico se destina a fertiirrigación.

- **Concentración térmica + quema en caldera especial + recuperación de sales de potasio:** La operación en un evaporador de múltiple efecto minimiza el consumo de energía ya que el vapor extraído en el primer efecto se utiliza como medio de

calentamiento del efecto siguiente y así sucesivamente, hasta que el vapor generado en el último efecto se envía al condensador. Los problemas que se presentan para su concentración térmica son la corrosión del equipo y la formación de incrustaciones. Los productos de esta alternativa son vinaza concentrada y agua. El porcentaje de sólidos se eleva desde 5-8% hasta 60%.

La vinaza ya concentrada (aproximadamente hasta 60 ° Brix) es susceptible de ser quemada como un fluido líquido de bajo poder calorífico, generando vapor vivo y recuperándose las cenizas con alto contenido de potásico que puede aprovecharse como fertilizantes. Para la combustión se necesitan sistemas de quemadores especializados.

• **Concentración térmica + quema en caldera especial, en mezclas con bagazo:**

En este caso, se agrega la vinaza concentrada, de unos 60 Bx, al bagazo como combustible de calderas. Ya existen firmas en el mercado que comercializan este tipo de calderas, como ser la empresa **ISGEC** (<http://www.isgrec.com>), de la India, para la producción de energía térmica y eléctrica.

• **Compostaje en crudo con cachaza y cenizas de chimenea:** Al ser el compostaje un gran evaporador, reduce el volumen de líquido de la vinaza de manera importante. Las mezclas que pueden hacerse con cachaza y cenizas pueden absorber solo un 30 % de la vinaza producida por una destilería que consume la melaza equivalente a la producción de aquellas. El producto puede incorporarse en los suelos con beneficios para la agricultura, por los costos operativos bajos y las inversiones menores, pero es necesaria una importante logística para traslado de los insumos, preparado del compost y distribución del producto. Desde el año 2012 un par de ingenios de la provincia resuelven parcialmente el tema de esta manera, mientras que en el Norte ya se utiliza esta tecnología en varios ingenios desde hace unos años, (Albornoz, *et al.*, 2010).

• **Concentración natural + compostaje con cachaza y cenizas de chimenea:** La concentración natural consiste en la eliminación de gran parte del agua, distribuyendo la vinaza en extensiones de tierra, a razón de 2.000 m<sup>3</sup> por ha. y aprovechando la evaporación natural. Se llega a concentraciones que pueden superar los 30 Bx según las condiciones climáticas. Luego esa vinaza se utiliza para refrigerar, humedecer y enriquecer un compost realizado con cachaza y ceniza de chimenea.

• **Concentración natural forzada + compostaje con cachaza y cenizas de chimenea:**

En este caso la evaporación natural es ayudada por una aspersión a una determinada altura sobre el suelo lo que permite una mayor eliminación del agua, lográndose mayores concentraciones en menos tiempo y disminuyendo la necesidad de tierra para la operación.

• **Secado térmico de vinaza concentrada:** Consiste en secar con calor y vacío la vinaza previamente concentrada por cualquier método. Se produce un sólido que contiene todas las sales y materia orgánica original. Se obtiene un producto fácil de manejar, con interesante retorno económico, aunque de inversión importante. Existe un proyecto de una empresa de Buenos Aires que ha realizado ensayos piloto en un ingenio de Tucumán y experiencias a nivel industrial como la empresa Kimel de Colombia S.A. (<http://www.kimeldecolombia.com>).

**Antecedentes sobre tratamiento con ozono**

Existen antecedentes sobre tratamientos con ozono a distintos efluentes además del tratamiento de aguas de consumo.

**Tratamiento de efluentes cítricos**

Según Olivera, *et al.*, 2013, el tratamiento con ozono de un efluente cítrico, con la columna rellena de esferas de vidrio y con un caudal de ozono igual a 2,25 l/min, la diferencia entre caudales de producción y pérdida disminuye con el tiempo, lo que podría indicar que el ozono es absorbido. Con un volumen inicial de 450 ml, y un tiempo de tratamiento de 6 hs, se logro una absorción de O<sub>3</sub> del 98.8 %

El mismo concluye que el método es efectivo en la disminución de la carga orgánica del efluente, dependiendo del caudal de ozono y la superficie de contacto.

**Tratamiento con ozono, de vinaza de caña de azúcar.**

Según Duran Meneses, *et al.*, 2015, en un sistema biológico de digestión anaerobia el contenido orgánico de la vinaza, 156 g DQO/L (Caicedo, 2010) puede ser aprovechado y transformado en metano; sin embargo, los compuestos tóxicos presentes en la vinaza, principalmente fenoles y poli fenoles (Robles-González, *et al.*, 2012) afectan el desarrollo del sistema biológico y hacen imprescindible el uso de un tratamiento previo al biológico, que permita la degradación de compuestos inhibidores para el

aprovechamiento integral de la vinaza. Duran Meneses presenta la evaluación de la remoción de compuestos fenólicos presentes en la vinaza, utilizando un proceso avanzado de oxidación (PAO) basado en ozono, acoplado a un proceso biológico anaerobio. Las evaluaciones de los tratamientos se realizaron determinando los cambios en la concentración de compuestos fenólicos en función del tiempo de aplicación de ozono y pH del sustrato (4,42 – 7,47) con el fin de determinar la influencia de estos factores sobre la producción de metano en el proceso de digestión anaerobia. Los resultados indican que el pH neutro en la vinaza favorece un 27 % más la remoción de compuestos fenólicos en comparación al pH ácido. Se observó que después del proceso de ozonización de vinazas a pH neutro la concentración de fenoles totales disminuye un 62 % influenciando la producción de metano en un 70 % con respecto a la producción de metano obtenida a partir de vinazas crudas.

La remoción del contenido de fenoles totales en el pre tratamiento fue del 62.4 % a pH 7.4 y del 35.72 % a pH 4.4.

A partir de la vinaza cruda se realizó el pre-tratamiento con ozono a distintos tiempos de aplicación, la remoción de la DQO fue de 30.12 % a pH 7.4 y del 33.53 % a pH 4.4.

El porcentaje de remoción de materia orgánica usando ozono como pre-tratamiento es más representativo en vinazas con pH ácido, alcanzando los valores más altos de remoción (33,53 %) para el pre-tratamiento aplicado de 30 minutos a pH 4,4. Las eficiencias de remoción de DQO a pH ácido están de acuerdo con lo reportado por Caicedo (2010) donde se concluye que el pH natural de la vinaza (4,42) es el adecuado para aplicar una ozonización con fines de disminuir de la carga orgánica en este sustrato.

### **Disminución de color en vinazas tratadas con ozono.**

Según Cabrera Díaz, *et al.*, 2014, la elevada reducción de los compuestos que aportan turbidez y color tuvieron un comportamiento similar a valores de pH igual a 7.5 y 10. Esto se debe a que los compuestos fenólicos, azucarados y melanoidinas que aportan color, tiene en su estructura molecular cadenas de dobles enlaces fuertemente oxidadas por el ozono; con reacciones rápidas y bajos consumos de ozono, reducen el color en más de un 90 % (Rodríguez *et al.*, 2008; Peña *et al.*, 2003). Para la concentración de ozono de 100 mgO<sub>3</sub>/l los mejores porcentajes de reducción de color se obtuvieron a pH 10, con reducciones del 87% en la primera hora de ozonización. La reducción de la turbidez producida por materias en suspensión, compuestos orgánicos solubles coloreados y materias orgánicas e inorgánicas, tuvo un comportamiento similar para la

concentración de 70 mgO<sub>3</sub>/l con valores de pH igual a 7.5 y 10. Para la concentración de ozono en el gas de 100 mgO<sub>3</sub>/l se obtuvieron reducciones ligeramente superiores, cercanas al 90% entre la primera y segunda hora de ozonización a pH 10.

### **Hipótesis**

Es posible disminuir los valores de DQO de vinazas, ya sean crudas o previamente tratadas anaeróbicamente, mediante la oxidación con aire ozonizado, generado en un equipo tipo domiciliario.

### **Objetivo General**

Estudiar la ozonización de vinazas procedentes de destilerías de Tucumán, con un equipo ozonizador de laboratorio, como tratamiento complementario para la reducción de la carga orgánica.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar los valores de DQO iniciales de las vinazas a tratar.
- Determinar por yodometría en agua, el nivel de concentración de ozono generado por el equipo utilizado.
- Determinar el tiempo de contacto más eficiente, entre el aire ozonizado y la vinaza cruda.
- Establecer una relación entre la DQO inicial y el tiempo transcurrido de contacto entre el aire ozonizado y la vinaza.
- Determinar los valores máximos de disminución de la DQO que se pueden lograr por este método para la concentración de ozono utilizada.

## Capítulo 1

### 1.- Marco Teórico Conceptual

#### 1.1- Industrialización de la caña de azúcar

La mayor parte de la industrialización de la caña de azúcar se concentra en las provincias de Tucumán, Jujuy y Salta, en la parte subtropical del noroeste del país. Si bien hay otras áreas cañeras, estas tres provincias representan el 98% de la producción nacional de azúcar en la Argentina.

Tucumán, representa el 66% de la producción de caña de azúcar en Argentina. El área cultivada en la provincia es de aproximadamente 273.000 hectáreas (2018), con una producción de casi 16 millones de toneladas de caña de azúcar (Tabla 1).

La actividad industrial se desarrolla en 15 ingenios ubicados en Tucumán, 3 en Jujuy, 2 en Salta, 2 en Santa Fe y 1 en Misiones. La producción de alcohol tiene lugar en 16 destilerías, en su mayoría integradas con los ingenios, y 9 plantas de deshidratado. Estas últimas extraen el 4% de agua que queda en el alcohol, convirtiéndolo en el bioetanol que se utiliza para la mezcla con naftas en el mercado nacional desde 2010, después de que mediante la Ley 26.093, del Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles, se estableciera un corte inicial de las naftas con un 5% de bioetanol. Esta proporción fue aumentando progresivamente hasta un corte teórico de 8% que rigió hasta febrero de 2014, cuando pasó a 10% y ya en febrero de 2016 el gobierno anunció un incremento del corte a 12%. El etanol de caña participa con 50% del volumen de bioetanol entregado a las petroleras.

Actualmente este sector, junto con agencias del gobierno y las industrias automotriz e hidrocarburífera trabajan en los desarrollos técnicos para seguir incrementando la participación del bioetanol con el objetivo final de alcanzar la autorización del uso del Flex Fuel, consistente en la mezcla de 25% de etanol anhidro en las naftas, (Centro Azucarero Argentino, 2019).

#### 1.2.- Proceso de obtención de alcohol de caña de azúcar

Como etapa posterior a la producción de mieles y azúcares se encuentra el proceso de obtención del etanol.

Este proceso consta de varias etapas:

- Generación y Adecuación del sustrato azucarado



- Fermentación y generación del Vino
- Destilación y generación de Vinaza
- Tratamiento del efluente.

La figura 1 muestra un esquema simplificado del proceso de producción de alcohol etílico a partir de caña de azúcar y los diferentes desechos generados.

