



# OXIDACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DE EFLUENTES DE BODEGA

Ing. Mg. MARCELA ARREGHINI

# GESTAR

Grupo de Estudios sobre tratamiento de aguas residuales

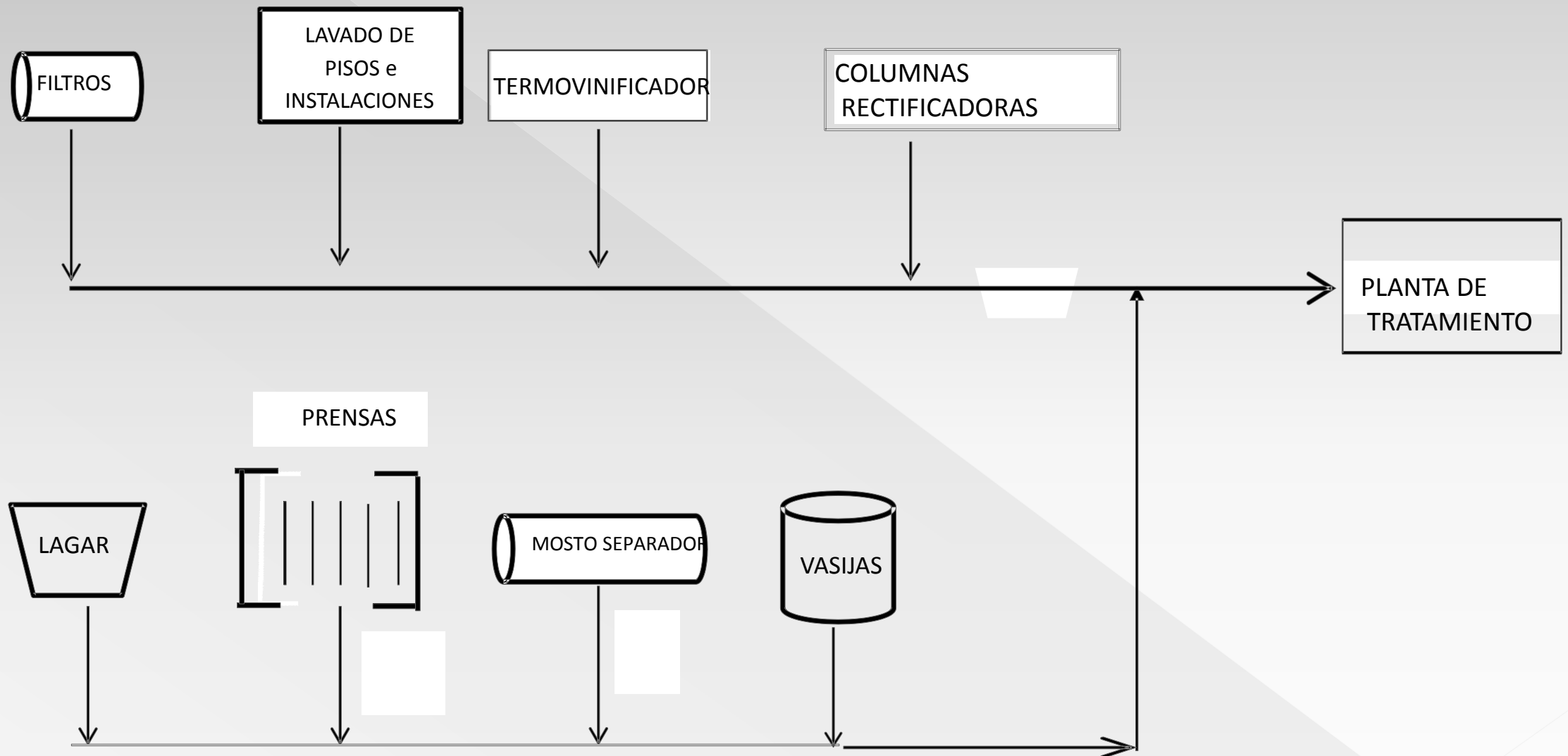
Facultad de Ingeniería

UNCUYO



# ORIGEN DE LAS AGUAS RESIDUALES

## Elaboración de vino



# CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES ELABORACION DE VINO

ESTACIONALIDAD

ALTO CONTENIDO DE  
MATERIA ORGANICA

PRESENCIA DE  
COMPUESTOS ORGANICOS  
DE DIFICIL DEGRADACION  
BIOLOGICA

SOLIDOS SUSPENDIDOS Y  
SEDIMENTABLES

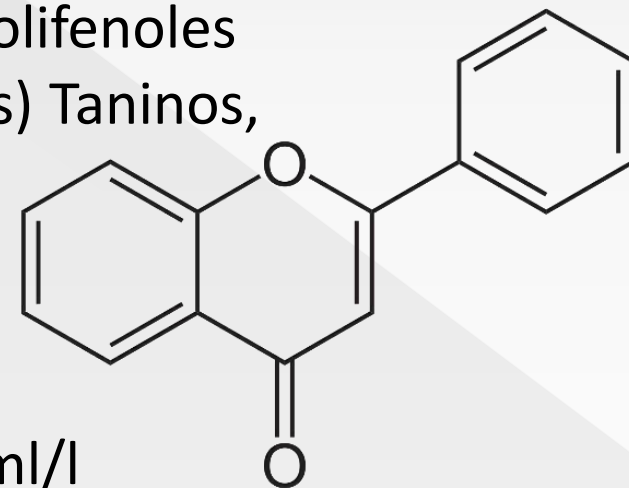
ETAPA DE MOLIENDA: Azúcares, hollejos,  
semillas, alcohol

ETAPA DE VINIFICACIÓN: Alcoholes, ácidos,  
taninos, borras

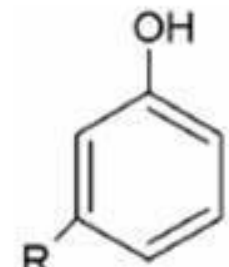
DQO (Demanda Química de Oxígeno)

