

DESALINIZACION DE MOSTOS DE DESTILERIAS CON ACIDO SULFURICO CONCENTRADO

MARIA DORA GONZALEZ*, MIGUEL VAZQUEZ* y MARINA TABIO*

* INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZUCAR (ICIDCA)

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de desalinización (Potasio) de los mostos o vinazas de las destilerías por un método químico mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado. Se evaluó el por ciento de desalinización en mostos de 8,20 y 55 % de sólidos totales. Se llegó a la conclusión que el método óptimo es utilizando mostos 55 % de sólidos totales con adición de 0,0357/kg de ácido sulfúrico concentrado por kg de mostos con agitación y a una velocidad aproximada de 1,8 l/h por kg de mostos.

La neutralización se realiza con 0,036 kg de CaCO_3/kg de mostos para llevarlo a pH 4 y 0,125 kg de CaCO_3/kg de mostos para llevarlo a pH 7.

Abstract

In this paper a study of depotassification of vinasses from alcohol factories by a chemical method with concentrated sulphuric acid is presented. Disalting of vinasses with 8,20 and 55 % of dissolved solids (DS) was evaluated. The optimal method in order to remove the K is when making the disalting with 0,0357 kg of concentrated sulphuric acid per kg of vinasses with 55 % of DS, with mechanical stirring and addition velocity of acid 1,8 l/h approximately.

The neutralization is made with 0,036 kg of CaCO_3/kg of vinasses in order to obtain pH 4 and 0,125 kg of CaCO_3/kg of vinasses for pH 7.

Introducción

Los mostos o vinazas son residuales de las destilerías, cuyo volumen aproximadamente es 20 litros por cada litro de alcohol producido. Si a esto le adicionamos que su demanda química de oxígeno es superior a 67 g/l es fácil percatarse de la necesidad de proceder al tratamiento de estos residuales mediante un método adecuado al uso a que se destina.

La composición de los mostos es muy variable dependiendo de la región, del tratamiento de las mieles, del sistema de fermentación, la recuperación o no de levadura y el sistema de destilación del alcohol.

En la tabla 1 se muestra la composición promedio reportada en la literatura. El alto contenido de sales y materia orgánica hace factible el uso de este residual en diversos campos, siendo los principales:

- Utilización como abono químico, en regadío o utilizando sus cenizas en formulados de abonos o concentrándolo para el enriquecimiento orgánico de los suelos.
- Como alimento animal concentrándolo o utilizándolo para la producción de proteínas unicelulares por biodigestión anaeróbica.
- Como combustibles en calderas.

De todos los posibles usos, el más generalizado es quemarlo en calderas y las cenizas se utilizan como fertilizantes.

Se han realizado experiencias en diversos países¹, tales como Bélgica, Francia, Alemania Federal, Inglaterra, Holanda, Italia etc., para el uso de las vinazas como

Tabla 1. Composición química de mostos de destilerías

Fuente	DQO mg/l	ONa ₂	N	P ₂₀₅	OK ₂	OC ₄	OM _g	Mat. Org.	Ceni- zas	Cl	SO ₄	pH
(4)	—	—	0,33 0,48	0,09 0,61	2,18 3,34	0,57 1,46	0,33 0,58	19,10 45,0	— —	— —	— —	3,6 4,0
(2)	67 400	0,02	0,98	—	5,25	2,47	1,05	48,1	16,9	3,0	3,2	4,32

alimento animal y se plantea que puede incluirse hasta 10% de vinazas en la alimentación de rumiantes, con una digestibilidad en este tipo de animales de 50 a 60%. Se plantea además que el valor alimenticio de las vinazas es de 65% del valor de las mieles finales y que la digestibilidad de las proteínas cuando las vinazas proceden de la remolacha es de 90%. En la Alemania Federal se ha obtenido un gran incremento de leche, mantequilla y derivados de la leche, mediante la utilización del mosto.

En el caso de animales monogástricos, como el cerdo, solamente se puede suministrar en su dieta de 2 a 3% de vinaza debido al alto contenido de potasio en la misma, lo cual causa trastornos digestivos, por lo que es necesario una remoción parcial del mismo.