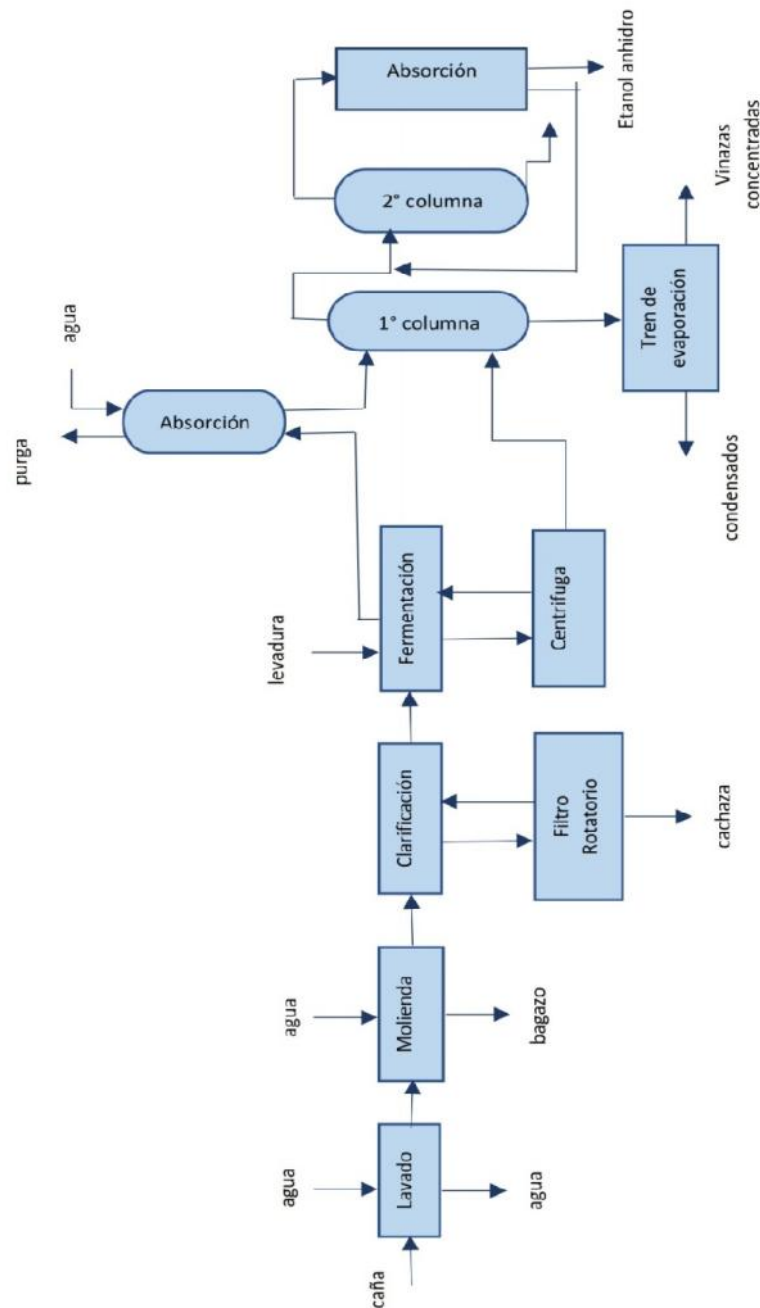


Figura 1: Esquema de producción de etanol de caña de azúcar, (Montoya, *et al*, 2005)

### 1.3.- Destilación Fraccionada, generación de Vinaza

Los esquemas actuales de producción de etanol industrial, consisten generalmente en dos o tres columnas de destilación, aunque pueden constituirse en configuraciones más complejas, dependiendo de la pureza que se requiera del etanol y otros productos de interés.

Si se trata de una configuración de tres equipos (figura 2); en cada torre se realizará uno de los siguientes pasos: destilación, depuración y concentración hasta obtener alcohol 96% v/v (cada 100 ml de solución se encuentran 96 ml de alcohol etílico puro), o alcohol de 96°GL en términos de graduación alcohólica volumétrica de Gay Lussac.

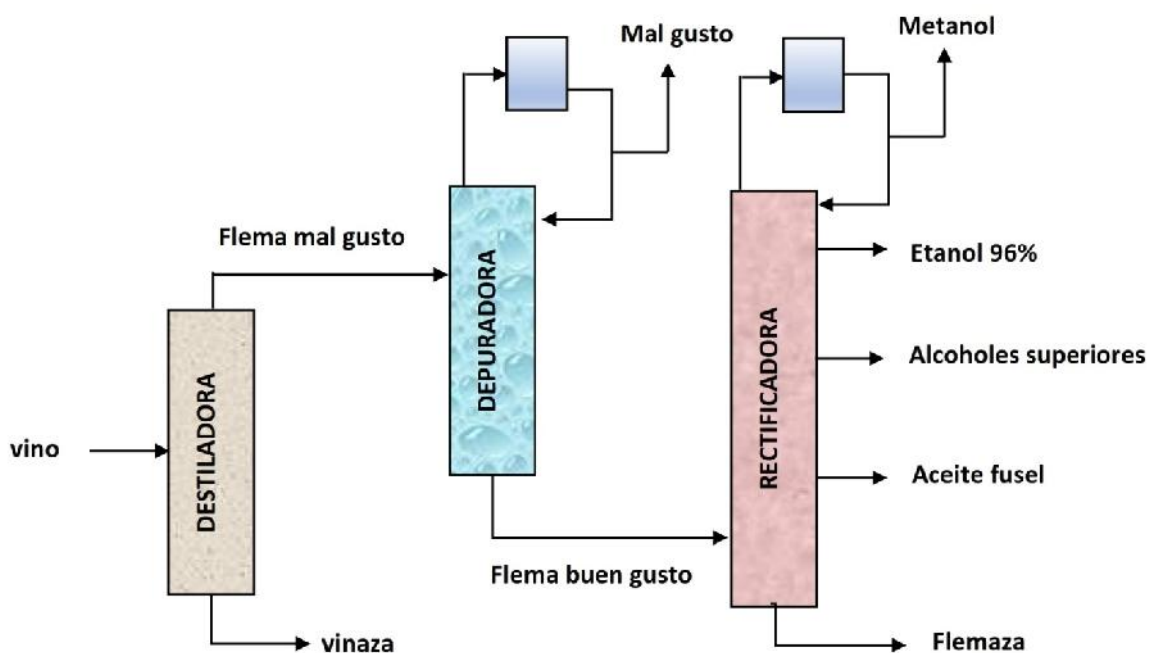


Figura 2: Esquema de tres columnas de destilación para la producción de etanol

El vino separado en las centrifugas, se recibe en tanques pulmón denominados cubas volantes. Desde allí se envía hacia una de las columnas de destilación denominada "Columna Destiladora", la cual está calefaccionada por medio de vapor de escape en contacto directo. El vapor lleva hacia el tope de la columna a los compuestos más volátiles, en este caso el alcohol etílico y otros originados en la fermentación. En sentido contrario (hacia el fondo de la columna) se mueve el vino que cada vez se agota más, hasta llegar al pie de la columna totalmente agotado con trazas de alcohol que no sobrepasan el 0,05 % v/v, y en dónde se transforma en "vinaza" (vino exento de alcohol).

El alcohol sale del tope de la columna destiladora a una concentración del 45- 50 % v/v y se denomina a esta mezcla hidroalcohólica: Flema de Mal Gusto.

La flema de Mal Gusto se envía a la columna de destilación denominada “Depuradora”, que también utiliza vapor en contacto directo, el cual se enriquece con los componentes más volátiles que el etanol y los lleva al tope de la columna y en dónde, previa condensación, serán separados del sistema formando lo que se conoce como Alcohol Mal Gusto, el cual está primordialmente conformado por: aldehído acético, esterres (acetato de etilo) y una pequeña fracción de etanol. Quedando en la parte inferior de la columna depuradora una mezcla llamada Flema de Buen Gusto conformada por la mayor parte del etanol y los componentes menos volátiles que éste.

Esta flema de Buen Gusto, con una graduación entre 30 - 40 % v/v, se envía a una tercera y última columna denominada “Rectificadora”. En esta columna se producen los siguientes elementos:

- Por la parte superior, en los condensadores: metanol
- A unos cuantos platos del tope, se extrae el alcohol Buen Gusto de 96 % v/v, se enfría y se envía a receptores para su control y posterior almacenaje.
- Por la parte media de la columna: alcoholes superiores.
- Por la parte inferior: aceite fúsel
- Por el fondo de la columna rectificadora: saldrá agua con algunos ácidos orgánicos en concentraciones del orden de ppm, inocuos, que se conoce como flemaza y se envían al efluente.

#### **1.4.- La vinaza**

La vinaza es el efluente líquido, producto de la destilación del vino obtenido como resultado de la fermentación de jugos o mieles de caña de azúcar o de otras materias primas. Se trata de un líquido de pH ácido, con alto contenido de materia orgánica, que si no se trata adecuadamente, puede ser contaminante. Por tal razón, la Secretaria de Estado de Medio Ambiente de la provincia (Res. SEMA 030/07) ha prohibido explícitamente el volcado de vinaza a cursos naturales de agua.

La visión cambia cuando analizamos la vinaza como un subproducto de la destilación, debido a sus potenciales usos como materia prima.

Hoy se estudian y ensayan, tanto en campo, como a nivel laboratorio, alternativas de uso agrícola como riego y compostaje, biodigestión anaeróbica para la obtención de biogás,

concentración para su uso como combustible complementario en calderas bagaceras, como fertilizante sólido o líquido, aplicado directamente al suelo, (Morandini y Quiaia, 2013).

En la Tabla 2 se pueden observar parámetros característicos de vinazas de caña de azúcar de Tucumán, (EEAOC, 2018).

**Tabla 2 – Parámetros característicos de vinazas de caña de azúcar**

<b>Parámetros</b>	<b>Rangos</b>
pH	4,8 – 5,4
Conductividad	24,1 - 28,7 mS/cm
DQO	90.000 – 110.000 ppm
DBO	31.000 – 54.000 ppm
Sólidos Totales	7,6 – 11,3 %
Sustancias solubles en Éter	< 1 – 12,1 mg/l
Sólidos sedimentables (en 6 días)	27 – 74 ml/l
Cenizas	3,3 – 4,8 %
Materia Orgánica	5,5 – 8,9 %
Materia Orgánica / Materia Inorgánica	1,6 – 1,9
Calcio	0,16 – 0,25 %
Magnesio	532 – 880 ppm
Sodio	544 – 1800 ppm
Potasio	1,21 – 1,82 %

En la Tabla 3 se relacionan los principales compuestos orgánicos presentes en la vinaza concentrada, (Morales, *et al.*, 2004).

Para la determinación de estos compuestos se concentró la vinaza hasta 64,8 grados brix, valor aproximadamente equivalente a un porcentaje de sólidos de 67% m/m.

En ella se encuentra una gama amplia de compuestos orgánicos: alcoholes, aldehídos, cetonas, esterres, ácidos y azúcares.

**Tabla 3: Compuestos orgánicos presentes en vinaza concentrada**

COMPUESTOS	CONCENTRACIÓN
No volátiles	(%, m/m)
Glicerol	2,70
Ácido aconítico	1,76
Sorbitol	1,39
Fructosa + glucosa	1,30
Ácido láctico	1,28
Ácido cítrico	0,80
Ácido 2,4 dihidroxipentanedioico	0,71
Trehalosa	0,31
Ácido málico	0,23
Sucrosa	0,21
2,3 Butanodiol	0,21
Ácido succínico	0,07
Ácido gicólico	0,06
Fenólicos	(mg/kg)
Ácido Piroglutámico	165
Ácido Itacónico	93
Ácido Fumárico	93
3- metoxi -4-hidroxifenilglicerol	54
Ácido p-hidroxibenzoico	48
Ácido Palmítico	34

La presencia de estos compuestos en la vinaza tiene diferentes orígenes: provienen de la melaza, del proceso de fermentación del alcohol o se producen por degradación térmica en el proceso de destilación del vino obtenido en la etapa de fermentación alcohólica.

Entre los compuestos identificados; los de mayor concentración son el glicerol, el ácido láctico y el sorbitol. También se pueden distinguir compuestos volátiles tales como benzaldehído, ácido benzoico, etil palmitato, 2 acetilpirrol, alcohol 2-feniletílico, alcohol furfurílico, ácido acético, ácido fórmico, 1-3 butanodiol, acetona y etanol, entre otros.