DQO = 3.000 – 15.000 mg/l

Fenoles, Polifenoles  
(fitotóxicos) Taninos,  
lignina

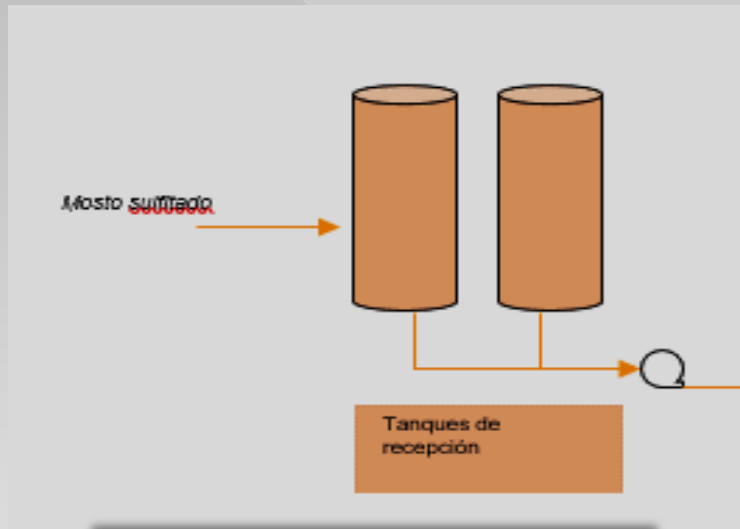


10 – 200 ml/l

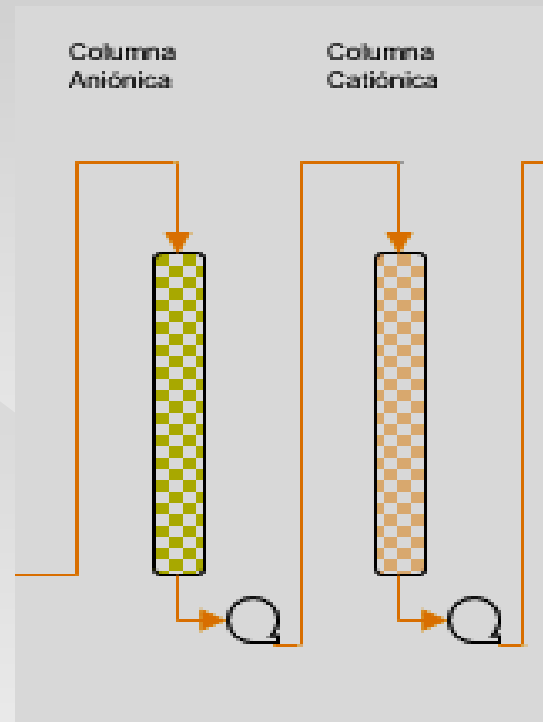


# ORIGEN DE LAS AGUAS RESIDUALES

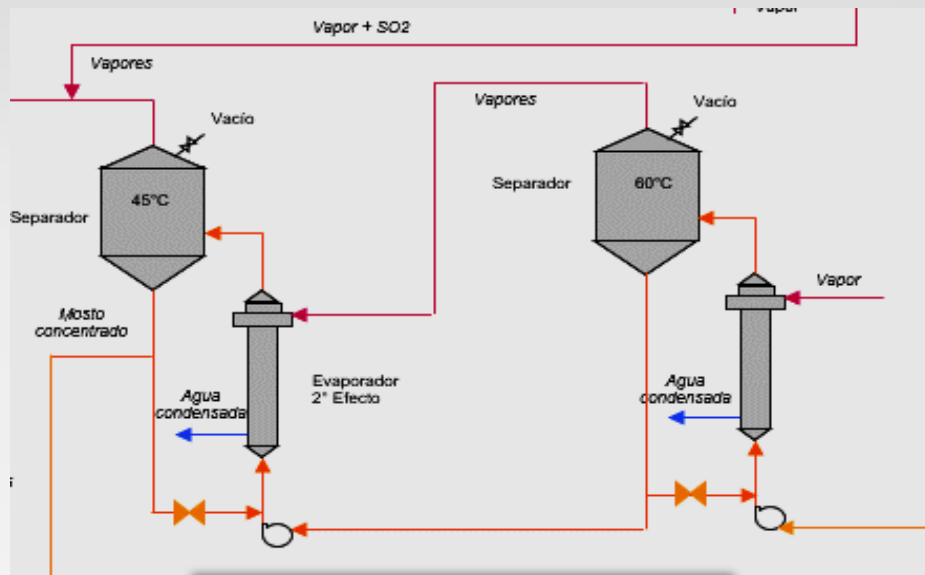
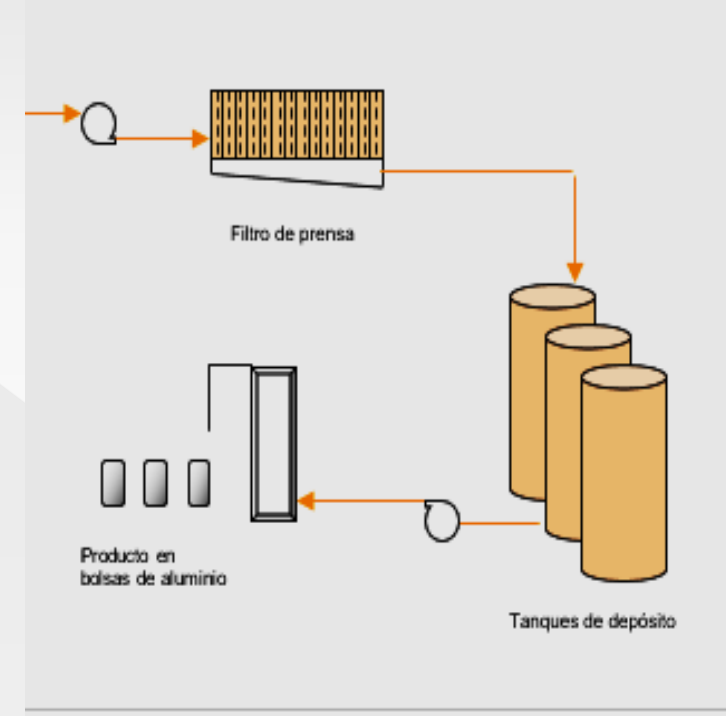
## Elaboración de mosto concentrado