El potasio se puede encontrar en las vinazas en forma de sulfato, cloruro o carbonato, siendo los métodos de desalinización más comunes:

- Intercambio iónico
- Electrodiálisis
- Ultrafiltración
- Métodos químicos

La utilización del intercambio iónico requiere de un proceso previo de eliminación de todas las sustancias que se encuentran en suspensión lo cual reduce la aplicabilidad de este método en las vinazas.

En la electrodiálisis^{9,10} el uso de membranas aniónicas presenta dificultades ya que pueden contaminarse con sustancias orgánicas lo que imposibilita la conductancia y, por tanto, acorta la vida útil de las mismas, ocasionando problemas en la operación e incrementos en el costo. Al mismo tiempo es necesario un pretratamiento para la eliminación de las sustancias en suspensión.

La ultrafiltración es un proceso utilizado normalmente en la industria farmacéu-

tica y bioquímica para concentrar productos residuales³.

En nuestro caso podría utilizarse para lograr la concentración de las sustancias macro-moleculares⁹ la ultrafiltración, sin embargo esto requería una inversión costosa.

Los métodos químicos se basan en la precipitación de las sales inorgánicas y su posterior separación. Para nuestros fines el mayor interés es el potasio y como se observa en la tabla 2 la solubilidad de sus sales es bastante alta, siendo la del sulfato de potasio la que presenta menor valor, por tal motivo los métodos de remoción del potasio utilizan adición de ácido sulfúrico concentrado.

Tabla 2. Solubilidad de sales de K en 100 ml de agua (g)

Temperatura	K ₂ SO ₄	KCL	K ₂ CO ₃
0	8,46	28,5	89,4
30	12,3	37,4	114,0
90	23,9	57,8	147
100	26,2	56,6	156

El exceso del ácido es neutralizado normalmente por carbonato de calcio o amoníaco.

Los métodos químicos reportados para la disminución del potasio⁵⁻⁸ podemos resumirlos de la manera siguiente:

- Concentración de la vinaza: De 49 a 75% de sólidos totales (ST)
- Acido Sulfúrico concentrado: De 0,15 a 5%
- Neutralizantes: H₃N de 3 a 8%
CaCO₃ 4%
- Etanol: de 4 a 8%

La adición de etanol facilita la precipitación del sulfato de potasio cuando se utiliza el ácido sulfúrico concentrado.

El trabajo estuvo encaminado hacia la optimización del uso de ácido sulfúrico

concentrado en vinazas de destilerías alimentadas con mieles de caña.

Materiales y Métodos

Las determinaciones de materia seca se realizaron por evaporación hasta peso constante y las cenizas por incineración.

El sulfato se determinó gravimétricamente eliminando de manera previa la materia orgánica por digestión ácida.

El potasio se determinó mediante absorción atómica.

El precipitado y el sobrenadante se separaron por centrifugación y decantación posterior, pesándose independientemente.

Las experiencias de desalinización se realizaron en todos los casos con adición de ácido sulfúrico concentrado en el orden siguiente:

- Mostos concentrados a 55% ST con agitación manual durante 5 minutos.
- Mostos concentrados a 55% ST con adición lenta del ácido (3 ml/min) y agitación mecánica de 4 horas.
- Mostos sin concentrar con adición de ácido y agitación mecánica de 4 horas.
- Mostos sin concentrar con adición de ácido, agitación de 4 horas y concentración posterior a 20% de ST.

Las determinaciones en el precipitado y en el sobrenadante aparecen en las tablas 3, 4 y 5.

Resultados y Discusión

En el primer caso se esperaba lograr una precipitación de los sólidos dejándolos en reposo durante 24 horas, pero durante todo ese tiempo no se observó precipitado alguno, por tal motivo fue necesario centrifugar y a partir de ese momento las experiencias de la 2 a la 4 se realizaron con agitación mecánica, obteniéndose buenos resultados entre 3 y 4 horas.