El color se debe a la presencia de varios compuestos como melanoidinas, fenoles (ácido tánico y húmico), caramelos y derivados furánicos.

Las melanoidinas se forman por las reacciones de oscurecimiento no enzimático del grupo carbonilo de los azúcares y el amino de los aminoácidos y proteínas; y pueden llegar a constituir el 2% de las vinazas, conocida como reacción de Maillard. (Morales *et al.*, 2004; Salgado *et al.*, 2010).

Son polímeros de estructura compleja, tóxicos para muchos organismos y resistentes a la degradación. Se plantea que su composición química y características espectroscópicas son similares a la del ácido húmico, por lo que han sido llamadas el "humus acuoso".

### 1.5.- El ozono

El ozono es un gas altamente corrosivo e inestable, que se genera de forma natural en la estratosfera por la acción de los rayos ultravioleta que provienen de la luz del sol, también se genera a nivel de la superficie de la tierra por el efecto de las descargas eléctricas atmosféricas.

El método más utilizado para la generación de ozono a nivel industrial, es el llamado Efecto Corona, que se produce alrededor de un conductor cargado eléctricamente, el cual ioniza el aire circundante disociando las moléculas (O<sub>2</sub>) en átomos de oxígeno (O) que posteriormente chocan con otra molécula de oxígeno para formar Ozono (O<sub>3</sub>).

La utilización del ozono como agente oxidante, de la materia orgánica presente en efluentes líquidos, ha sido muy difundida alrededor del mundo, especialmente en el tratamiento de aguas residuales, tanto cloacales como industriales, (Ramos Alvariño, *et al.*, 2005; Veliz, L., 2012), como bactericida para aguas de consumo humano, (Bataller-Venta, *et al.*, 2007), en tratamientos pos cosecha de frutas y hortalizas, (Bataller-Venta, *et al.*, 2010). También ha sido probado como oxidante de efluentes de la industria citrícola para disminuir su carga orgánica (Olivera, *et al.*, 2013) y en la última década se comenzó a probar su capacidad oxidativa en vinazas (Cabrera Díaz, *et al.*, 2014; Meneses, *et al.*, 2015).

El ozono es un oxidante y agente germicida muy fuerte. Los mecanismos de desinfección asociados con el uso del ozono incluyen:

- La oxidación o destrucción directa de la pared de la célula con la salida de componentes celulares fuera de la misma.
- Las reacciones con los subproductos radicales de la descomposición del ozono.
- El daño a los componentes de los ácidos nucleicos (purinas y pirimidinas).
- La ruptura de las uniones de carbono-nitrógeno que conduce a la despolimerización

Cuando el ozono se descompone en agua, los radicales libres del peróxido de hidrógeno (HO) y del hidróxido (OH) que se forman tienen gran capacidad de oxidación y desempeñan un papel activo en el proceso de desinfección. En general se cree que las bacterias son destruidas debido a la oxidación protoplasmática, dando como resultado la desintegración de la pared de la célula (lisis celular).

La eficacia de la desinfección depende de la susceptibilidad de los organismos a ser tratados, del tiempo de contacto y de la concentración de ozono. Los componentes de un sistema de desinfección utilizando ozono incluyen la preparación del gas de alimentación, la generación del ozono, el contacto con el ozono, y la destrucción del ozono.

Los parámetros principales de control del proceso son la dosis, la mezcla y el tiempo de contacto. Los sistemas de desinfección por medio de ozono tienen como objetivo el maximizar la solubilidad del ozono en el agua residual ya que la desinfección depende de la transferencia del ozono al agua residual. La cantidad de ozono que se disuelve en el agua residual a una temperatura constante es una función de la presión parcial del ozono gaseoso sobre el agua o en la corriente del gas de alimentación. (EPA, 1999).

### 1.5.1.- Características físico químicas del ozono

El uso de ozono como desinfectante en el tratamiento de agua requiere un entendimiento de sus características físicas y químicas, ya que un complejo número de factores afectan su solubilidad, reactividad y su estabilidad.

La molécula de ozono está formada por tres átomos de oxígeno. La razón de sus particularidades radica en el hecho, de que las fuerzas de atracción entre átomos (enlace covalente) son muy pequeñas, lo cual hace a la molécula de ozono muy inestable. Dicha inestabilidad aumenta con el incremento de la temperatura y presión, llegando a su inestabilidad total por encima de los 200 °C. Esta es la razón por la cual el ozono no puede ser almacenado y debe ser generado en el lugar de su aplicación. Por otro lado, su inestabilidad da al ozono la característica de ser muy oxidante, ya que fácilmente cede uno de sus átomos a otros compuestos oxidándolos, razón por la cual es empleado como desinfectante y germicida. En la Tabla 4 se presenta la comparación entre las propiedades del ozono y las del oxígeno molecular, (Beutelspacher y Ancona, 2005).

**Tabla 4 – Comparación de propiedades O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>**

Propiedad	Oxígeno (O <sub>2</sub> )	Ozono (O <sub>3</sub> )
Color	Sin color	Azul claro a altas concentraciones
Olor	Sin olor	Picante y penetrante (umbral olfativo 0,01-0,015 ppm <sub>v</sub> )
Peso específico	1.429	2.144
Peso molecular	32	48

Potencial de oxidación	1.23 V	2.07 V
Punto de ebullición a 100 kPa	-183 °C	-112 °C
Solubilidad a 0 °C	0.049	0.64

En la tabla 5 se presenta el tiempo de vida media del ozono en fase gas y residual en el agua debido al efecto de la temperatura. Estos datos fueron obtenidos sin considerar efectos de agentes catalizadores, (Beutelspacher y Ancona, 2005).

**Tabla 5 – Tiempo de vida media del ozono en relación con la temperatura**

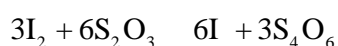
Ozono en fase gas		Ozono residual en el agua (pH 7)	
Temperatura °C	Tiempo de vida media	Temperatura °C	Tiempo medio de vida
-50	3 meses	15	30 minutos
-35	18 días	20	20 minutos
-25	8 días	25	15 minutos
20	3 días	30	12 minutos
120	1.5 horas	35	8 minutos
250	1.5 segundos	-	-

### 1.5.2.- Métodos de medición del ozono

La medición de ozono consiste en determinar la concentración (mg/l o g/m<sup>3</sup>) a la que se encuentra diluido en un gas o en un líquido. A la concentración de ozono disuelta en un líquido después de un proceso de ozonificación se le conoce como ozono residual. Existen varias técnicas de medición de concentración de ozono, tanto para fase gaseosa como para fase líquida. A continuación se presentan algunas de ellas basadas en métodos estandarizados, (SMEWW, 2012).

#### 1.5.2.1.- Método Yodométrico

Este método se usa para medir concentraciones de ozono en fase gas o en fase líquida. Para la medición de la concentración de ozono en fase gas primero se hace burbujear un volumen conocido de un gas con ozono dentro de una solución de yoduro de potasio KI. Para realizar la medición del ozono residual en fase líquida, simplemente se mezcla una muestra del líquido a medir con la solución de KI. La reacción producirá yodo, el cual debe ser titulado inmediatamente con tiosulfato de sodio Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta alcanzar un color amarillo pálido. La concentración de ozono puede ser calculada por el consumo de tiosulfato de sodio





### 1.5.2.2.- Absorción de luz UV

El método de absorción de luz UV también conocido como método de fotometría UV, puede ser utilizado para medir la concentración de ozono en un gas o líquido. Esta técnica consiste en medir la atenuación de un haz de luz UV con longitud de onda de 254 nanómetros ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) en una celda de absorción, la cual contiene una muestra del gas o líquido que se desea medir. La atenuación del haz de luz es determinada mediante la comparación de la señal proveniente del sensor de muestra y la proveniente del sensor de referencia. La magnitud de la atenuación del haz es proporcional a la concentración de ozono presente en la muestra. La concentración de ozono se calcula empleando la relación de Beer - Lambert, ecuación, que se muestra a continuación.

$$I_m = I_r e^{-LC}$$

Donde:

$I_m$  = atenuación del haz de luz en la celda de absorción

$I_r$  = intensidad de luz de referencia

$\alpha$  = coeficiente de absorción molar del ozono a  $0^\circ\text{C}$  y 760 mmHg

$L$  = longitud de la celda de absorción

$C$  = concentración de ozono

El método de absorción de luz UV presenta interferencias positivas con cualquier contaminante  $r$  contenido en la muestra que absorba luz a 254 nanómetros. Dentro de estos compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos, el vapor de mercurio y el dióxido de azufre. Con esta técnica se pueden medir concentraciones hasta de  $600\text{ g/m}^3$  de ozono en fase gas y hasta  $150\text{ g/m}$  de ozono residual en el agua.

### 1.5.2.3.- Método amperométrico

El método amperométrico tiene la posibilidad de ser empleado para mediciones continuas y automatizadas de ozono residual en el agua. El electrodo de membrana para medición de ozono residual está compuesto de un cátodo de oro, un ánodo de plata, un electrolito ( $\text{AgBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  o  $\text{KBr}$ ) y una membrana de Teflón®. Varias compañías ofrecen tales electrodos en diferentes configuraciones. Los rangos de aplicación y la exactitud varían dependiendo del tipo de electrodo empleado. La operación de este tipo de dispositivos puede resumirse de la siguiente manera: El ozono disuelto en agua

atraviesa la membrana y el electrolito hasta colocarse en la superficie del cátodo. Al aplicarle una diferencia de potencial eléctrico a las terminales del cátodo y ánodo, el ánodo liberará electrones al electrolito, dichos electrones atravesarán el electrolito hasta el cátodo en donde al encontrar una molécula de ozono la reducirán a oxígeno. El resultado es una conducción de corriente eléctrica la cual será proporcional a la concentración del ozono disuelto en el agua.

#### **1.5.2.4.- Colorimetría con N´N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD)**

Consiste en hacer reaccionar la muestra de agua ozonificada con el compuesto N´N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD). Al reaccionar el DPD con el ozono contenido en la muestra de agua, el agua tomará una coloración rosa. La tonalidad adquirida será proporcional a la concentración de ozono residual en la muestra. La muestra debe ser comparada con una escala de ozono residual, que está graduada a distintas tonalidades de rosa.

#### **1.5.2.5.- Índigo carmín**

El índigo carmín ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ ) es un colorante ampliamente usado. El método de medición consiste en titular la muestra del agua ozonificada con una solución de índigo carmín hasta que el agua tome la coloración azul de la solución. El agua tomará color azul hasta que todo el ozono contenido en el agua sea consumido al oxidar el colorante, es decir, la concentración de ozono será proporcional a la cantidad de índigo carmín oxidado.

Según el manual de procedimientos, la solución de índigo carmín se prepara agregando 1.6 gramos de índigo carmín a 400 ml de agua destilada, se mezcla y se filtra. La solución preparada debe mantenerse en refrigeración. Cada 0.05 mililitros de esta solución que sea oxidada por el ozono contenido en 200 ml de muestra de agua ozonificada, equivaldrá a 0.06 mg/l de concentración de ozono residual.

## Capítulo 2

### 2- Marco legal aplicable

#### 2.1.- Legislación aplicable en el ámbito nacional

La Constitución Nacional, en su reforma del año 1.994, en los **Artículos Nº 41 y 43**, contempla el derecho de todos los habitantes de la República a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las necesidades de las generaciones futuras.

También son de aplicación las siguientes leyes nacionales:

**Ley Nº 25675** “Ley general del ambiente”.

**Ley Nº 25612** “Gestión integral de residuos de origen industrial y de actividades de servicio”.

**Ley Nº 25688** “Gestión ambiental de las aguas”.

**Ley Nº 25831** “Libre acceso a la información pública ambiental”.

**Ley Nº 26093** “Régimen de Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles.”

#### 2.2.- Legislación aplicable en el ámbito provincial

##### **Constitución de la Provincia de Tucumán.**

**Artículo Nº 36:** Dentro de la esfera de las atribuciones que corresponden a la Provincia, se establecen diversos aspectos relacionados con el presente Emprendimiento.

