



Remoción de demanda química de oxígeno en agua residual de vinazas tequileras

Rafael Covarrubias del Toro¹, José de Jesús Castillo Monroy,¹ Edith Xio Mara García García,² Irma Robles Gutiérrez,³ Luis Arturo Godínez Mora-Tovar,³ Arturo Estrada Vargas²

(estudiante), 2(investigador) Departamento de Estudios del Agua y de la Energía – CUTonalá. Universidad de Guadalajara. Av. Nuevo Periférico 555, 45425 Tonalá, Jalisco, México.

3(investigador) Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila. 76703 Pedro Escobedo, Querétaro, México

RESUMEN

Debido a su naturaleza corrosiva y el alto contenido de sólidos suspendidos y disueltos totales, las aguas residuales de la vinaza tequilera representan un problema ambiental importante para la industria del tequila. Agua residual de vinaza tequilera tratada por tecnologías convencionales fue muestreada, almacenada y tratada en un reactor de tres módulos previamente reportado. Se realizó un diseño de experimentos para conocer el efecto de la densidad de corriente, la presencia de Fe^{2+} y la presencia de carbón activado en la remoción en la demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). Sólo la presencia de resina con Fe^{2+} y la presencia de carbón activado resultaron influir en los niveles de remoción de DQO y COT, sin interacciones de primer orden, con un intervalo de confianza del 95%. Se correlacionó la COT del efluente tratado con otras variables de medición más rápida, como turbidez (T) y color (C), con el fin de obtener datos de COT en tiempo real de tratamiento. La correlación lineal resultante tuvo un valor de $R^2 = 0.7996$, con una función de $COD = (107 \pm 23) + (3.28 \pm 0.65) T + (0.0611 \pm 0.017) C$.

Palabras clave: remoción electroquímica, demanda química de oxígeno, vinaza tequilera

INTRODUCCIÓN

El tequila es una bebida alcohólica con denominación de origen de la región occidente de México, que se obtiene de la fermentación de los azúcares de los tallos cocidos del *Agave azul tequilana* Weber va. Azul (SAGARPA, 2017). La industria del tequila es una fuente de ingresos y empleos importante en México, especialmente en la región centro-occidente. De acuerdo con el Consejo Regulador del Tequila, al cierre de 2020 se produjeron 374.0 millones de litros de esta bebida, de los cuales se exportaron 286.7 millones (Consejo



Regulador del Tequila, 2021). En la elaboración del tequila, se generan residuos, entre los que se destacan por el impacto ecológico el bagazo y las vinazas.

La vinaza es un residuo líquido que genera un problema ambiental importante debido a su naturaleza corrosiva (pH 3 - 4.5), alto contenido de sólidos suspendidos totales (SST, 2,000-8,000 mg l⁻¹) y gran cantidad de sólidos disueltos totales (SDT, 23,000-42,000 mg l⁻¹). En promedio, por cada litro de tequila producido, se generan entre diez y doce litros de vinazas, de los cuales aproximadamente el 80 % eran descargadas directamente en los cuerpos de agua (López-López et al., 2010). De continuar dicha situación en 2020, esto significaría una descarga directa anual de 3 000 a 3 600 litros de vinaza tequilera en cuerpos de agua. Esta descarga sin tratamiento obedece principalmente a la falta de recursos económicos para tratarlas y la poca variedad de tecnología disponible.