LAVADO DE TANQUES

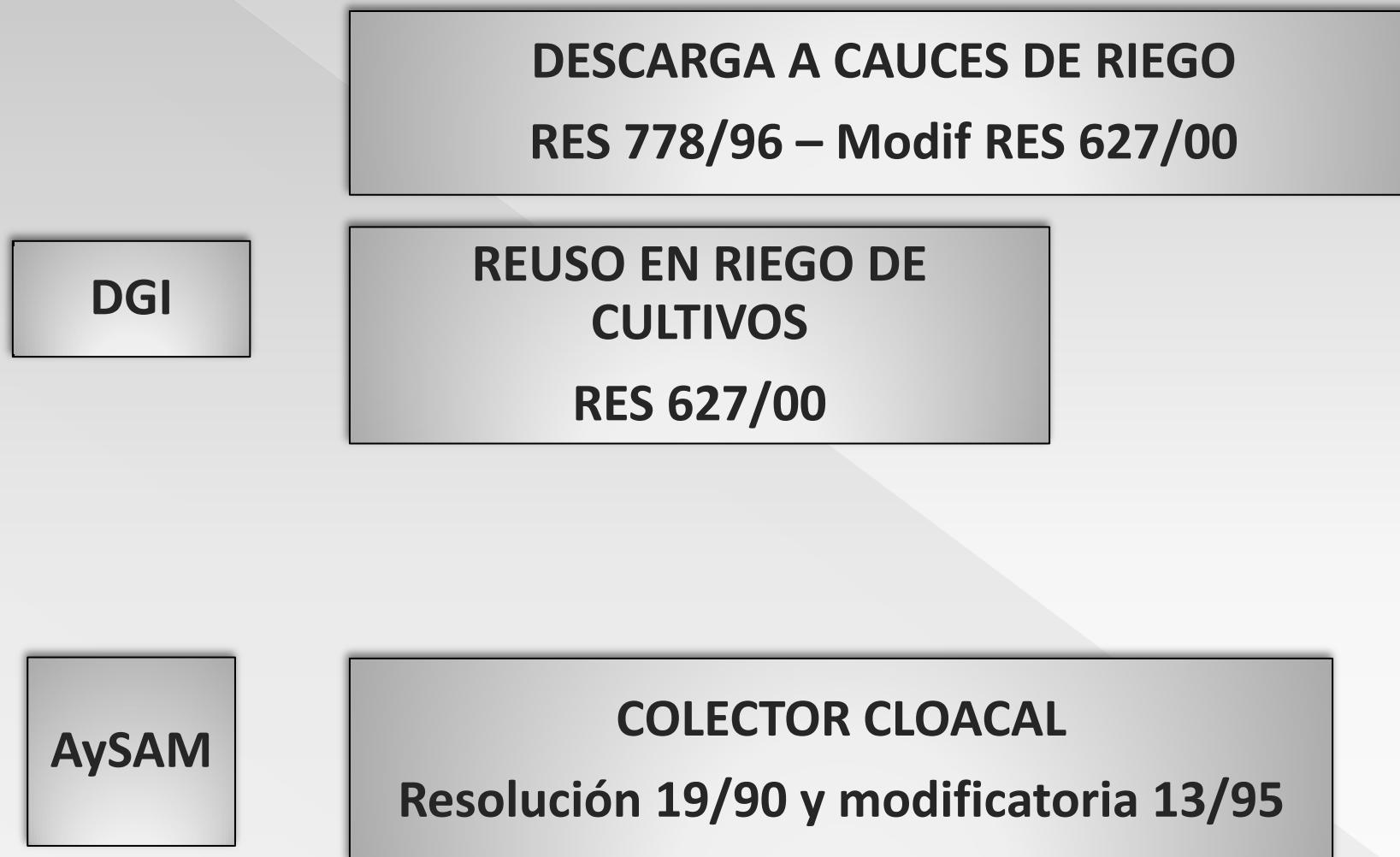


LAVADO DE LINEA DE ENVASADO



CONDENSADOS  
AGUA DE EVAPORACION

# REGULACION SOBRE LA DISPOSICION FINAL DE LOS EFLUENTES INDUSTRIALES



# CALIDAD DEL EFLUENTE y NORMA DE VUELCO

---

## Etapa de Molienda

		Efluente	DGI reuso	DGI cauce
DBO	mg/L	7.600	●	120
DQO	mg/L	10.330	●	250
S.Sedim 10 min	ml/L	10,8	●	10
S.Sedim 2 h	ml/L	11,1	10	1
pH		5,3	6,5-8,5	6,5-8,5

---

## Etapa de vinificación

		Efluente	DGI reuso	DGI cauce
DBO	mg/L	5.400	●	120
DQO	mg/L	9.170	●	250
S.Sedim 10 min	ml/L	27	●	10
S.Sedim 2 h	ml/L	10	10	1
pH		6	6,5-8,5	6,5-8,5

---

# CALIDAD DEL EFLUENTE y NORMA DE VUELCO

---

## EFLUENTE ELABORACION DE MOSTO CONCENTRADO

		Efluente	DGI reuso	DGI cauce
DBO	mg/L	1950	●	120
DQO	mg/L	2700	●	250
Sulfuro	ml/L	11,5	1	1

---



# Tasa promedio de generación de aguas residuales

ETAPA DE  
MOLIENDA  
ELAB.de VINO

- 0,3 a 1 Litro de agua/Kg de uva procesada

RESTO DEL  
AÑO  
ELAB. DE VINO

- 1,5 y 6 Litros de agua por Litro de vino producido

CONCENTRACION  
DE MOSTO

- 0,6 a 1,1 m<sup>3</sup> de agua por HL de mosto procesado

# PROBLEMÁTICA EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE ELABORACION DE VINO

- ⊙ EN MUCHAS INDUSTRIA SE OBSERVA **FUNCIONAMIENTO DEFICIENTE** DE LAS UNIDADES DE TRATAMIENTO POR AIREACION O BIOLOGICO.
  - UNA GRAN FRACCION DE LA MATERIA ORGANICA ES REFRACTARIA AL TRATAMIENTO BIOLOGICO
  - DIFICULTADES EN MANTENER CONDICIONES ESTABLES EN LOS REACTORES
- ⊙ RIEGO CON AGUAS RESIDUALES SIN ADECUADO TRATAMIENTO PRODUCE **IMPACTO EN SUELOS Y PERDIDA DE FERTILIDAD EN CULTIVOS**
- ⊙ DETECCION DE CASOS EN LOS QUE **SE USA OXIDANTES QUIMICOS** PARA MEJORAR EL EFLUENTE PREVIO A LA DESCARGA A CUERPO RECEPTOR
  - PREOCUPACION POR EL USO DE CLORO POR LA POSIBLE FORMACIÓN DE ORGANOCLORADOS

# FUNCIONAMIENTO DEFICIENTE DE UNIDADES DE TRATAMIENTO



# IMPACTO EN SUELOS



# INFLUENCIA EN EL RENDIMIENTO DE CULTIVOS



# OBJETIVO DE LA INVESTIGACION

- ⦿ **Determinar la eficiencia de métodos de oxidación química con peróxido de hidrogeno para reducir el contenido de materia orgánica de las aguas residuales de industria vitivinícola**
- ⦿ **Encontrar alternativas convenientes para el sector dado los costos que ocasiona el uso de oxidantes químicos**

# PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

<i>Especie</i>	$E^0 (V, 25^{\circ}C)^1$
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

- Es fácil de manejar
- soluble en agua
- no produce compuestos tóxicos
- no colorea el agua tratada
- Su eficiencia mejora en presencia de catalizador y pH bajo

# REACCIONES DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

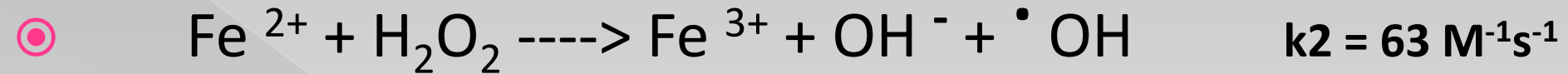
- El peróxido de hidrógeno es capaz de actuar ya sea como agente oxidante o como reductor.



- Las oxidaciones se realizan más bien en soluciones ácidas y en el caso de las reducciones se realizan en soluciones básicas:



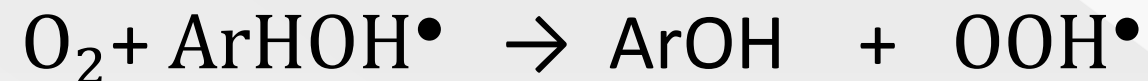
# Oxidación catalítica



➔ Ataque a compuestos orgánicos alquílicos:



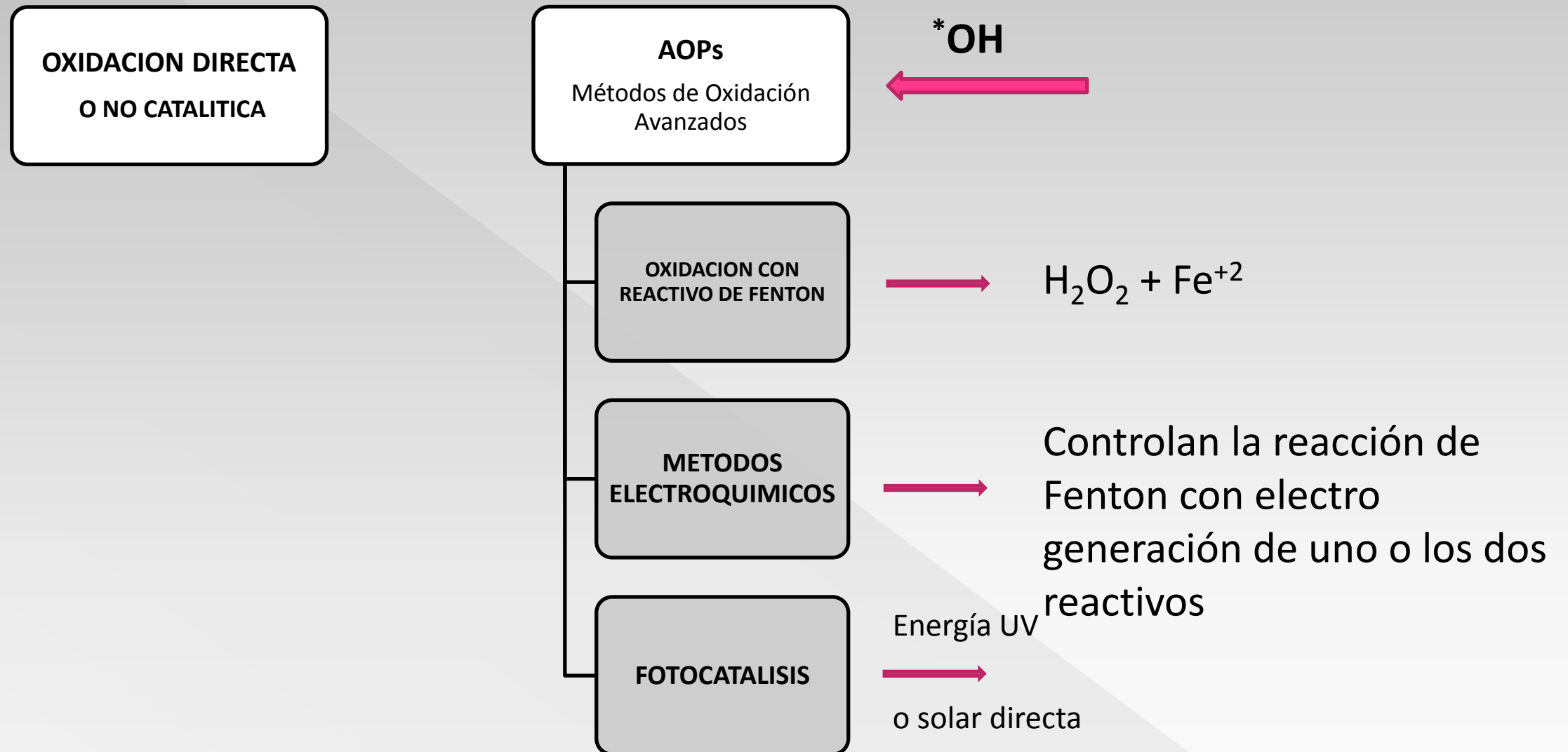
➔ Ataque a compuestos aromáticos



➔

**PRODUCTO FINAL DE LA OXIDACION COMPLETA:  
CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O**

# METODOS DE OXIDACION CON H2O2



# DESARROLLO EXPERIMENTAL

# Oxidación no catalítica

## VARIABLES

- ⦿ Tiempo de reacción
- ⦿ pH inicial de la muestra
- ⦿ Dosis de peróxido de hidrógeno

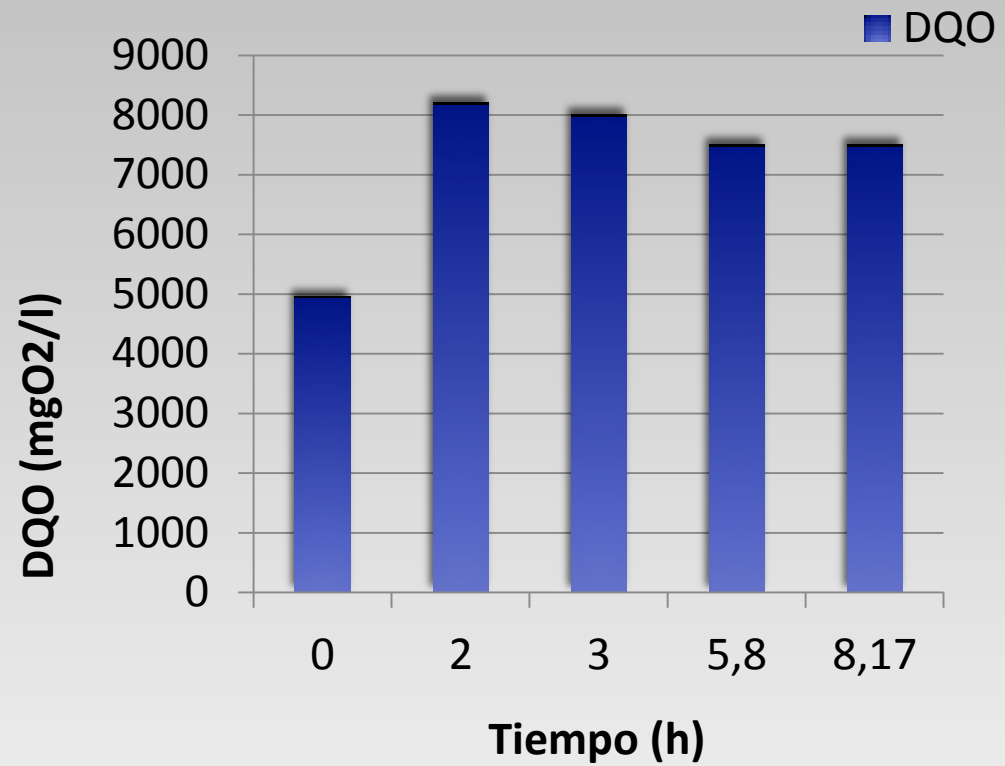
RELACION ESTEQUIOMETRICA  
1000 mg/l DQO = 2,125 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> teórica  
10,2 g/l

pH = 7

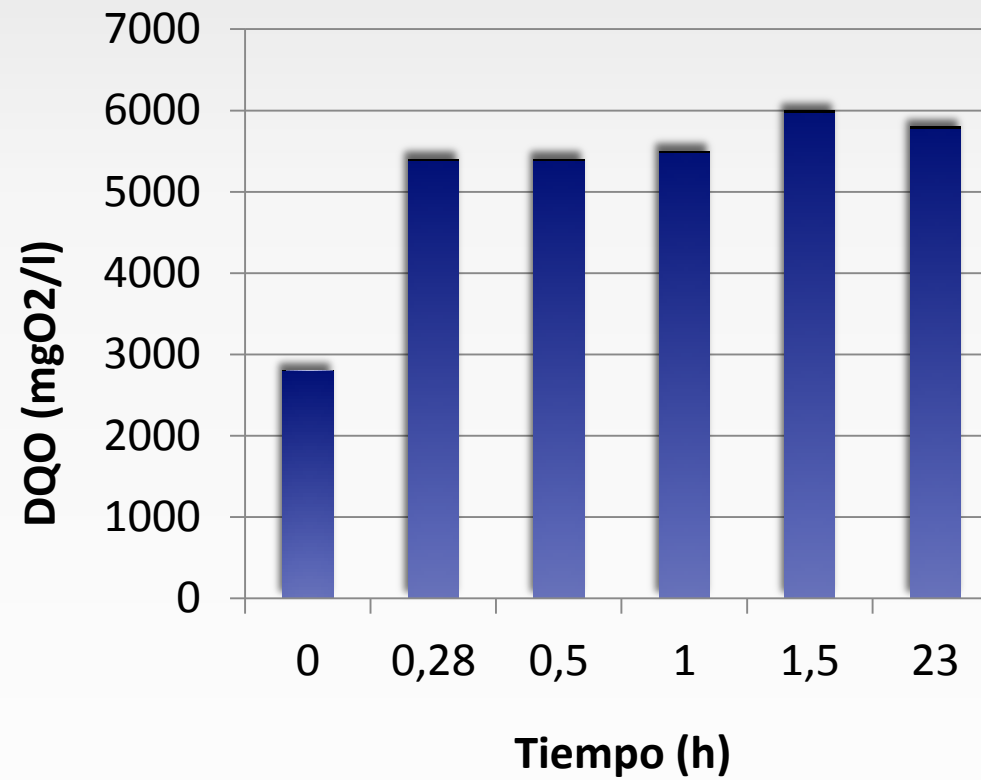
Tiempo (h)	DQO (mgO <sub>2</sub> /l)
0	4950
2	8200
3	8000
5,8	7500
8,17	7500