En lo ambiental, relacionados particularmente con:

**1º-** Los medios legales que se deberán arbitrar para proteger la pureza del ambiente, preservando los recursos naturales, culturales y de valores estéticos que hagan a la mejor calidad de vida.

**Artículo Nº 36:** Derecho al ambiente sano. Deber de preservación. Daño ambiental.

**Artículo Nº 113:** Establece que sin perjuicio de las atribuciones que le correspondan a la Provincia, la Ley determinará las funciones a cumplir por las Municipalidades,

conforme a sus respectivas categorías y referentes a las siguientes áreas, algunas de las cuales se relacionan con el presente proyecto:

A - Obras y servicios públicos.

B - Orden y seguridad en el tránsito y en el transporte.

C - Higiene y moralidad pública.

D - Fomento de instituciones de cultura intelectual y física.

**E - Protección del Medio Ambiente.**

F - Recreación, turismo y deportes.

G - Servicios bancarios y de previsión social.

H - Cualquier otra función relacionada con los intereses locales, dentro del marco de la "Ley de Organización de Municipalidades".

**Ley Nº 5181. Ley Orgánica de Municipalidades. B.O. 13 de Junio de 1980.**

Corresponde a las autoridades municipales:

- El Poder de Policía sobre higiene y salubridad que abarca, entre otros, también el contralor de la contaminación ecológica (art. 11, inc. d).
- El Poder de Policía sobre la producción, industria y comercio, que incluye, entre otros, la reglamentación y fiscalización de los establecimientos industriales: ubicación y funcionamiento, ruidos molestos, malos olores, emanaciones tóxicas, residuos, aguas servidas y contaminadas (art. 11 inc. e).

**Ley Nº 5369. Municipalidades.** Atención, control y cuidado del Ecosistema. Ampliación de los arts. Nº 44 y 45 de la Ley Orgánica Nº 5181. B.O. 22 de Noviembre de 1982.

Incorpora a las funciones del Intendente y Delegados en las Comunas de su circunscripción, el derecho y deber de atender a las necesidades y el mantenimiento del Ecosistema, mediante tareas de divulgación de los problemas que le atañen, la formación de grupos voluntarios de defensa de la naturaleza, la implantación de técnicas para el ahorro de energía y el uso de fuentes tradicionales de generación, enseñanzas de técnicas de forestación y en general, poner en conocimiento de la población todos los temas que hacen al mejoramiento de la calidad de vida, propiciando la participación activa de los ciudadanos para obtenerla.

**Ley Nº 6253.** Normas generales y metodología de aplicación para la defensa, conservación y mejoramiento del Ambiente. B.O. 22 de Noviembre de 1991

Es la norma con mayor grado de aplicación para proyectos que se desarrollan en la Provincia, por lo que se mencionarán los artículos más destacables en lo conceptual, relacional, institucional y procedimental:

### **Capítulo I-Disposiciones generales**

**Artículo 1º:** El objetivo de la ley es el racional funcionamiento de los ecosistemas humanos (urbano y agropecuario) y natural, mediante una regulación dinámica del ambiente, armonizando las interrelaciones de la Naturaleza - Desarrollo - Cultura, en todo el territorio de la Provincia de Tucumán.

**Artículo 2º:** Declara al Medio Ambiente Provincial, Patrimonio de la Sociedad en su dimensión espacial (territorio provincial) y temporal (presente y futuro).

**Artículo 5º:** Crea el Consejo Provincial de Economía y Ambiente...

**Artículo 6º:** El Consejo Provincial de Economía y Ambiente tendrá las siguientes funciones:

- Estudiar y autorizar las Evaluaciones de Impacto Ambiental que regula el Artículo 14 y otras funciones a las que hace referencia el texto.

### **Régimen de Contravenciones:**

**Artículo 7º:** A los infractores a las disposiciones relacionadas a la preservación, conservación, defensa, mejoramiento y recuperación Ambiental serán sancionados con las penas previstas en los Códigos de Fondos, Leyes aplicables y Ordenanzas sobre la materia.

**Artículo 8º:** La aplicación de las penas a que se refiere el artículo anterior, no obstaculiza a que la autoridad de aplicación adopte las medidas de seguridad preventivas necesarias para evitar las consecuencias perjudiciales derivadas del acto sancionado.

**Artículo 9º:** Sin perjuicio de las sanciones que se apliquen en virtud de lo dispuesto en esta Ley, quienes realicen actividades que produzcan degradación del Ambiente serán responsables de los daños y perjuicios causados, salvo que demuestren caso fortuito o de fuerza mayor.

### **Prevención de la contaminación**

**Artículo 10º:** Prohíbe a toda persona, individual o titular responsable de plantas, instalaciones de producción o servicio, realizar vuelcos de efluentes contaminantes a los suelos, o hacer emisiones o descargas de efluentes contaminantes a la atmósfera, que produzcan o pudieren producir en el corto, mediano y/o largo plazo una degradación irreversible, corregible o incipiente, que afecte en forma directa o indirecta la calidad y equilibrio de los ecosistemas humano y natural.

**Ley n° 6292.** Ley de Recursos Naturales Renovables y Áreas Naturales Protegidas. Es el régimen de preservación y conservación de la flora y la fauna silvestre y recursos biológicos acuáticos y áreas protegidas B.O. 2 de Diciembre de 1991.

**RESOLUCIÓN 284/00 y 862/05/DPA:** Suelo. Certificado de No Inundabilidad.

**Ley N° 7139/2001.** Régimen general de aguas de dominio público provincial. Con modificaciones introducidas por Ley N° 7140. B. O. 27 de Junio de 2001 y reglamentada por Decreto 480/2004.

Define al agua como un elemento de alto valor para la vida, escaso, finito y esencial para sostener la vida, el desarrollo y el ambiente, se constituye como un recurso renovable y vulnerable por lo que se establece como premisa básica su aprovechamiento racional eficiente y equitativo, procurando no alterar su calidad ni el equilibrio del medio ambiente. Establece la prohibición de contaminar a través del vertido directo o indirecto en ríos, arroyos, canales y en otra fuente de agua de dominio público, sustancias, materiales, o elementos sólidos, líquidos o gaseosos que puedan degradar o alterar sus características físicas, químicas o biológicas, de manera que resulte peligrosa para la salud o dañina para el ecosistema al que pertenece. También establece como autoridad de aplicación la Dirección de Irrigación de la Provincia.

**Ley N° 7165/2001.** Registro de Actividades Contaminantes. Su Autoridad de Aplicación: Dirección de Medio Ambiente.

**Resolución N° 030/2009 (SEMA).** Esta resolución tiene por objeto actualizar las normas sobre calidad de vertido de efluentes líquidos, dejando sin efecto las resoluciones N° 1265/03 (CPS), N° 1929/85 (CPS), N° 251/91 (CPS), N° 1219/97 (CPS), N° 1152/00 (CPS).

**En su Artículo 1º,** prohíbe en todo el territorio de la Provincia, la descarga de líquidos y/o sólidos residuales que puedan causar degradación o alteración del ambiente; afectar a los bienes de la comunidad, la salud humana, o alterar la flora y la fauna natural del curso de agua donde se vuelcan.-

**En el Artículo 2º** Los líquidos residuales deberán ajustarse a los parámetros establecidos en el Anexo I de la presente Resolución, valores que podrán ser modificados cuando el carácter tóxico, agresivo o contaminante, la naturaleza del problema, el tipo de industria o cualquier otra circunstancia, así lo exijan.-

**En el Artículo 5º** Los líquidos residuales podrán ser descargados a cursos de agua, canales (pluviales o de riego), acequias, lagos, lagunas o terrenos de dominio público o privado, cuando alcancen los niveles de calidad fijados en el Anexo I.

**En el Artículo 10º** Los responsables de los efluentes que no se ajusten a los parámetros indicados en el Anexo I, deberán presentar ante la Dirección General de Saneamiento Ambiental, el proyecto del sistema de tratamiento y cronograma de ejecución correspondiente, que debe ser aprobado por el Director.

**En el Artículo 13º** El predio deberá contar con cámara de extracción de muestras y sistema de medición de caudales, instalados en un lugar de fácil acceso, antes y después de la planta o sistema de tratamiento

**Resolución N° 220/2007 (DRH). Inventario Industrial.** Esta resolución establece la obligación de presentar el Inventario Industrial ante la Dirección de Recursos Hídricos

para todas las empresas de actividad industrial o comercial que hagan uso del agua en forma directa o indirecta como recurso para cualquiera de sus etapas de proceso o servicios, tanto interno como externos, y en razón de lo cual, generen efluentes líquidos, que puedan llegar a contener sólidos o gases.

**Resolución N° 294/89 (C P S).** Calidad de aire. Esta resolución establece parámetros de calidad de aire. Se aplica a la emisión al aire de contaminantes que alteren su calidad, entendiendo por “Contaminación Atmosférica”, la presencia en la atmosfera de cualquier agente químico, físico o biológico, o de la combinación de los mismos, generados por las actividades humanas, en concentraciones y tiempos tales que pueden ser nocivos para la salud, o perjudiciales para la vida animal o vegetal, que afecten los bienes materiales del hombre o de la comunidad, que impidan el uso y goce de las propiedades y lugares de recreación o interfieran en su bienestar.

La atmosfera no deberá tener olores que resulten molestos para la comunidad, situación que se evaluará a través de encuestas realizadas con criterio estadístico en las zonas afectadas.

**Resolución 28/12** – Aprobación del Protocolo de Proyecto de Obras de Disposición de: Vinaza, Cachaza, Cenizas y Agua de Lavado de Caña de Azúcar

**Artículo 1º:** Aprobar el “Protocolo de Proyecto de Obras de Disposición de: Vinaza, Cachaza, Cenizas y Agua de Lavado de caña de azúcar”, correspondiente al “Acuerdo para la Prevención de la Contaminación de Origen Industrial en el Embalse de Río Hondo” suscripto el 02/12/11 con diez ingenios de la Provincia de Tucumán, que como Anexo pasa a formar parte integrante de la presente Resolución, en virtud de los considerandos que anteceden.

En su Anexo, el presente Protocolo establece los requisitos y el procedimiento para la aprobación técnica de los proyectos de obras de tratamiento y/o disposición de vinaza, cachaza, cenizas y agua de lavado de caña de azúcar, que sean presentados en el marco del ACUERDO PARA LA PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE ORIGEN INDUSTRIAL EN EL EMBALSE DE RÍO HONDO.

La documentación respecto a la disposición de la vinaza, deberá tener en cuenta las resoluciones 40 (2011) SEMA y 47 (2011) SEMA, en particular la prohibición de vuelco a ríos, arroyos, lagunas o cualquier cuerpo de agua; y de su conducción mediante canales de riego.



Se prohíbe la utilización de lagunas de almacenamiento de vinaza que no tengan la función exclusiva de operar como “pulmón” temporario de almacenamiento. El plazo máximo de permanencia en las lagunas que operan como pulmón, es de veinticinco (25) días corridos (Quedan excluidas de esta prohibición la utilización de lagunas que estén técnicamente diseñadas para que funcionen bajo el principio de evaporación total de la vinaza).