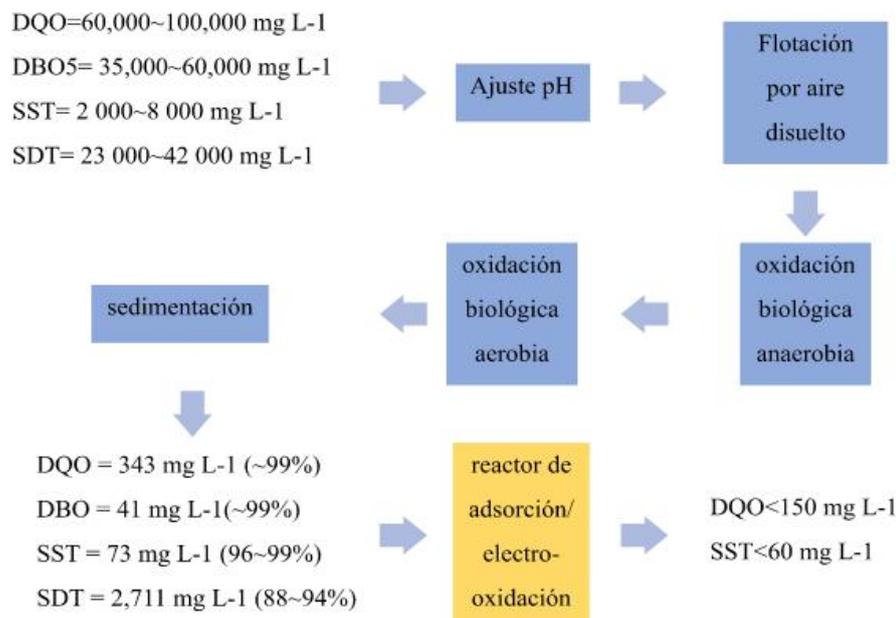
Las empresas tequileras que dan tratamiento a las vinazas tequileras logran la remoción de la mayoría de los contaminantes para cumplir con la normatividad vigente. Desde 1996, los parámetros de calidad de agua que se descarga a ríos, lagos y otros cuerpos de agua, están regulados por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT (SEMARNAT, 1996). Con el paso del tiempo, dicha regulación alcanzó cierta obsolescencia por las tecnologías de tratamiento de aguas disponibles y la aparición de contaminantes emergentes. En 2018 se publicó una propuesta de reforma a dicha ley, la cual fue aprobada por la cámara de diputados en 2021 (SEMARNAT, 2018, 2021). Los límites de descarga promedio diario según dicha norma de interés para este estudio se pueden ver en la tabla 1. Los parámetros de calidad de agua se abrevian como sigue: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos disueltos totales (SDT), carbono orgánico total (COT) y acidez (pH).

Tabla 1. Límites de descarga promedio mensuales en cuerpos de agua de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT

Parámetro	NOM-001-SEMARNAT-1996	NOM-001-SEMARNAT-2021
DQO	-	150 mg l ⁻¹
DBO	150 mg l ⁻¹	-
SST	150 mg l ⁻¹	60 mg l ⁻¹
COT	-	38 mg l ⁻¹

La entrada en vigor de la reforma a la ley NOM-001-SEMARNAT obliga a muchas empresas a reformar o ampliar sus procesos de tratamiento de aguas residuales, ya que la mayoría realizaba los procesos mínimos para cumplir con la misma. La figura 1 muestra un proceso de tratamiento de agua primario y secundario de una empresa mediana, y los parámetros de calidad de agua de entrada y salida del mismo. Cabe hacer notar que los valores de DQO, DBO y SST de la vinaza tequilera sin tratar son del orden de decenas de miles de miligramos por litro, en contraste con los límites de descarga según la norma, de apenas decenas de miligramos por litro. Posteriormente al tratamiento primario y secundario, dichos valores se reducen a varias centenas, suficientes para cumplir con la norma hasta antes de su modificación en 2021.

Figura 1. Proceso típico de tratamiento de aguas residuales de vinaza tequilera





Nota: Adaptado de “Tratamiento terciario de aguas residuales de la industria tequilera mediante un proceso combinado de adsorción-oxidación electroquímica”, por J. Castillo-Monroy, 2020, Presentado en el XXXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

Se observa también que la DBO es removida prácticamente en su totalidad, mientras que la DQO permanece arriba de 150 mg l⁻¹. Esto obedece principalmente a la presencia de compuestos orgánicos persistentes que son inmunes al tratamiento biológico (Arreola-Vargas et al., 2016). Se han propuesto tratamientos terciarios para tratar el agua residual de manera que cumpla la norma vigente (Ferral-Pérez et al., 2016; Rodríguez Arreola et al., 2020). En este sentido, los procesos de oxidación avanzada son promisorios, resaltando el uso del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) producido típicamente mediante la reacción de Fenton (1894). Este radical tiene un potencial de oxidación mayor que agentes oxidantes comúnmente utilizados, como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Potencial de oxidación de diversas sustancias.