pH = 2,5

Tiempo (h)	DQO (mgO <sub>2</sub> /l)
0	2800
0,28	5400
0,5	5400
1	5500
1,5	6000
23	5800

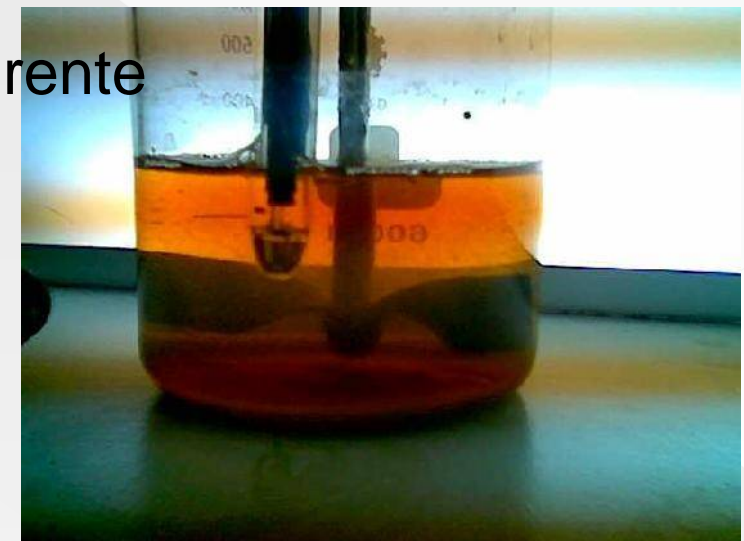
Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> teórica  
5,95 g/l



# CONCLUSIONES METODO DE OXIDACION DIRECTA

La oxidación no catalítica con Peróxido de Hidrógeno sobre efluentes provenientes de industria de elaboración de vino , **no produjo abatimiento de DQO**

- cuando se utilizan dosis de oxidante equivalente a la estequiométrica
- tanto sin ajuste de pH del efluente ( $\text{pH} = 7$ ) como con ajuste del mismo a valores de 2,5.
- incluso luego de pasadas 23 horas de reacción
- La DQO final es más alta que la inicial, ya que no se produce reacción y el peróxido de hidrogeno se detecta como interferente en la técnica analítica de terminación de DQO



# OXIDACIÓN CATALÍTICA con REACTIVO DE FENTON

## VARIABLES

- ⦿ Tiempo de reacción
- ⦿ pH (< 5)
- ⦿ Dosis de Fe<sup>+2</sup>
- ⦿ Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## EFICIENCIA

Porcentaje de  
abatimiento de DQO

$$\frac{\text{DQO final} - \text{DQO inicial}}{\text{DQO inicial}} \times 100$$

# OXIDACIÓN CATALÍTICA con REACTIVO DE FENTON

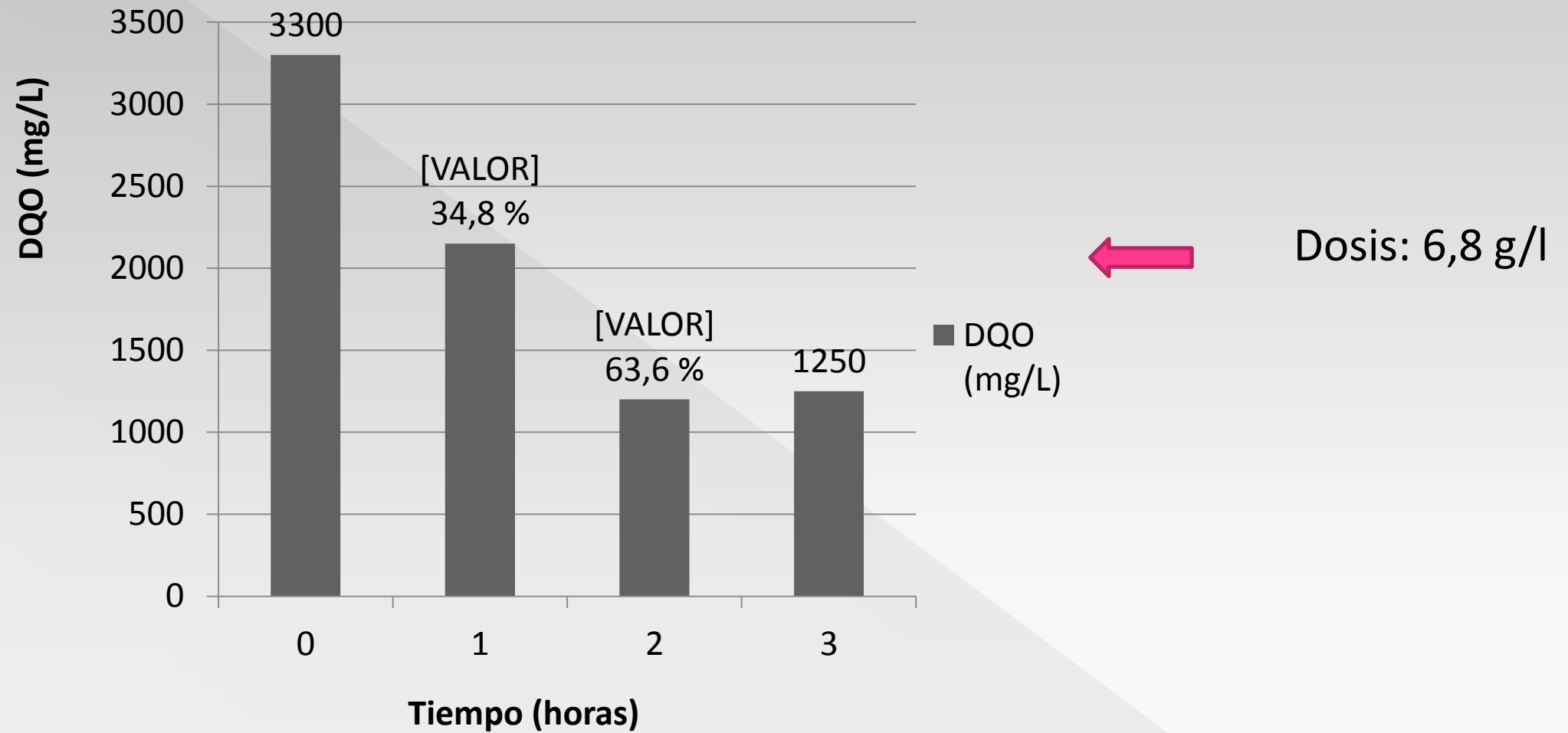


## Parámetros de los ensayos

- Relación Molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2} = 10:1$
- pH inicial 2,5 – 3
- Dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  
0 - 1,7 – 3,4 – 5,1 – 6,8 g/l  
(6,8g/l Dosis teórica)