### **Resolución 30/12 – Embalse de Río Hondo.**

**Artículo 1º:** Aprobar el Protocolo de Fiscalización correspondiente al “Acuerdo para la Prevención de la Contaminación de Origen Industrial en el Embalse de Río Hondo”, que como Anexo forma parte de la presente Resolución, en virtud de los considerandos precedentes.-

#### **Fiscalización:**

A los fines del presente Protocolo, se entiende por fiscalización al conjunto de tareas de seguimiento, constatación y evaluación realizados por la Secretaría de Estado de Medio Ambiente (en adelante, la SEMA), por sí o a través de otros organismos en los que delegue esta función, con la finalidad primordial de controlar el cumplimiento de las metas y objetivos contemplados en el “Acuerdo para la Prevención de la Contaminación de Origen Industrial en el Embalse de Río Hondo” (en adelante, el ACUERDO) y demás normativa ambiental vigente.-

El objetivo exclusivo del presente Protocolo es la sistematización de los procedimientos y herramientas aplicables a la fiscalización, sin que pueda entenderse que el mismo importa, en forma alguna, el establecimiento de restricciones a las facultades que legalmente le competen a la SEMA en ejercicio del poder de policía ambiental, de manera tal que este instrumento no puede ser invocado por los sujetos inspeccionados como fuente de limitaciones a la actuación de la autoridad de aplicación.-

#### **Monitoreo:**

El monitoreo consiste en un sistema continuo de observación, medición y evaluación de indicadores ambientales considerados relevantes en orden a la comprobación del cumplimiento de las metas y objetivos del ACUERDO, mediante la recopilación de datos e información y su posterior análisis, para la formulación de conclusiones objetivas que resulten útiles para la toma de decisiones de la autoridad de aplicación.-

### **Propósitos y objetivos generales:**

. Documentar y predecir los cambios ambientales a través del espacio y tiempo, mediante las siguientes herramientas:

- Establecimiento de las causas y consecuencias de los cambios ecológicos.
- Proporcionar insumos que permitan diseñar estrategias que mitiguen o eviten el deterioro de la calidad ambiental.
- Caracterización de la evolución de la estructura y funcionamiento de los ecosistemas a través de:
  - . La documentación de la línea de base.
  - . Revisión de la precisión en la predicción de impactos.
  - . Identificación de vacíos en torno a los impactos.
- Revisión de medidas de mitigación.
- Revisión de la efectividad del programa de manejo ambiental.

### **Auditoría:**

La auditoría consiste en un proceso de evaluación periódica del sistema de gestión ambiental de los Ingenios, tendiente a verificar el grado de cumplimiento de las metas y objetivos del ACUERDO e identificar las cuestiones que requieren tratamiento correctivo, proponiendo los cursos de acción que deben implementarse para superarlas.-

### **Inspección:**

La inspección consiste en el reconocimiento in situ del establecimiento industrial y/o de sus sitios de tratamiento y/o disposición final de efluentes, con el objetivo de verificar el estado de sus instalaciones y el desarrollo de sus procesos productivos y acciones de gestión ambiental, verificando si los mismos resultan adecuados para el cumplimiento de las metas y objetivos del ACUERDO.-

### **Cese preventivo del proceso industrial:**

Cuando durante el desarrollo de una inspección se comprobare la existencia de una situación de incumplimiento del ACUERDO consistente en el vuelco de vinaza y/o de cenizas y/o, cuando fuere exigible, de agua de lavado de caña a cuerpos de agua que desembocan en el Embalse de Río Hondo, el Jefe del Equipo de Inspección, ad

referéndum del Director de Medio Ambiente, dispondrá en forma inmediata el cese preventivo del proceso industrial generador del efluente de que se tratare.-

En este caso, deberá labrarse un acta ad hoc, en doble ejemplar, en la que se dejará constancia de todas las circunstancias relativas al incumplimiento detectado y a su prueba y las que en su descargo desee incorporar el representante del Ingenio.-

El cese ordenado por el Jefe del Equipo de Inspección deberá ser ratificado o revocado dentro de las 24 horas, mediante resolución fundada del Director de Medio Ambiente.-

#### **Resolución 40/11 (SEMA) – Protocolo para la disposición de vinazas en suelos.**

**Artículo 1º.-** Aprobar el informe elaborado por el Dr. Leonardo Daniel Ploper- Director Técnico- y por el Ing. Agr. Miguel Morandini de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres, denominado “Alternativas de disposición de la vinaza en los suelos de la Provincia de Tucumán”, que como Anexo pasa a formar parte de la presente, y disponer que el mismo sea utilizado por la Secretaría de Estado de Medio ambiente y sus Direcciones dependientes como Protocolo para la disposición de vinazas en suelos, en virtud de los considerandos que anteceden.

#### **Resolución 47/11 (SEMA) – Protocolo para la aplicación de vinazas en suelos no productivos.**

**Artículo 1º.-** Aprobar las actuaciones que constan en el acta que se agrega a la presente, labrada en la reunión celebrada en sede del Ministerio de Desarrollo Productivo con fecha 25/02/11, por el “Equipo Técnico de Trabajo Vinaza”, creado por Resolución N° 067 (SEMA) de fecha 27/03/09, y que tuvo por objeto analizar el informe remitido por la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres, denominado “Alternativa de manejo de la vinaza en la Provincia de Tucumán. Aplicación de vinaza en suelos no productivos”, en virtud de los considerandos que anteceden.

**Artículo 2º.-** Disponer que el informe elaborado por el Ing. Agr. Miguel Morandini de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres, denominado “Alternativa de manejo de la vinaza en la Provincia de Tucumán. Aplicación de vinaza en suelos no productivos”, que como Anexo pasa a formar parte de la presente, sea adoptado por la Secretaría de Estado de Medio ambiente y sus Direcciones dependientes como Protocolo para la aplicación de vinazas en suelos no productivos, en virtud de los considerandos que anteceden.

## Capítulo 3

### 3.- Metodología de trabajo e investigación

#### 3.1.- Infraestructura y equipamiento

##### 3.1.1.- Instituciones

Los ensayos se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Investigaciones Ambientales, perteneciente a la Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales y los análisis respectivos en los Laboratorios de la Sección Química de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC).

Además, algunos ensayos preliminares y determinaciones, se realizaron en las instalaciones del Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería perteneciente a la Universidad del Norte Santo Tomas de Aquino (UNSTA).

La Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres es una institución autárquica dependiente del Ministerio de Desarrollo Productivo del Gobierno de la Provincia de Tucumán; fue fundada en 1.909, siendo la más antigua de la Argentina y la única perteneciente a un estado provincial. Tiene por objetivos procurar soluciones a los problemas agrícolas de la provincia y a sus industrias derivadas, por medio de la investigación, el desarrollo, los servicios y la transferencia tecnológica.

Los laboratorios de la sección Química de la EEAOC funcionan con un sistema de gestión de calidad certificado bajo normas ISO 9001:2000 y se encuentran inscriptos en el Registro Nacional de Laboratorios del SENASA para realizar determinaciones microbiológicas y físico químicas en alimentos.

Además, el Organismo Argentino de Acreditación (OAA), ha otorgado a estos laboratorios la acreditación para diversos ensayos bajo norma IRAM 301:2005 (ISO/IEC 17025) en el segmento Residuos de Plaguicidas.

Los fondos necesarios para la realización de la presente investigación, fueron provistos por la UNSTA a través de un proyecto de investigación denominado "Análisis de la disminución de la DQO por inyección de ozono, en vinaza proveniente de la destilación de alcohol de caña de azúcar", aprobado por Resolución de Rectorado N° 580-14 - Anexo 7, cuya dirección estuvo a cargo de la Lic. Lelia Leguizamón.

### 3.1.2.- Equipos utilizados

El ozono fue producido en un equipo **generador de ozono tipo domiciliario**, que utiliza el método de micro descargas eléctricas de alta frecuencia entre placas, para generar el ozono. Posee un caudal determinado en laboratorio de 6.06 l/min y una concentración, determinada por el método Yodométrico, de 1.38 mg O<sub>3</sub>/l de aire y una potencia de 45 w.



Figura 3: Generador de ozono



Figura 4: Vista interna del generador de ozono

La **cámara de contacto** utilizada, fue un cilindro vertical de acrílico transparente, de 15 cm de pared exterior, posee un tubo interior de 2 cm de diámetro, con una capacidad de 16.4 l medidos en laboratorio. Posee una placa perforada que disminuye el tamaño de la burbuja, incrementando la superficie de contacto con el líquido.



**Figura 5: Cámara de contacto**

Además se utilizaron probetas graduadas de 1000 ml, con un difusor para peceras, para lotes de menor volumen.



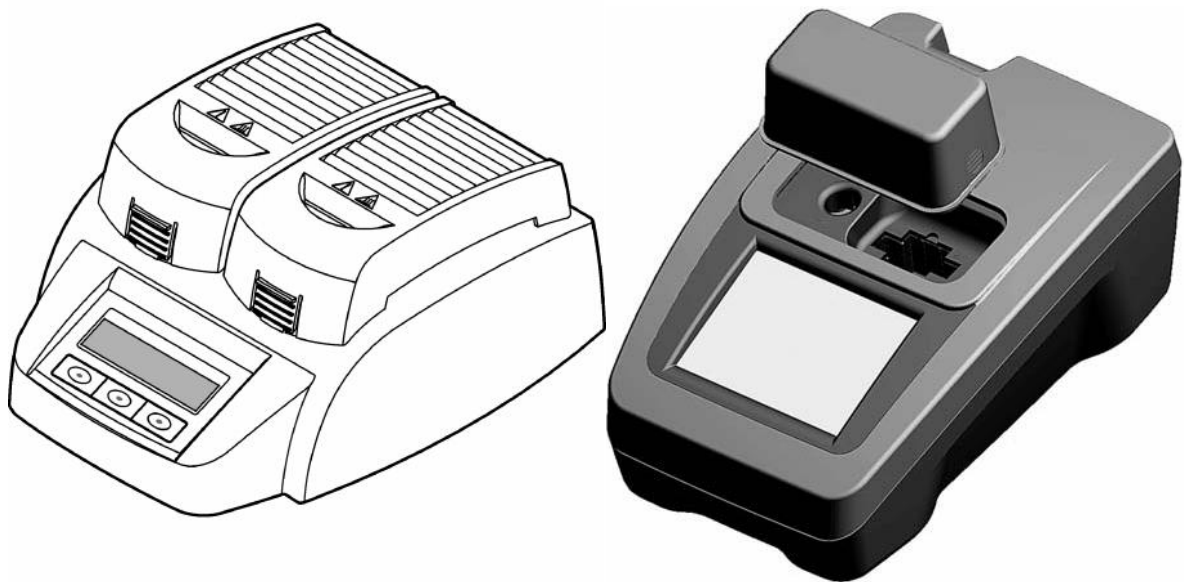
**Figura 6: Probeta usada como cámara de contacto**

La digestión de las muestras para la determinación de la DQO, se realizó en un **reactor marca Hach** modelo DRB 200, cuyas características técnicas son las siguientes:

- Rango de temperatura de 37 a 165 °C (de 98,6 a 329 °F)
- Temporizador programable de : 0 a 480 minutos
- Velocidad de calentamiento: de 20 a 150 °C en 10 minutos
- Estabilidad de la temperatura  $\pm 2$  °C ( $\pm 3,5$  °F)
- Temperatura de funcionamiento 10 a 45 °C (50 a 113 °F)
- Humedad de funcionamiento 90% (sin condensación)

Las determinaciones de la DQO fueron realizadas en un **espectrofotómetro marca Hach** modelo DR 2700. Es un fotómetro de espectro visible con longitudes de onda en el rango de 400 a 900 nm, para análisis de laboratorio y de campo, el mismo suministra lecturas en unidades directas de concentración, absorbancia y porcentaje de transmitancia. Las especificaciones técnicas son las siguientes:

- Fuente de luz: lámpara de tungsteno en atmosfera gaseosa
- Longitud de onda: 400 a 900 nm
- Precisión de longitud de onda:  $\pm 1.5$  nm
- Reproducibilidad de longitud de onda:  $< 0.1$  nm
- Resolución de longitud de onda: 1 nm
- Calibración de longitud de onda: automática
- Ancho de banda espectral: 5 nm
- Rango de medida fotométrico:  $\pm 3.0$  Abs en el rango de 400 a 900 nm
- Precisión fotométrica: 5 mAbs a 0.0–0.5 Abs 1% a 0.50–2.0 Abs
- Linealidad fotométrica:  $< 0.5\%$ –2 Abs -  $< = 1\%$  a  $> 2$  Abs con vidrio neutro a 546 nm



**Figura 7: Bloque calefactor Hach DRB 200 y Espectrofotómetro Hach DR 2700**

Para las determinaciones de concentración (Brix) se utilizó un **refractómetro portátil** marca Milwaukee modelo MA 871 cuyas características técnicas son las siguientes:



- Rango: 0 a 85% Brix - 0 a 80 °C
- Resolución: 0.1 % Brix - 0.1 °C
- Precisión:  $\pm 0.2$  % Brix -  $\pm 0.3$  °C
- Fuente de luz: Led amarillo
- Tiempo de medición: aproximadamente 1.5 seg
- Volumen mínimo de la muestra: 100  $\mu$ l
- Compensación de temperatura: automática entre 10 y 40 °C

Para las determinaciones de pH y conductividad, se utilizó un **medidor múltiparamétrico** manual, marca HACH, modelo TM 156 cuyos rangos de medición son los siguientes:

Modo pH

- Rango: -2.00 a 19.99
- Resolución seleccionable: 0.001/0.01/0.1

Modo Conductividad

- Rango: 0 a 19.99  $\mu$ S/cm – 20 a 199.9  $\mu$ S/cm – 200 a 1999  $\mu$ S/cm – 2 a 19.99 mS/cm – 20 a 199.9 mS/cm
- Conductividad:  $\pm 0.5\%$  del rango
- TDS:  $\pm 0.5\%$  a full de escala
- Salinidad:  $\pm 0.1$  ppt (-2 a 35°C)
- Temperatura:  $\pm 0.3$  °C (0-70°C) -  $\pm 0.1$  °C (70-110°C)

Para la determinación de color aparente en las muestras se utilizó un **kit de la marca Merck 14421**. Se determina mediante colorimetría óptico-visual de la coloración amarillenta de aguas, frente a patrones de platino-cobalto simulados según Hazen.

**Aquaquant Color 14421.**

Graduación: 0 - 5 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 70 - 100 - 150 Hazen.



**Figura 8: Kit Merck Aquaquant Color 14421**

### **3.2- Metodología**

Para el desarrollo de los ensayos de ozonización se tomaron muestras de vinazas de distintos ingenios, a las cuales se les realizó una caracterización previa, determinando pH, Conductividad, Concentración, DQO, SSV y SST.

Luego se determinó el caudal de ozono generado por el equipo y su concentración en la corriente líquida, mediante determinación por yodometría en agua.

En el laboratorio de Estudios Ambientales, perteneciente a la Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombes, se montó la cámara de contacto, conectada al generador de ozono. Esta cámara de contacto cuenta con un difusor de burbujas por donde ingresó el aire ozonizado, utilizando el oxígeno del aire ambiente. El mencionado equipo utiliza el método de micro descargas eléctricas de alta frecuencia, entre placas, para generar el ozono en dos cilindros de PVC, el cual es impulsado por dos pequeñas bombas del tipo aireador de pecera. El propósito principal de la cámara de contacto es transferir el ozono, que se encuentra en la burbuja de gas, al líquido, permitiendo suficiente tiempo de contacto para la oxidación de la materia orgánica.

Debe asegurarse un contacto uniforme en la cámara debido a que el ozono se degrada rápidamente. Los gases de escape de la cámara de contacto fueron tratados mediante un sistema de burbujeo en agua para destruir cualquier resto de ozono antes de ser liberados a la atmósfera.

El desarrollo del trabajo se dividió en varias etapas, las cuales se detallan a continuación.

### 3.2.1.- Recolección y caracterización de muestras de vinazas

En esta etapa se realizó la recolección, traslado y caracterización de las muestras de vinazas, siguiendo las normas correspondientes a toma de muestras, conserva y traslado. Se tomaron un total de 16 muestras de vinaza, de 4 Ingenios distintos, en el periodo de Julio a Setiembre de 2018, 8 provenientes de la fermentación de melaza y 8 provenientes de la fermentación de jugo. Las 8 muestras tomadas del Ingenio 1 y del Ingenio 2, provenientes de jugo se mezclaron para obtener 4 muestras promedio tomando en cuenta los valores de DQO iniciales, para mantener la representatividad de las muestras, se hizo lo mismo con las vinazas de melaza provenientes de los Ingenios 3 y 4. Por lo tanto quedaron en total 4 muestras de vinazas de melaza y 4 provenientes de jugo. (ver Figura 9).



**Figura 9: Esquema de toma de muestras**

Las muestras fueron recolectadas siguiendo los protocolos correspondientes, utilizados por el Laboratorio de Investigaciones Ambientales de la E.E.A.O.C.. Las mismas se tomaron en la válvula de salida de la base de la columna de destilación, en bidones de 20 l de polietileno reforzado, a 100°C, luego trasladadas al laboratorio. En condiciones de temperatura ambiente, se tomaron muestras, por cuadruplicado, para su caracterización correspondiente y luego divididas en bidones de 5 l y refrigeradas en freezer a -18°C para su conservación por un periodo máximo de 2 meses.

Se hicieron por duplicado los siguientes análisis:

- Demanda Química de Oxígeno (Método colorimétrico a reflujo cerrado – 5220 D – Standard Methods)
- Conductividad eléctrica (Potenciométrico)
- pH (Potenciométrico)
- Concentración (° Brix).
- Sólidos suspendidos totales, volátiles y fijos (Calcinación)

### **3.2.2.- Determinación de concentración de ozono producido**

Previamente se realizó la puesta a punto de las distintas técnicas analíticas a utilizar.

Se determinó la concentración de ozono que produce el equipo, utilizando el método Yodométrico descrito anteriormente. Se hizo burbujear en una probeta de 1000 ml, durante un tiempo cronometrado y luego se procedió a la titulación con Tiosulfato de Sodio.

### **3.2.3.- Tratamiento con aire ozonizado de muestras de vinaza y análisis de muestras tratadas.**

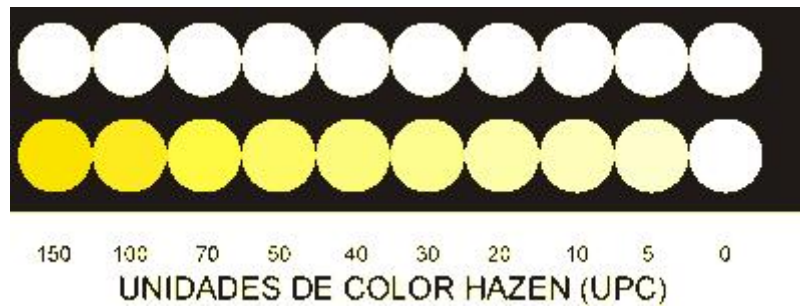
En esta etapa se trataron las vinazas con aire ozonizado y se determinaron los tiempos de contacto.

Tomando en cuenta la concentración de ozono del equipo de laboratorio y la alta variabilidad de las mediciones de DQO, se decidió trabajar con diluciones 1/100 ml de vinaza en lotes de 1000 ml, en probetas graduadas, de acuerdo a los siguientes parámetros:

- a) La capacidad de oxidación del ozono generado.
- b) La cantidad de oxígeno monoatómico necesario para el tratamiento de la carga orgánica presente.

### **3.2.4.- Determinación de la disminución del color en las muestras**

Para la determinación de la disminución del color obtenida luego del tratamiento con ozono, se utilizó un Kit Merck Aquaquant Color 14421, cuya escala Hazen en Unidades de Platino Cobalto (UPC), trabaja por comparación visual, con patrones estandarizados (Figura 10).



**Figura 10: Comparador colorimétrico**

### 3.2.5.- Determinación de la disminución de la DQO

En esta etapa se compararon los valores de DQO obtenidos de las diferentes muestras tratadas con ozono, con distintos tiempos de contacto y se realizó el cálculo de la disminución promedio de la DQO en las distintas muestras.

Para el cálculo de las variaciones se procedió a:

- Determinación de la DQO de las muestras diluidas, sin tratar.
- Determinación de la DQO de las muestras, durante el tratamiento con ozono y una vez finalizado el mismo.
- Cálculo de la reducción de la DQO debido al proceso de ozonización.
- Análisis de la disminución del color de las muestras tratadas.

## Capítulo 4

### 4.- Resultados y discusión

#### 4.1.- Caracterización de las muestras de vinaza

Una vez recolectadas las muestras de vinazas, se les realizó una caracterización previa al inicio de los ensayos, en las Tablas 6 y 7 se reflejan los valores obtenidos de las distintas muestras.

**Tabla 6: Valores iniciales de las muestras de vinazas crudas provenientes de jugo**

Parámetro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
pH	4,96	4,67	4,01	4,67
Conductividad [mS/cm]	26,2	12,83	11,83	14,56
DQO [mg/l]	56040	35822	43240	49283
Concentración [Brix]	8,7	4,2	6,1	7,2
Sólidos Totales [g/l]	64,83	33,76	31,38	39,98
Sólidos Fijos [g/l]	26,55	10,81	10,1	12,99
Sólidos Volátiles [g/l]	38,28	22,95	21,28	26,99

**Tabla 7: Valores iniciales de las muestras de vinazas crudas provenientes de melaza**

Parámetro	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8
pH	4,72	4,68	4,68	4,78
Conductividad [mS/cm]	31,3	22,4	12,95	30,3
DQO [mg/l]	114301	91784	88218	102789
Concentración [Brix]	14,5	8,1	9,4	13,5
Sólidos Totales [g/l]	114,26	49,99	81,19	112,55
Sólidos Fijos [g/l]	39,32	20,03	15,12	39,29
Sólidos Volátiles [g/l]	79,94	29,96	66,07	73,26

#### 4.2.- Determinación de la concentración de ozono producido

##### 4.2.1.- Determinación del caudal de aire ozonizado

Volumen cámara de contacto:  $V_{cc} = 1000$  ml

Tiempo: 9.88 s

Caudal de aire ozonizado:  $Q_{ao} = 1000 \text{ ml} / 9.88 \text{ s} = 0.101 \text{ l/s} = 6.06 \text{ l/min}$

#### 4.2.2.- Cálculo de concentración de ozono

$Q = 6.06 \text{ l/min}$

Volumen de solución de KI acidificada: 250 ml

$T = 1 \text{ minuto}$

Titulación con tiosulfato de sodio 0.5 M :  $V_t = 0.7 \text{ ml}$

Cantidad de ozono:  $0.7 * 12 = 8.4 \text{ mg O}_3$

Concentración =  $8.4 \text{ mg O}_3 / 6.06 \text{ l} = \mathbf{1.38 \text{ mg O}_3/\text{l de aire ozonizado}}$

Donde el resultado de la valoración (ml de Tiosulfato de Sodio  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ ) multiplicado por 12 (equivalencia 2 mol de  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  por 1 mol de  $\text{O}_3$  y  $\text{PM}(\text{O}_3) = 48 \text{ g/mol}$ ), para una solución 0.5 M, da lugar a los mg de ozono que se han introducido en la solución y teniendo en cuenta los litros de gas ingresados nos da la concentración de ozono producido.

#### 4.3.- Tratamiento con aire ozonizado y análisis de las muestras

Una vez caracterizadas las muestras, se realizaron una serie de ensayos preliminares, con el fin de observar el comportamiento del ozono en las vinazas, dentro de la cámara de contacto y de ese modo establecer si bajo las condiciones elegidas se obtenían resultados positivos que puedan ser reproducidos.