Nombre comercial	E ⁰ a 25 °C / V
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato	1.68
Cloro	1.36

En la figura 2 se muestra una secuencia de fotografías de la mineralización de ácido carmínico por el radical hidroxilo producido mediante la reacción de Fenton (1894):



Recientemente se ha buscado producir el peróxido de hidrógeno necesario para la reacción de Fenton por medios electroquímicos (Robles et al., 2017):



Figura 2. Fotografías en secuencia de la mineralización de ácido carmínico por la reacción de Fenton.



Recientemente, se ha propuesto la producción del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para la mineralización de estos compuestos orgánicos persistentes en aguas residuales de vinaza tequilera, utilizando un reactor de adsorción/electro-oxidación (Castillo-Monroy et al., 2020a). Este estudio presentó dos inconvenientes: (1) La mayor parte de la remoción de DQO se debió principalmente a la adsorción por carbón activado, si bien la aplicación de potencial indicaba una regeneración del mismo. (2) La medición de DQO se realizó horas después del tratamiento de vinaza tequilera.

En este trabajo se propone realizar un análisis de varianza que muestre la contribución de la densidad de corriente aplicada, la presencia de carbón activado y la presencia de resina de Fe^{2+} en los valores de DQO y COT reportados en el estudio de Castillo-Monroy et al., a la vez que se propone obtener una ecuación lineal que relacione la DQO de dichas aguas residuales con variables de medición más inmediata, como son la turbidez y el color.

METODOLOGÍA

Muestra

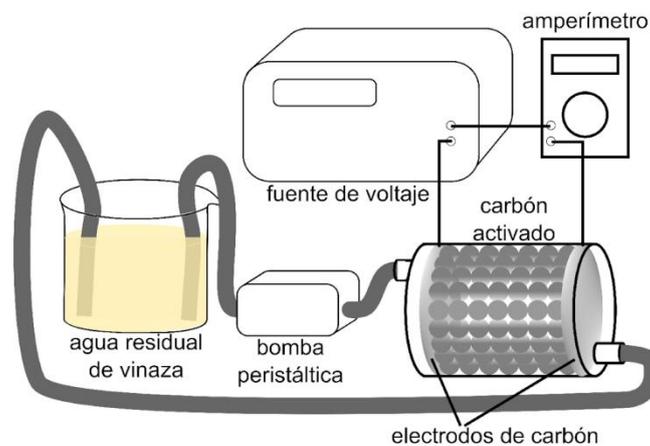
El agua residual de vinaza tequilera provino de una planta mediana de producción de tequila ubicada en el Municipio de Tequila, Jalisco, México. En dicha planta, el agua residual fue

previamente tratada por tecnologías convencionales (flotación por aire disuelto, oxidación biológica anaerobia, oxidación biológica aerobia y sedimentación secundaria).

Remoción de DQO de agua residual

La figura 3 muestra el esquema experimental del sistema de tratamiento terciario de aguas residuales, correspondiente al utilizado por (Castillo-Monroy et al., 2020b). Brevemente, un reactor de carbón activado (Clarimex) fue compactado entre electrodos de tela de carbón (Grupo ROOE) conectados a una fuente de voltaje/corriente, con la cual se controló la cantidad de corriente eléctrica. El diseño del reactor permite operarlo con y sin carbón activado, y colocar opcionalmente resina con Fe^{2+} a la entrada del reactor. Una muestra de 500 ml de agua residual de vinaza tequilera se colocó en un vaso de precipitado y se bombeó a través del reactor con ayuda de una bomba peristáltica, con recirculación. Se trataron muestras con diferentes niveles de corriente, presencia/ausencia de carbón activado y presencia/ausencia de resina con Fe^{2+} .

Figura 3. Representación del reactor de adsorción/electro-oxidación



Nota: Tomado de “Tratamiento terciario de aguas residuales de la industria tequilera mediante un proceso combinado de adsorción-oxidación electroquímica” (p. 780), por J. Castillo-Monroy, 2020, Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5.