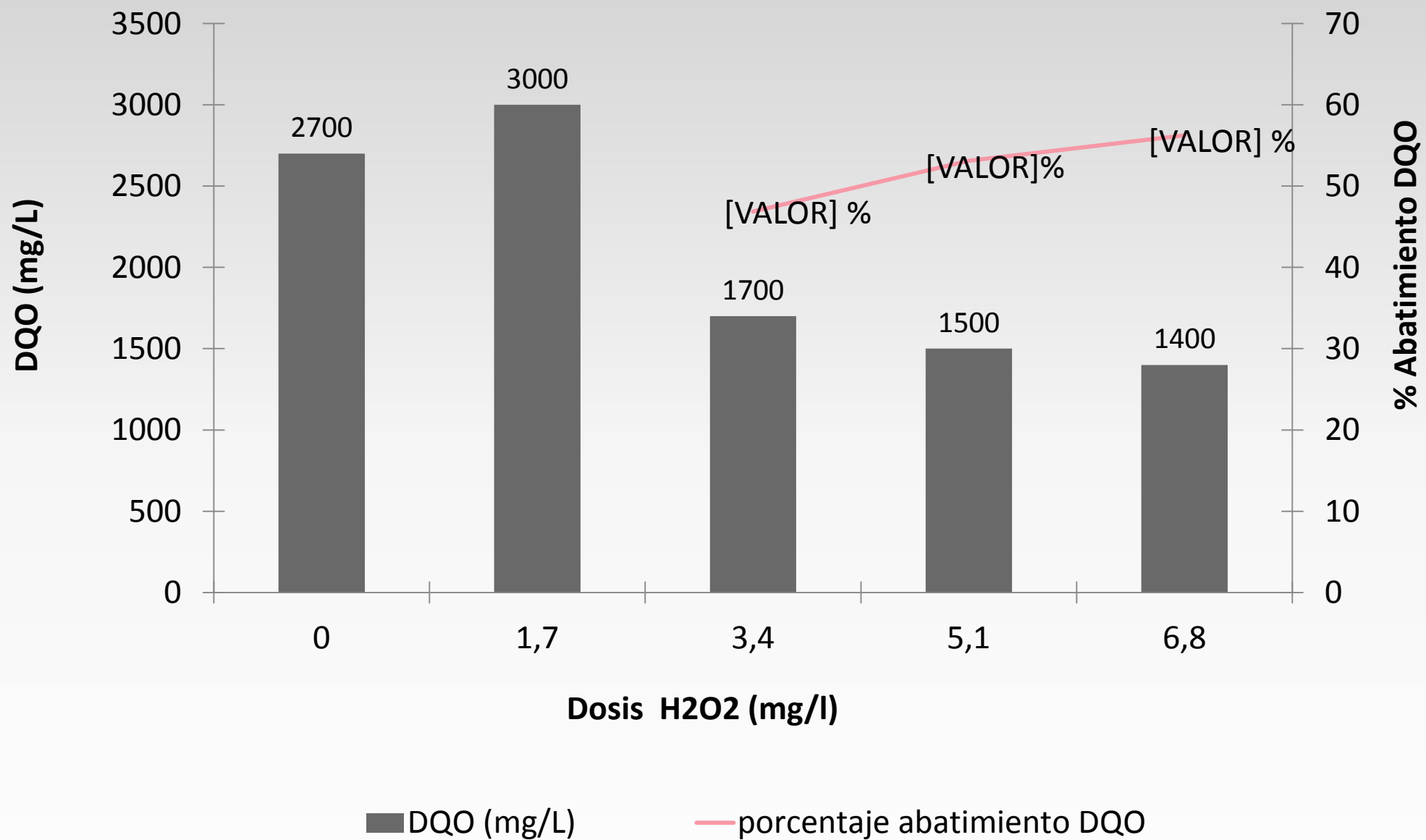


# DETERMINACION DE TIEMPO DE REACCION



# OXIDACIÓN CATALÍTICA

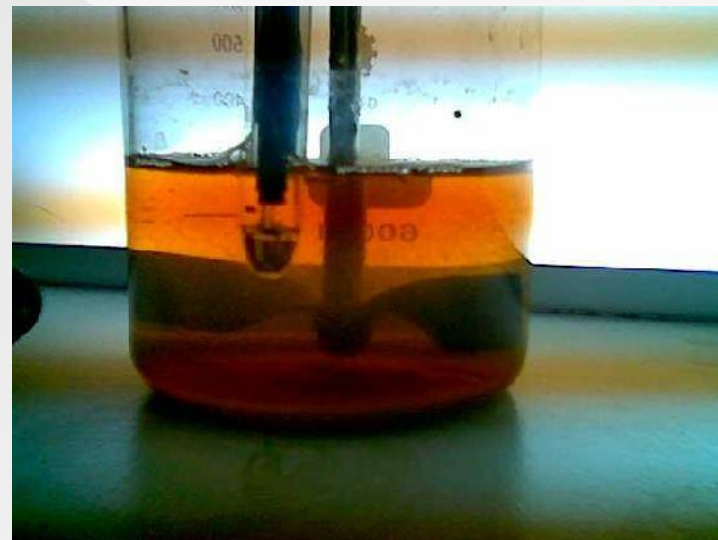
Abatimiento DQO para distintas dosis de H2O2



# CONCLUSIONES METODO DE OXIDACION CON REACTIVO DE FENTON

La oxidación catalítica con Peróxido de Hidrógeno y Hierro (en relación 10:1 M), sobre efluentes provenientes de industria de elaboración de vino, **produjo abatimiento de DQO.**

- cuando se utilizan dosis de oxidante equivalente a la estequiométrica el rendimiento fue del 56 al 63,4 % en un tiempo de 2 horas
- Cuando la dosis de oxidante se reduce a la mitad de la estequiométrica, el rendimiento fue del 47 %