Durante esta segunda etapa se pudo observar que el uso de vinaza cruda, sin tratar, produjo los siguientes inconvenientes:

- Genera un gran volumen de espuma, que no puede ser tratada, ya que los antiespumantes modificarían los valores de DQO.
- Los resultados luego de 120 minutos de ozonización fueron muy variables y se encontraban dentro del rango de error del método utilizado para la determinación de la DQO. Esta variabilidad en los resultados, se debió, en gran medida a la baja concentración de ozono que produce el equipo utilizado, en contraste con la alta carga orgánica de la vinaza.

Debido a los problemas derivados del uso de vinaza cruda, se decidió trabajar con una dilución resultante de los siguientes cálculos:

**a.-** La capacidad de oxidación del ozono generado.

$$Q_{O_3} = 8.4 \text{ mg } O_3/\text{min} \times 60 \text{ min} = 504 \text{ mg/h} = 0.5 \text{ g/h}$$

$$Q_{O_3} = 0.5 \text{ gr/h} \rightarrow 0.166 \text{ gr O/h}$$

**b:** La cantidad de oxígeno monoatómico necesario.

$$DQO = 99200 \text{ mg/l (valor promedio de las muestras utilizadas)}$$

para 5 hs de proceso

$$0.166 \text{ gr O/h} \times 5 \text{ hs} = 0.83 \text{ gr O}$$

Volumen de vinaza

$$V_v = 0.83 \text{ gr O} / 99.2 \text{ gr O} \times 1 \text{ l} = 0.008 \text{ l} \rightarrow 8 \text{ ml/l}$$

La vinaza debería ser diluida a razón de 8ml por litro final de solución, por lo que se decidió utilizar una dilución de 10/1000 o 1/100.

Donde:

**Q<sub>O<sub>3</sub></sub>:** Caudal de ozono generado

**O:** Oxígeno monoatómico

**V<sub>v</sub>:** Volumen de vinaza

Luego de determinar la dilución a utilizar, se procedió al tratamiento con aire ozonizado de las muestras obtenidas tanto provenientes de melaza como de jugos.



#### 4.4.- Determinación de la disminución del color en las muestras tratadas



**Figura 11: Muestra diluida 1/100.**



**Figura 12: Muestra tratada**

Durante el proceso de tratamiento de las muestras diluidas se pudo observar una marcada disminución del color de la muestra. En la Figura 11 se puede observar en la probeta derecha una muestra diluida 1/100 sin tratar y a la izquierda una muestra gemela durante el tratamiento con ozono. Los valores obtenidos de Color en las muestras tratadas y sin tratar fueron los siguientes:

**Muestra sin tratar con ozono: 20 UPC (Hazen)**

**Muestra tratada con ozono durante 5 h: 5 UPC (Hazen)**

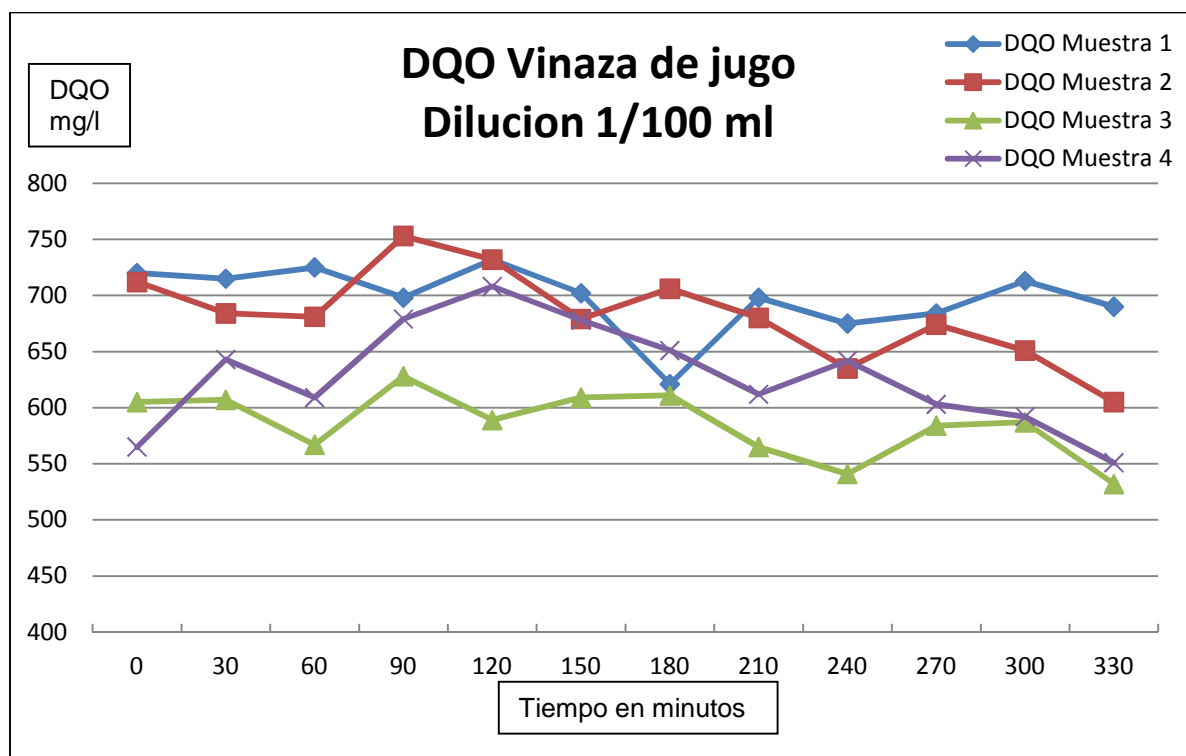
En la Figura 12 se observa como al finalizar el tratamiento se produjo una marcada disminución del color de la misma (75%), por lo tanto se puede comprobar la capacidad decolorante de la ozonización. Esto se debe a que los compuestos fenólicos, azucarados y melanoidinas que aportan color, tienen en su estructura molecular cadenas de dobles enlaces fuertemente oxidables por el ozono (Cabrera Díaz, *et al.*, 2014; Rodríguez, *et al.*, 2008; Peña, *et al.*, 2003).

#### 4.5.- Determinación de la disminución de la DQO

Los ensayos en la vinaza diluida se realizaron por cuadruplicado. Durante el tratamiento con aire ozonizado, se fueron tomando muestras a distintos tiempos y analizando los niveles de DQO. Los resultados obtenidos en vinazas de jugo se indican en la Tabla 8 y se muestran en la Figura 13.

**Tabla 8: Resultados DQO de muestras de jugo diluidas 1:100 en los ensayos de ozonización**

Tiempo en minutos	DQO Muestra 1	DQO Muestra 2	DQO Muestra 3	DQO Muestra 4
0	720	712	605	565
30	715	684	607	643
60	725	681	567	609
90	698	753	628	679
120	732	732	589	708
150	702	679	609	678
180	621	706	611	651
210	698	680	565	612
240	675	635	541	642
270	684	674	584	603
300	713	651	587	592
330	690	605	532	551

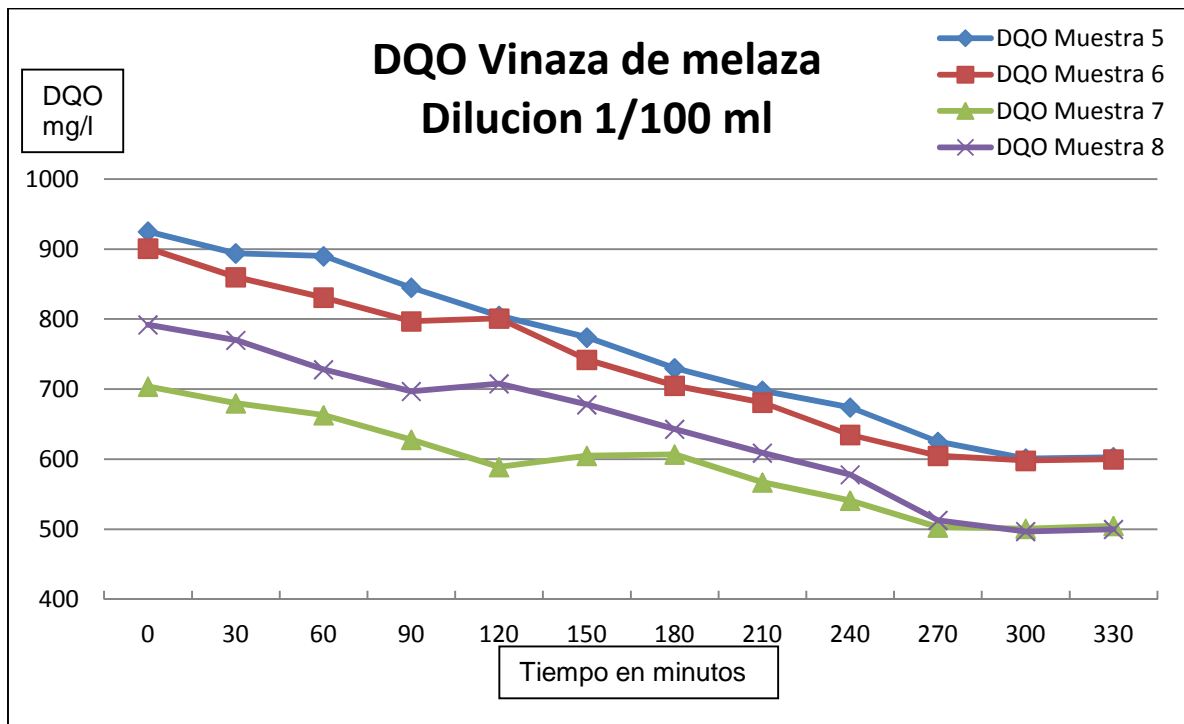


**Figura 13: Resultados de la DQO para muestras de jugo en el tiempo**

Los resultados obtenidos en vinazas de melaza se indican en la Tabla 9 y se muestran en la Figura 14.

**Tabla 9: Resultados DQO de muestras de melaza diluidas 1:100 en los ensayos de ozonización**

Tiempo en minutos	DQO Muestra 5	DQO Muestra 6	DQO Muestra 7	DQO Muestra 8
0	925	901	704	792
30	894	860	680	770
60	890	831	663	728
90	845	797	628	697
120	805	801	589	708
150	774	742	605	678
180	730	705	607	643
210	698	681	567	609
240	674	635	541	578
270	625	605	503	513
300	601	598	501	497
330	603	600	505	500



**Figura 14: Resultados de la DQO para muestras de melaza en el tiempo**

La mejor relación DQO y tiempo de contacto, se establece de 0 a 270 min, para la concentración de ozono utilizada, ya que después de este lapso de tiempo los valores de la DQO tienden a permanecer prácticamente constantes.

Con estos resultados se calcularon los porcentajes de disminución de la DQO de cada muestra, los cuales se encuentran entre 2.5% y 15% para vinazas provenientes de jugo y entre 28.5% y 35.2% para vinazas provenientes de melaza, con un tiempo de contacto de 270 min, (Tabla 10 y Tabla 11).

**Tabla 10: Porcentajes de disminución de la DQO en muestras de melaza**

Tiempo en minutos	DQO Muestra 1	DQO Muestra 2	DQO Muestra 3	DQO Muestra 4
0	720	712	605	565
330	690	605	532	551
Porcentaje de Disminución	4,2%	15,0%	12,1%	2,5%

**Tabla 11: Porcentajes de disminución de la DQO en muestras de melaza**

Tiempo en minutos	DQO Muestra 5	DQO Muestra 6	DQO Muestra 7	DQO Muestra 8
0	925	901	704	792
270	625	605	503	513
Porcentaje de Disminución	32.43%	32.85%	28.55%	35.23%

Con las vinazas provenientes de jugos no se pudieron obtener resultados significativos de disminución de DQO, los mismos son muy variables a lo largo del tiempo y las diferencias son superiores al 2%, que es el porcentaje de error del método utilizado para la determinación de la DQO, por lo que se supone que puede deberse a la presencia de levaduras en las muestras, que pueden provenir del lavado de cubas. Los porcentajes finales de disminución no son representativos del proceso de ozonización como se puede observar en la Figura 13 ya que durante el tiempo de tratamiento se manifiestan aumentos mayores al 2.5%.