Técnicas analíticas



La reducción del contenido de compuestos orgánicos en las muestras de agua tratada a diferentes condiciones (densidad de corriente, presencia de carbón activado, presencia de resina con Fe^{3+}) se monitoreó tomando muestras de agua en viales a la salida del reactor, y posteriormente midiendo el carbono orgánico total (COT) con un analizador Shimadzu (modelo LCSN) y principalmente la demanda química de oxígeno (DQO), siguiendo los métodos estándar 5220D (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Análisis matemáticos

Un análisis de varianza (ANOVA) es utilizado para hacer una aproximación de la relación entre una variable dependiente y variables independientes. para comparar las varianzas que hay entre las medias, es un conjunto de métodos estadísticos usado por estudiantes e investigadores para analizar datos experimentales (Bird, 2004). Se realizó un ANOVA para conocer el efecto de las variables de entrada que muestra la tabla 3 sobre la DQO, con ayuda del software MatLab®. Se tomaron cuatro niveles de densidad de corriente, dos de presencia de carbón activado y dos de presencia de resina con Fe^{2+} , con dos réplicas de cada experimento. La correlación de DQO con la turbidez y el color se realizó mediante mínimos cuadrados lineales utilizando el mismo software.

Tabla 3. Valores de variables independientes para ANOVA

Variable	Niveles
Densidad de corriente / A cm^{-2}	0.00, 1.50, 1.25, 2.00
Presencia de carbón activado	con, sin
Presencia de resina con Fe^{2+}	con, sin

RESULTADOS

Los resultados del ANOVA se observan en la tabla 4. Los valores p de la misma indican que únicamente la presencia de carbón activado y resina tienen efecto sobre la cantidad de DQO y COT removidos, sin ningún efecto de interacción, con un nivel de confianza del 95%. Esto puede ser un indicativo de que la cantidad de carbón activado en el reactor fue muy alta, de manera que su efecto en la remoción opacó la contribución de la aplicación de



potencial/corriente en los electrodos. De igual manera, es posible que los valores de densidad de corriente hayan sido muy bajos, comparados con otros estudios (Moreira et al., 2017; Robles et al., 2017). Se plantea a futuro el estudio de remoción de DQO en un reactor con una cantidad menor de carbón o incluso sin el mismo para estudiar el efecto de los electrodos de carbón por separado.

Tabla 4. Efectos del ANOVA de densidad de corriente (i), presencia de carbón activado (CA) y presencia de resina con Fe²⁺ (Fe²⁺) en la remoción de DQO y COT de aguas residuales tequileras, con un nivel de confianza de 95%

Fuente	grados de libertad	p > F (COD)	P > F (COT)
I	3	0.6095	0.9087
CA	1	0.0028	0.0135
Fe ²⁺	1	0.0000	0.0000
i*CA	3	0.7046	0.8446
i*res	3	0.9682	0.9786
Fe ²⁺ *res	1	0.3226	0.7928
Error	19		
Total	31		

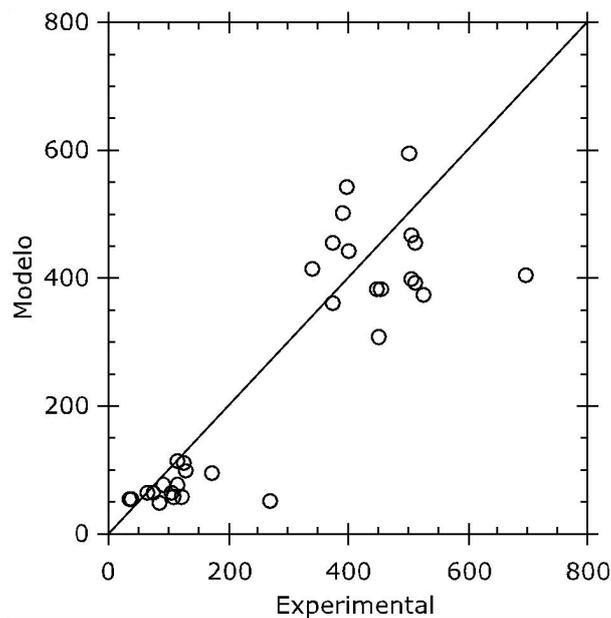
Se encontró una correlación lineal entre los valores de DQO y los de turbidez (T) y color (C) por el método de mínimos cuadrados. Dicha relación se muestra en la ecuación (3). El valor de R² de la misma fue de 80%, que es aceptable si se considera la complejidad de las vinazas, ya que se han identificado en el tequila más de 175 componentes en el tequila (Benn, S.M.;Peppard, 1996).

$$DQO = (107 \pm 23) + (3.28 \pm 0.65) T + (0.0611 \pm 0.017) C \quad (3)$$

Un gráfico de la correlación lineal entre los valores experimentales y los calculados con dicha ecuación se muestra en la figura 4.