# FOTOCATALISIS SOLAR CON REACTIVO DE FENTON

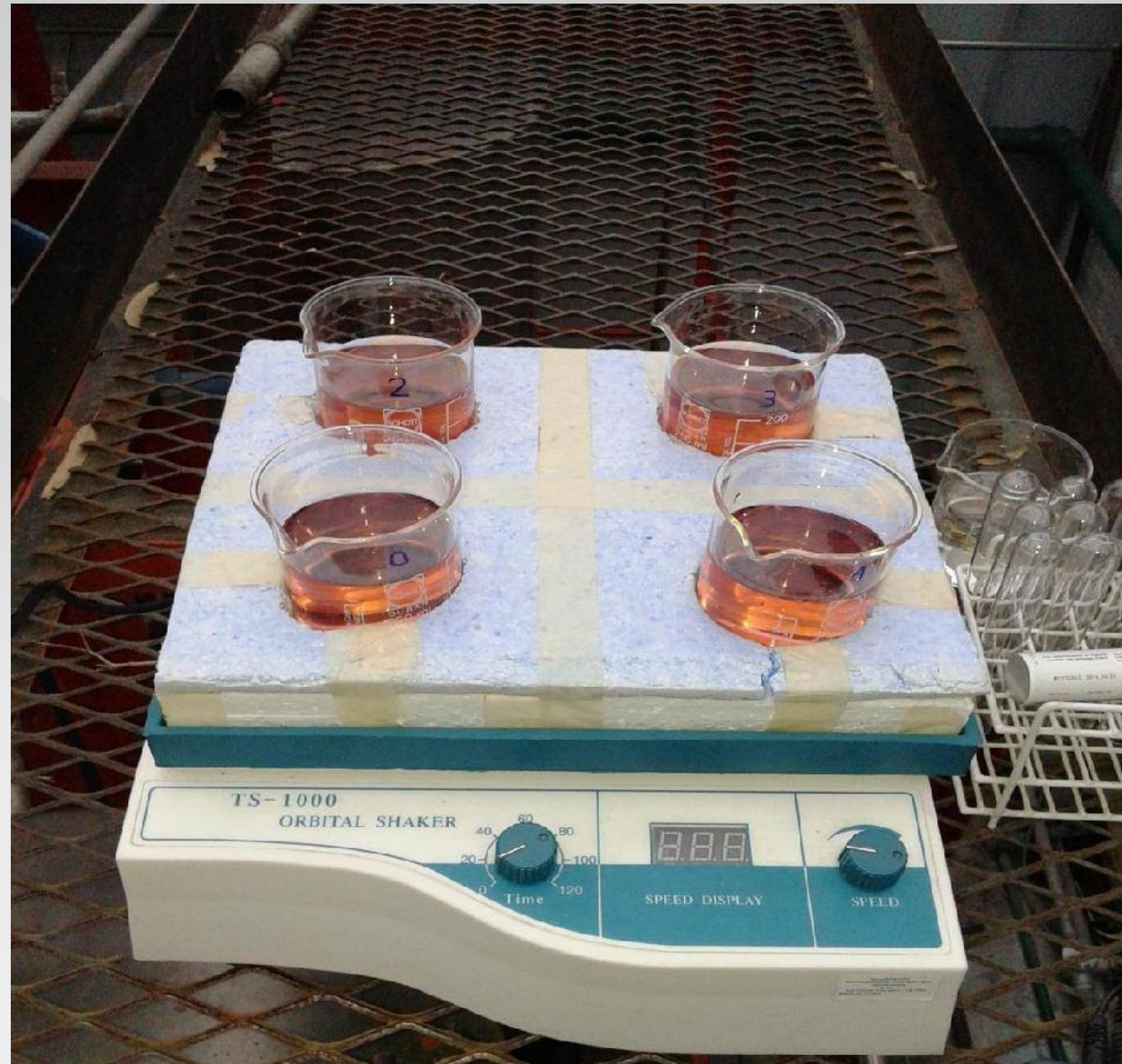
## REACCIONES FOTO FENTON



# FOTOCATALISIS SOLAR CON REACTIVO DE FENTON

## VARIABLES

- pH (se recomienda cercano a 3)
- Dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Relación Molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe  
(permite relaciones mayores)



# RESULTADOS ENSAYOS FOTOCATALITICOS CON REACTIVO DE FENTON

Agua Residual Artificial - DOSIS  $H_2O_2$  : 1 g/l

DQO (mg/l)				
Tiempo (h)	Relación Molar $H_2O_2 / Fe^{+2}$			
	Sin reactivo	5/1	50/1	150/1
0	5990	5990	5990	5990
6	5630	4540	5270	5810
24	4920	4190	4890	4910
% remoc DQO	17,86	30,05	18,36	18,03

# RESULTADOS ENSAYOS FOTOCATALITICOS

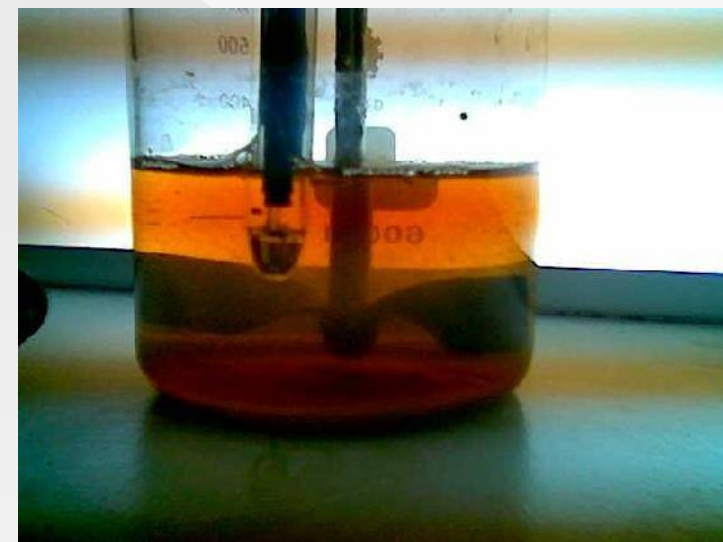
Agua Residual Real - DOSIS  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1 g/l - Relación Molar  $\text{H}_2\text{O}_2$  / $\text{Fe}^{+2}$  = 5:1

Tiempo (h)	DBO (mg/l)	DQO (mg/l)	% remoción DQO	Observaciones
0	4680	7780		
1				
1,5		6680	14,1	
7		5560	28,5	
23		5020	35,5	
	3028	4660	40,1	Muestra con pH corregido a 6,5 y luego de decantar

# CONCLUSIONES METODO DE OXIDACION FOTOCATALITICA CON REACTIVO DE FENTON

La oxidación fotocatalítica con Reactivo de Fenton, sobre efluentes provenientes de industria de elaboración de vino, **produjo abatimiento de DQO.**

- Con una relación molar de  $H_2O_2/Fe$  mayor que 5:1 no se aprecia efecto catalítico a dosis de  $H_2O_2$  de 1 g/l
- Se observa abatimiento de DQO sin agregado de reactivos, probablemente por acción de la radiación UV sobre alguna molécula orgánica (fotólisis)





# ANALISIS COMPARATIVO DE RENDIMIENTO PARA LOS METODOS ESTUDIADOS

Con las experiencias realizadas hasta el momento los rendimientos comparativos son:

<b>Método de Oxidación</b>	<b>Rendimiento R g DQO abatida/g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
TEORICO	0,47
REACTIVO DE FENTON	0,31
FOTOCATÁLISIS SOLAR CON REACTIVO DE FENTON	1,8 a 2,2

# CONCLUSIONES

- OXIDACION CLASICA : No produce degradación . Aun después de 23 horas
- OXIDACION CATALITICA CON REACTIVO DE FENTON: 2 horas para completar las reacciones. Alto consumo de reactivo.  $R = 0,308 \text{ g DQO/g H}_2\text{O}_2$ . Efluente Final Limpio, solo necesita neutralizar el sobrenadante
- FOTOCATALISIS SOLAR CON REACTIVO DE FENTON: 7 horas de exposición al sol. Aproximadamente 24 horas totales para terminar reacciones. Efluente final totalmente limpio. Solo necesita corrección de pH.  $R = 1,8 \text{ a } 2,2 \text{ g DQO/g H}_2\text{O}_2$