En el segundo caso la adición del ácido sulfúrico fue lenta a fin de evitar la acción de éste sobre la materia orgánica y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3, donde se reportan los por ciento de precipitado, sobrenadante, potasio removido y remanente, pH resultante y por ciento de depotasización. Del análisis de esta tabla se infiere que la cantidad óptima de

Tabla 3. Remoción del potasio a mostos de 55 % de sólidos totales

g de ácido conc.	ml de ácido conc.	Peso mosto	% precipitación	g. de K remov. ppdo.	% sobrenadante	g de k remanente sob.	SO ₄ remo. en ppdo.	SO ₄ remanente sobre	% depotasización	pH sólido	pH líquido
0	0	(100)	(26,8)	(0,48)	(66,1)	(1,78)	(0,56)	(0,73)	(21,2)	(4,3)	(3,8)
		100	18,0	0,31	82,0	1,61	1,29	4,26	16,1	4,4	3,0
2,64	1,5	(98,2)	(2,1)	(0,18)	(80,5)	(1,69)	(0,30)	(0,64)	(10,7)	(3,7)	(3,1)
		97,8	25,0	0,82	71,8	1,28	3,39	9,17	39,14	3,1	2,7
3,52	2,0	(98,3)	(12,9)	(0,62)	(81,5)	(1,71)	(0,68)	(0,62)	(26,6)	(2,6)	(3,0)
		97,3	25,4	0,97	72,0	1,02	3,21	11,08	50,0	2,9	2,5
4,44	2,5	(99,4)	(13,07)	(0,22)	(82,5)	(1,49)	(0,31)	(0,59)	(12,9)	(2,8)	(2,0)
		97,0	25,1	0,95	71,9	0,95	3,50	11,35	49,1	2,6	2,4
5,28	3,0	101,5	13,1	0,24	83,1	1,25	0,49	0,48	16,0	2,5	2,1
		97,2	24,9	0,84	72,4	1,10	3,46	13,73	43,1	2,4	2,4

() Sin agitación constante, el ácido sulfúrico se adicionó de una vez

Tabla 4. Remoción de K en mostos de 8 % de sólidos totales

ml H ₂ SO ₄ conc	g H ₂ SO ₄ conc	Peso mosto	% preci- pitación	% sobre- nadante	K removido	K remanente	SO ₄ en ppdo.	SO ₄ en sobren.	pH sólido	pH sobrenadante	% depo- tasización
0,0	0,0	100	1,34	98,6	0,03	0,69	0,30	1,53	5,3	4,5	4,86
0,2	0,35	98,5	2,42	96,6	0,04	0,60	0,35	1,65	5,5	4,0	6,22
0,5	0,88	99,0	2,75	97,2	0,04	0,67	0,75	2,05	4,8	3,7	6,38
1,0	1,76	99,0	2,44	97,4	0,04	0,60	0,59	1,51	5,8	2,9	6,44
2,0	3,52	98,7	2,61	96,9	0,04	0,80	0,48	2,03	3,1	2,5	5,20
4,0	7,04	96,0	2,43	96,8	0,03	0,60	0,48	2,90	2,8	2,4	4,39
5,0	8,80	97,3	3,2	95,0	0,03	0,53	0,64	3,45	2,7	2,2	5,27
10,0	17,6	90,9	4,0	94,0	0,10	0,50	1,08	4,83	2,4	2,1	17,13

Tabla 5. Remoción de potasio en mostos a los cuales se les adicionó el ácido sulfúrico y se concentró posteriormente a 20 % de sólidos totales

ml de H ₂ SO ₄ conc.	g de H ₂ SO ₄ conc.	Peso mosto conc.	% de ppdo.	% sobrenadante	K remov. en el ppdo.	K reman. sobrenadante	% SO ₄ ppdo.	% SO ₄ sobren.	pH ppdo.	pH sobren.	% de depo- tasización
0,0	0,0	81,3	1,2	97,0	0,02	0,97	0,17	0,39	4,4	4,5	1,92
0,4	0,70	85,5	3,74	96,11	0,02	0,75	0,99	1,51	4,0	3,8	2,23
1,0	1,76	87,5	6,18	91,0	0,05	0,80	1,26	1,58	3,3	3,1	5,67
2,0	3,52	88,5	4,74	87,8	0,03	0,95	0,90	2,46	3,1	2,6	6,19
4,0	7,04	91,4	4,15	92,5	0,02	1,10	0,67	6,07	2,8	2,8	7,39
8,0	14,08	97,6	5,15	94,0	0,02	0,73	0,93	11,93	2,4	2,2	3,67
10,0	17,6	100,0	8,75	92,0	0,03	0,75	1,80	11,89	2,1	2,0	7,68
20,0	35,2	113,6	10,6	91,8	0,05	0,72	2,73	16,89	1,5	2,0	5,6

ácido sulfúrico es de 3,52% donde se logra el 50% de remoción de potasio presente en el mosto, el cual era inicialmente de 1,96%.