En lo que se refiere a la reducción de DQO en las muestras provenientes de la fermentación de melazas, utilizando una mezcla aire/ozono, con una concentración de ozono de 1.38 mg O<sub>3</sub>/l y un caudal de 6.06 l/min, el porcentaje de remoción de la DQO se encuentra cercano al 30% a los 270 min. Estos valores son muy bajos comparados con los obtenidos por Duran Meneses en 2015, que utiliza una mezcla pura de oxígeno/ozono, con una concentración de ozono de 50 mg/l y un caudal de 0.5 l/min, logrando una remoción alrededor del 30% en un tiempo de 30 min.

Si bien, de acuerdo a la bibliografía consultada, el método de ozonización de vinazas, como tratamiento complementario ha probado su eficacia, sin embargo, bajo las condiciones estipuladas en el presente trabajo, no sería adecuado para la reducción de la DQO en vinazas con las características de las producidas en Tucumán.

Para poder escalar el método a nivel industrial, primero se debería estudiar en profundidad el método de ozonización, bajo las características citadas en la bibliografía mencionada, utilizando como gas primario oxígeno puro y un equipo que genere ozono en concentraciones de entre 50 y 100 mg/l de gas primario.

En cambio, el resultado secundario de disminución de color obtenido (75% a los 270min) resulta auspicioso ya que la mayoría de los tratamientos de reducción de la DQO en vinazas, no son eficientes en la reducción del color de las mismas.

#### **4.6.- Proyección de esta tesis**

Estudiar con mayor profundidad la implementación de ensayos de ozonización para la reducción del color en vinazas ya que este parámetro se encuentra normado en la Resolución N° 030 de la SEMA y es considerado como uno de los parámetros contaminantes en los efluentes industriales.

## Capítulo 5

### 5.- Conclusiones

Teniendo en cuenta el objetivo principal de la presente tesis que es, “Estudiar como disminuye la carga orgánica de vinazas mediante la inyección de aire ozonizado”, de un equipo de laboratorio, para poder contribuir en la cadena de tratamientos de una de las más grandes fuentes de contaminación de nuestra provincia y la región, se puede concluir que:

- En vinazas crudas de melazas y de jugos, con las concentraciones de ozono logradas con el equipo utilizado (1.38 mg O<sub>3</sub>/l), no se pueden obtener resultados con diferencias estadísticamente significativas ni repetibles en el tiempo.
- En vinazas diluidas 1:100, proveniente de jugo, mediante oxidación con aire ozonizado, no se pudo obtener resultados estadísticamente significativos, debido a la posible interferencia de compuestos presentes en las muestras.
- La mejor relación DQO y tiempo de contacto, se establece de 0 a 270 min, para la concentración de ozono utilizada, ya que después de este lapso de tiempo los valores de la DQO tienden a permanecer prácticamente constantes.
- En vinazas diluidas 1:100, proveniente de melaza, mediante oxidación con aire ozonizado, es posible disminuir los valores de DQO entre un 28% y un 35% en un tiempo de 270min.
- Es posible disminuir el color de vinazas diluidas 1:100, mediante oxidación con aire ozonizado, desde 20 UPC a 5 UPC, lo que equivale a una disminución del 75%.
- De acuerdo a la bibliografía consultada, el método de ozonización de vinazas, como tratamiento complementario para la reducción de la DQO, ha probado su eficacia, sin embargo, bajo las condiciones estipuladas en el presente trabajo, no sería adecuado para la reducción de la DQO en vinazas con las características de las producidas en Tucumán.

## Capítulo 6

### BIBLIOGRAFIA

**Albornoz, P.; Dezalot, L.; Quiaia, E.; Aso, G.; Paz, D., 2010.** Evaluación técnico económica y ambiental de alternativas de tratamiento de vinaza. Proyecto PFIP-ESPRO 2007 (Evaluación de la producción sustentable de azúcar y bioetanol). EEAOC

**Bataller-Venta, Mayra, Santa Cruz-Broche, Sandra, García-Pérez, Mario A., 2010.** El ozono: una alternativa sustentable en el tratamiento pos cosecha de frutas y hortalizas. Revista CENIC. Ciencias Biológicas [en línea] 2010, 41 (Septiembre-Diciembre) : [Fecha de consulta: Julio de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181220593001>> ISSN 0253-5688

**Bataller Venta, Mayra, Fernández García, Lidia Asela, Véliz Lorenzo, Eliet, Álvarez Álvarez, Caridad, 2007.** Impacto económico y calidad microbiológica de aguas tratadas con ozono. Revista CENIC. Ciencias Químicas [en línea] 2007, 38 (Sin mes): [Fecha de consulta: 17 de julio de 2019] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181621661006>> ISSN 1015-8553

**Cabrera Díaz, A. y Dueñas Moreno, J., 2014.** Tratamiento combinado de vinaza mediante digestión anaerobia empleando un filtro anaerobio de flujo ascendente y ozonización.

**Caicedo, N. (2010)** Pre-tratamiento con ozono de vinazas crudas provenientes de la industria de caña de azúcar. (Tesis de grado). Universidad del Valle: Santiago de Cali, Colombia.

**Centro Azucarero Argentino, Proceso Productivo, 2019.** Disponible en <http://centroazucarero.com.ar/azucar/>.

**Duran Meneses, M., Sanabria Gómez, I. y Gutiérrez Guzmán, N., 2015.** Evaluación de la producción de metano en la digestión anaerobia de vinazas pre tratadas con ozono. Revista EIA, ISSN 1794-1237, Año XII, Volumen 12, Numero 24, páginas 167 a 177.

**Echeverry Ibarra, D., 2013.** Desarrollos de la generación de ozono por descarga de barrera dieléctrica en la Universidad del Valle. Grupo de investigación en alta tensión, Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica. Universidad del Valle, Cali-Colombia.

**E.E.A.O.C., Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres.** Informe interno Laboratorio de análisis de efluentes, 2018.

**EPA, (2015).** Folleto Informativo de Tecnologías de Aguas Residuales.

**Fadda, G. y M. Morandini. 2007.** El uso agrícola de la vinaza. Revisión de Antecedentes y caracterización de las condiciones del área cañera tucumana para su aplicación. Publ. Espec. EEAOC (33).

**Franck Colombres, F. J., Golato, M., Feijóo, E., Morales, W., Paz, D. y Octaviano, M., 2016.** Combustión de vinaza con materiales celulósicos en calderas bagaceras de ingenios de la provincia de Tucumán (R. Argentina). *Rev. Ind. y Agríc. de Tucumán*. Tomo 93 (1): 9-18.

**I.P.A.A.T., 2018.** Instituto de promoción de azúcar y alcohol de Tucumán. Accesible desde: <http://www.ipaat.gov.ar/index.php/informes-de-produccion/datos-zafra-2018/>

**ISGEC Heavy Engineering Ltd.** <http://www.isgtec.com/boilers/ba-boilers-product-bagasse-bb.php>

**Migliavaca, J., 2011.** Tesis para la obtención del título de Magister en Ingeniería Ambiental, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Tucumán.

**Montoya R., M. I., Quintero S., J. A., Sánchez T., J.A., Cardona A., C. A. 2005.** Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. Universidad Eafit, vol. 41, número 139 Universidad Eafit, Medellín, Colombia pp. 76-87

**Morales A., Godshall M.A. y Larrahondo. J.E. 2004.** Identificación de compuestos orgánicos en vinaza, p. 5 -10.

**Morandini, M. y E. Quaia. 2013.** Alternativas para el aprovechamiento de la vinaza como subproducto de la actividad sucroalcoholera. *Avance Agroindustrial*. 34 (2) (dossier): 1-12.

**Morandini, M. 2010.** Informe Anual 2010: Sección Suelos y Nutrición Vegetal, EEAOC. [http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UPLCS/File/Presentaciones\\_Seminario%20Abril2009/Ing.%20Miguel%20Morandini%20%20Riego%20con%20vinaza.pdf](http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UPLCS/File/Presentaciones_Seminario%20Abril2009/Ing.%20Miguel%20Morandini%20%20Riego%20con%20vinaza.pdf)

**Morandini, M.; Sotomayor, C.; Sotillo, S.; Rojas Quinteros, H. y Sanzano, A.; 2016;** Efecto de la aplicación de vinaza cruda en suelos cañeros de la provincia de Tucumán; resúmenes presentados a la XX Reunión Técnica Nacional de la Caña de Azúcar; Sociedad Argentina de Técnicos de la Caña de Azúcar (SATCA).

**Olivera, L. M. S., Mackay, M. A., Jorrat S., Ferrari R., Alvarez A. 2013.** Investigación y Desarrollo, 36, ISSN 1668-9178. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Argentina.

**Peña M., Coca M., González G., Rioja R., García M.T., 2003.** Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, 51, 893–900.

**Pérez Bermúdez, I y Garrido Carralero, N. (ICIDCA) 2006.** Aprovechamiento integral de vinazas de destilerías.

**Quaia, E., 2011.** Tesis para la obtención del título de Magister en Ingeniería Ambiental, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Tucumán.

**Rakness, K., 2005.** *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. AWWA.



**Ramos Alvariño, Caridad, Espinosa Lloréns, María del C., López Torres, Matilde, Pellón Arrechea, Alexis, 2005.** Tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria de medicamentos. Revista CENIC. Ciencias Químicas [en línea] 2005, 36: [Fecha de consulta: Julio de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181620586009>> ISSN 1015-8553

**Robles-González, V.; et al. (2012).** Treatment of Mezcal Vinasses: a Review. Journal of biotechnology, 157(4), February, pp. 524-546.

**Rodríguez T., Botelho D. y Cleto E., 2008.** Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Rev. Fac. Ing-Univ. Antioquia*, 46, 24-38.

**Salgado, J.M. et al., 2010.** Characterization of vinasses from five certified brands of origin(CBO) and use as economic nutrient for the xylitol production by *Debaryomyces hansenii*. *Bioresource technology*, 101(7), pp.2379-88. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20005093> [Acceso Junio, 2017].

**Santos D., Silva M., Tiritan C., FOLONI J. S. S., Echer F. R. 2011.** Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiente*. Vol.15, no.5. Campina Grande. Mayo 2011.

**Santos, M., Bonilla Venceslada, JL., Martin, A., Garcia, I., 2005.** Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.

**SMEWW 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. (2012)** 4500-03 B, 4-145 .

**Varela L. C., Paz J. C., Perera J. G. 2010** - Alternativas de Tratamiento para los Efluentes Azucareros Causantes de Contaminación en la Cuenca del Río Salí-Dulce.

**Véliz Lorenzo, Eliet, 2012.** Tratamiento primario avanzado y ozonización de aguas residuales municipales para su reutilización en riego agrícola. Revista CENIC. Ciencias Biológicas [en línea] 2012, 43 (Mayo-Agosto) : [Fecha de consulta: Julio de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181223782005>> ISSN 0253-5688

**Véliz Lorenzo, Eliet, Llanes Ocaña, José Guadalupe, Fernández García, Lidia Asela, Bataller Venta, Mayra, 2010.** Evaluación de la eficiencia de los procesos de coagulación-floculación y ozonización a escala de laboratorio en el tratamiento de aguas residuales municipales. Revista CENIC. Ciencias Químicas [en línea] 2010, 41 (Enero-Abril) : [Fecha de consulta: Agosto de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181618068006>> ISSN 1015-8553