## RECOMENDACIONES

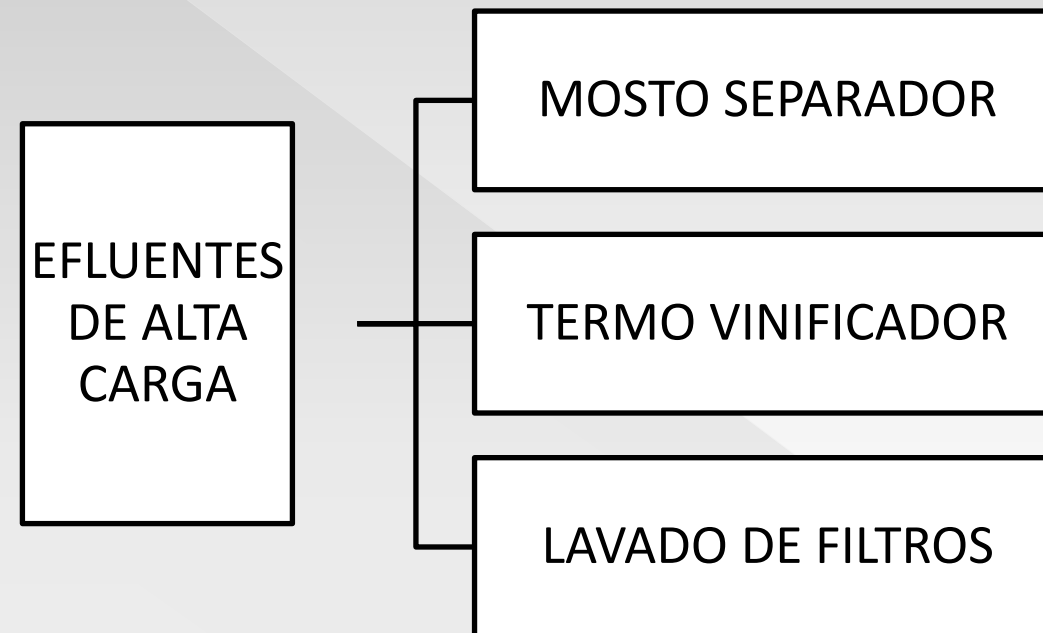
- ✓ No utilizar peróxido de hidrógeno como oxidante directo, sin catalizador, debido a que no se produce reacción y el remanente de reactivo es valorado como DQO (valor de DQO del efluente tratado mayor que el inicial)
- ✓ Cuando se dispone de superficie conviene realizar fotocátalisis solar con reactivo de Fenton ya que los rendimientos son superiores



## RECOMENDACIONES

- ✓ Debido a los costos del peróxido de hidrógeno, la utilización de oxidación catalítica se limita a descargas específicas, ya sea:

➔ Efluentes de alta carga como



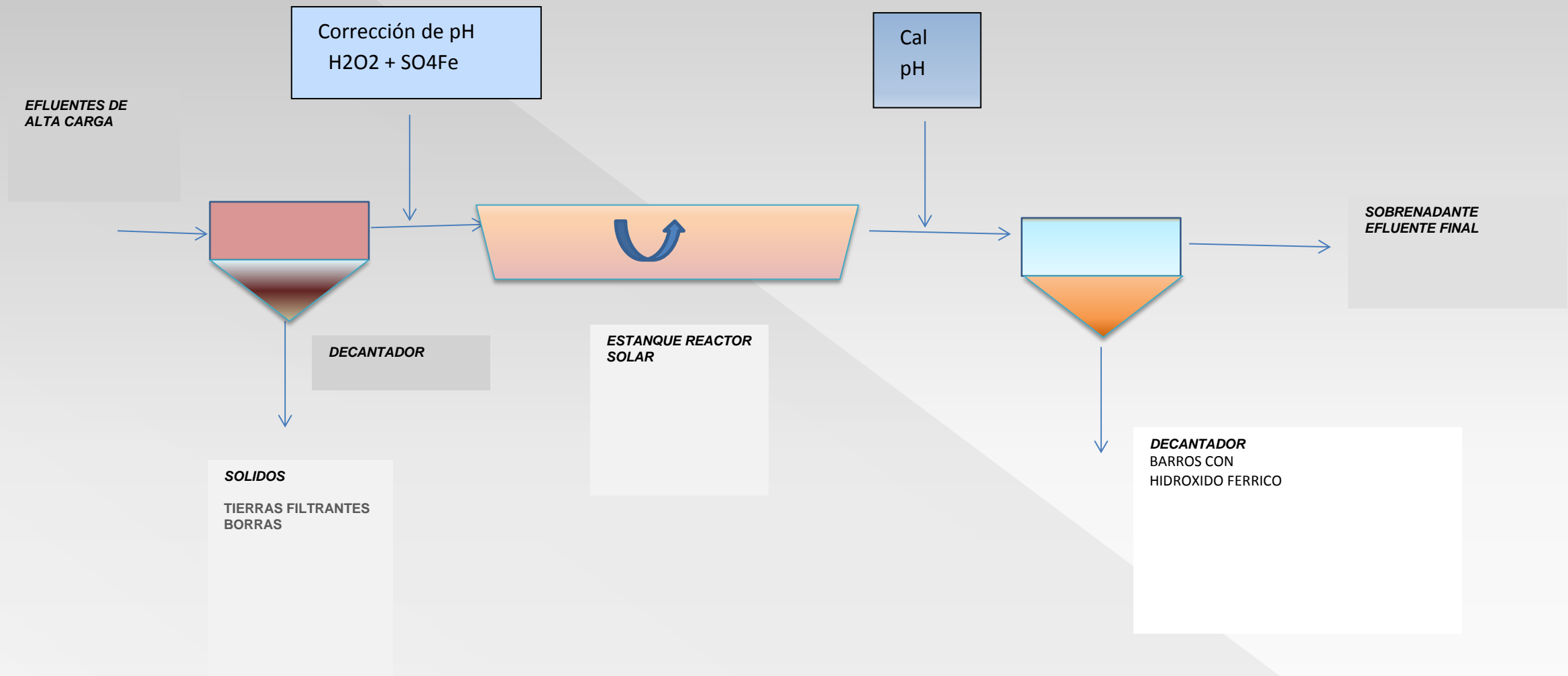
- ➔ Efluentes de tratamiento biológico con remanente de DQO refractaria cuando no se alcanzan los límites de descarga

## RECOMENDACIONES

- ✓ Cuando sea posible utilizar para la corrección de pH las aguas residuales provenientes de la columnas de intercambio catiónico utilizadas para corrección del pH de vinos y mostos



# IMPLEMENTACION A ESCALA REAL – FLOW SHEET





## ESTIMACION APROXIMADA DE COSTOS DE REACTIVOS PARA OXIDACION FOTOCATALITICA CON REACTIVO DE FENTON

<b>R = 1,8 gDQO/gH2O2</b>						
<b>Origen del efluente</b>	DQO inicial (mg/l)	DQO final (mg/l)	Volumen de la descarga (litros)	cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/l)	Valor actual H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (\$/g)	Costo del tratamiento en reactivo
<b>Lavado de Termovinificador</b>	30.000	5000	2.000	14	0,0128	\$ 356
<b>Lavado de prensas</b>	10.000	5000	2.500	3	0,0128	\$ 89
<b>Efluente total de la bodega</b>	6.000	1000	50.000	3	0,0128	\$ 1.778

**COSTO DE RETIRO DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL POR MEDIO CAMION TANQUE (10.000 LITROS) \$ 1200**



**MUCHAS GRACIAS**