En esta misma tabla se reportan los valores cuando se le adiciona el ácido sulfúrico de una sola vez (caso 1), notándose que los iones sulfato en lugar de incrementarse con las adiciones sucesivas de ácido permanecen en un valor casi constante, lo cual pudiera justificarse si estos actuaran como oxidantes sobre la materia orgánica.

En el caso 3 se realizan los procesos de desalinización en el mosto diluido. Se observa en la tabla 4 que con incrementos de ácido sulfúrico de 17,6% solamente se obtiene una remoción de potasio de 17% y por tanto consideramos que el método no es apropiado.

En el caso 4 (Tabla 5) se muestran los resultados obtenidos, observándose que con la adición de 2 a 3% de ácido sulfúrico concentrado con respecto al mosto ya concentrado a 20% de ST se logra el valor máximo de remoción de potasio, no obstante ser este rendimiento bajo.

De todo lo antes expuesto se demuestra que el mejor método resulta el utilizar $3,57 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ de mosto a 55% de ST.

Como el mosto o vinaza después de este tratamiento queda a un pH 2,5 el cual deberá llevarse nuevamente a 4 se necesitan $3,6 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de CaCO_3/kg de mosto, y si es necesario elevarlo a pH 7 se necesitarían $12,5 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de CaCO_3/kg de mosto.

Como el residual de una destilería promedio es de $60 \text{ m}^3/\text{h}$, en un día será de $1\,440 \text{ m}^3$. Aplicando la ecuación de balance.

$$V_1 \times ST_1 = V_2 \times ST_2 \quad (1)$$

V_1 : Volumen mosto diluido

ST_1 : % ST del mosto diluido

V_2 : Volumen del mosto concentrado

ST_2 : % ST mosto concentrado

Sustituyendo en (1)

$$1\,440 \times 8 = X \times 55$$

X: $209,45 \text{ m}^3$ de mosto concentrado, que equivale a 252 t .

Calculando las cantidades de ácido sulfúrico concentrado y de carbonato de calcio se obtiene:

Gasto diario en una destilería de $60 \text{ m}^3/\text{h}$ de efluentes:

Acido sulfúrico concentrado:	9,003 t
Carbonato de calcio:	9,008 t

Conclusiones

- La concentración del mosto debe ser de 55% de sólidos totales para una desalinización óptima.
- La adición de ácido sulfúrico debe ser lenta y aproximadamente de $1,8 \text{ l/h}$ por kg de mosto.
- Debe mantenerse una agitación mecánica entre dos y cuatro horas.
- La cantidad de ácido sulfúrico concentrado será de $3,57 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de H_2SO_4 al 98%/Kg de mosto a 55% de ST.
- En el caso de neutralizar a pH 4 y pH 7 se necesitarían $3,6 \times 10^{-2}$ y $12 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de CaCO_3/kg de mosto, respectivamente.
- La remoción obtenida es de 50% de potasio.

Bibliografía

1. E. Lewicki: Production, application and marketing of concentrated molasses, fermentation effluent (vinasses). *Process Biochemistry*, 1978.
2. N. Luna: Informe Interno sobre caracterización químico-física de mostos de destilerías cubanas. ICIDCA, 1987.
3. E. Lynn. y E. I. Dupont: Membrane separation processes. *Chemical Engineering* 1984, 64.
4. Inst. de Acuca de Alcohol: Nutricao e adubacao da cana de acucar do Brazil. Programa Nacional de Melhoramento de cana do acucar. Planalsocar, 1983.
5. Ovidio Martínez: Suministro de plantas de evaporación de vinazas incluyendo sección de desalinización. Oferta. España.
6. The decalcification of concentrated beet vinasses referativa. 83. 1043. *Agre. Wastes*. 45 (4), 1983, 113.
7. Patente-Francia. 1406, 067 (1961). Societe Le-saffre el Residant en France.
8. Patente. Italia. 2541357 (1975).
9. Patente. Japón. 835862 (1976).
10. T. Yamaochi, T. Tokubo and S. Miyagy: Desalination by electro dialysis in the cane raw sugar factory. *Inst. Sugar*. 87 (1033), 1985.