Figura 4. Comparación entre valores de DQO experimentales y calculados con la ecuación (3)



CONCLUSIONES

Únicamente la presencia de resina con Fe^{2+} y carbón activado tienen efecto en la cantidad de COD y COT removidas del efluente tratado, sin interacciones de efecto, con un 95% de confianza. Existe una correlación lineal de 80% entre COT y las mediciones de color y turbidez. Puede considerarse como válida debido a la naturaleza compleja del efluente. Se plantea la realización de pruebas con un reactor electroquímico con una menor cantidad de carbón que el utilizado en el estudio, o sin éste.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Secretaría de Educación Pública (SEP, México), por el apoyo financiero del proyecto Fortalecimiento de Cuerpos Académicos 23212-2020.

REFERENCIAS

- APHA/AWWA/WEF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd ed.). American Public Health Association.
- Arreola-Vargas, J., Jaramillo-Gante, N. E., Celis, L. B., Corona-González, R. I., González-Álvarez, V., & Méndez-Acosta, H. O. (2016). Biogas production in an anaerobic sequencing batch reactor by using tequila vinasses: Effect of pH and temperature. *Water Science and Technology*, 73(3), 550–556. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.520>



- Benn, S.M.;Peppard, T. L. (1996). Characterization of Tequila Flavor by Instrumental and Sensory Analysis. *J. Agric. Food Chem.*, *44*, 557–566. <https://doi.org/10.1021/jf9504172>
- Bird, K.D. (2004). *Analysis of Variance via Confidence Intervals*. India: SAGE Publications Ltd.
- Castillo-Monroy, J., Godínez, L. A., Robles, I., & Estrada-Vargas, A. (2020a). Study of a coupled adsorption/electro-oxidation process as a tertiary treatment for tequila industry wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11031-4>
- Castillo-Monroy, J., Godínez, L. A., Robles, I., & Estrada-Vargas, A. (2020b). Tratamiento terciario de aguas residuales de la industria tequilera mediante un proceso combinado de adsorción-oxidación electroquímica. In B. Frontana-Urbe (Ed.), *Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* (pp. 776–784). Sociedad Mexicana de Electroquímica, A.C.
- Consejo Regulador del Tequila. (2021). *Información estadística*. <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>
- Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, *65*, 899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- Ferral-Pérez, H., Torres Bustillos, L. G., Méndez, H., Rodríguez-Santillan, J. L., & Chairez, I. (2016). Sequential Treatment of Tequila Industry Vinasses by Biopolymer-based Coagulation/Flocculation and Catalytic Ozonation. *Ozone: Science and Engineering*, *38*(4), 279–290. <https://doi.org/10.1080/01919512.2016.1158635>
- López-López, A., Davila-Vazquez, G., León-Becerril, E., Villegas-García, E., & Gallardo-Valdez, J. (2010). Tequila vinasses: generation and full scale treatment processes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *9*(2), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s11157-010-9204-9>
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, *202*, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Robles, I., Rodríguez-Valadez, F. J., Castaño, E., & Godínez, L. A. (2017). Study of the influence of the operational parameters on the photoelectro-Fenton performance of an industrial wastewater treatment prototype using Orange II as a model pollutant. *Sustainable Environment Research*, *27*(1), 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.08.004>
- Rodríguez Arreola, A., Sanchez Tizapa, M., Zurita, F., Morán-Lázaro, J. P., Castañeda Valderrama, R., Rodríguez-López, J. L., & Carreon-Alvarez, A. (2020). Treatment of



tequila vinasse and elimination of phenol by coagulation–flocculation process coupled with heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Technology* (United Kingdom), 41(8), 1023–1033.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1518994>

SAGARPA. (2017). *Planeación Agrícola Nacional 2017-2030. AGAVE TEQUILERO Y MEZCALERO* (1st ed.). SAGARPA.

SEMARNAT. (1996). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT*.
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>

SEMARNAT. (2018, January 5). *Proyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017*.
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018

SEMARNAT. (2021). *Semarnat actualiza NOM 001 sobre descargas de aguas residuales, tras 25 años de parálisis*. <https://www.gob.mx/semarnat/prensa/semarnat-actualiza-nom-001-sobre-descargas-de-aguas-residuales-tras-25-anos-de-paralisis?idiom=es>