

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

***ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS PARA LA  
DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS  
EFLUENTES INDUSTRIALES DE LA CERVECERÍA  
POLAR LOS CORTIJOS***

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título de  
Ingeniero Químico.

Por el Br. Santana Castellanos, Luis Francisco

Caracas, Mayo de 2002.

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## ***ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES DE LA CERVECERÍA POLAR LOS CORTIJOS***

Tutor Académico: Lic. Robert Guillén.

Tutor Industrial: Ing°. Augusto Báez.

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar al Título de  
Ingeniero Químico.

Por el Br. Santana Castellanos, Luis Francisco

Caracas, Mayo de 2002.

**© Luis Francisco Santana Castellanos, 2002**

**Hecho el Depósito de ley.**

**Depósito Legal (número)**

Caracas, Mayo de 2002

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Luis Francisco Santana Castellanos, titulado:

**“ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES DE LA CERVECERÍA POLAR LOS CORTIJOS”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

---

Prof. Eudoro López

Jurado

---

Prof. Luis García

Jurado

---

Prof. Robert Guillen

Tutor Académico

---

Ing. Augusto Báez

Tutor Industrial

A mi madre y a mi padre,  
por darme a conocer lo que  
significa esfuerzo,  
dedicación, honestidad y amor.

Por darme las herramientas  
para poder alcanzar este grandioso  
triunfo!!!

## *Mis Agradecimientos...*

A mi mamá *Ana*, a mi papá *Adolfredo*, a mi hermano *Adolfredo*, muchas gracias por mantenerse siempre a mi lado y darme todo el apoyo necesario.

Un agradecimiento muy especial a *Irma*, mi querida compañera inseparable, motivo de inspiración, de fuerza, de aliento en los momentos difíciles... gracias por confiar en mí, por apoyarme en todas mis decisiones, en fin..., sin ti no hubiera sido posible la realización de este trabajo...muchísimas gracias por existir.

A mi segunda familia, la sra. *Soledad* y a *Víctor (Junior)*, por abrir las puertas de su hogar, haciendo que me sintiera como uno de ustedes..., gracias por seguir tan de cerca cada uno de mis avances y por confiar en mí.

Al Dr. *José Luis Ramírez*, por seguir siempre mis pasos y apoyarme en todo.

A los profesores *Carlos Morales*, *Eudoro López*, *Luis García (el doctorísimo!!!)*, *José Francisco Fernández*, *Berenice Blanco*, *Gladys Rincón*, *Marta Serpa*; muchas gracias a todos por darme a conocer las herramientas para crear, diseñar y operar muchos procesos, pero en especial por regalarme un poco de su experiencia en el proceso más importante llamado “*la vida...*”.

La escuela no sería la misma para mí, si no estuvieran dos personas que en todo momento me mostraron su apoyo incondicional, gracias *Iraida*, por toda tu ayuda...y gracias *Leudith* por ser tan especial,.....a las dos, gracias por su gran paciencia.

A *Augusto* el tutor mas abnegado que he conocido en mi vida, muchas gracias por siempre dedicar el tiempo que fuera necesario, por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo, para mí es un orgullo el poder trabajar contigo.

A todo el personal de la Gerencia Nacional de Elaboración: *Augusto Isern, Dinorah Morao, Paola Fracassetti, Henry Manresa, Tanael Escartin, Rene Resch, Michael Bruns, Silvio Vásquez, Leopoldo Rodríguez, Manuel Barreto, Orlando Fragoso, Margaret.*

A todo el personal de la Gerencia de Elaboración de la Planta Los Cortijos: *William Gutiérrez, Alí Flores, Ernesto Chaim, José Luis Fernández, Claus Hauer, Wolfgang Benz.*

Al supervisor de PTAR, mi compañero *Iver Ramírez*, por todos sus consejos, enseñanzas y el gran apoyo técnico a lo largo del trabajo, muchas gracias...

A los supervisores de PTAB: *Orlando Herrera, Jesús Cuevas, Richard Rangel, José Parra*; al personal del Laboratorio Central: *Daniel Cadenas, Ronald Rudas, Daniela Laguna*; a todo el personal de la Gerencia de Servicios de Planta: *Cesar Valado, Eduardo Mora, Humberto Tovar (el paisa), Jimmy, Oscar Pérez, Juan Carlos, Rafael Rangel, Henry Zambrano (el perro), Luis Vargas (pelo e' rata), Richard Martín.*

A todo el personal del Laboratorio Corporativo, muy especialmente a mi querido profesor *Robert Guillén, Luis Canelón, Aura de Sousa, Gabriela Laya, Tomas Rodríguez, Claudina Hernández.*

En fin... muchas gracias a todas las personas que de una forma u otra contribuyeron en la realización de este trabajo y a lo largo de mi carrera.

A todos ustedes.... ¡MIL GRACIAS!!!

---

---

Santana C., Luis F.

***ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DEL  
CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES DE LA  
CERVECERÍA POLAR LOS CORTIJOS***

**Tutor Académico: Lic. Robert Guillen. Tutor Industrial: Ing. Augusto Báez.  
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.  
Año 2002, 100 pág.**

**Palabras Claves:** Ecoeficiencia, Fósforo, Efluentes, Cervecería.

**Resumen**

Actualmente el sector industrial está orientado hacia la modificación de procesos productivos con la finalidad de reducir y mejorar la calidad y cantidad de la descarga de efluentes. Con estas modificaciones se logra la disminución de los tratamientos, aumentando la productividad y reduciendo los costos asociados. Esta orientación sinérgica entre *eficiencia* ambiental y *eficiencia* económica, es llamada *Ecoeficiencia*, la cual ha aportado un enfoque novedoso al diseño de políticas ambientales, contribuyendo con el cumplimiento de las normativas y regulaciones, basado en principios de mejoramiento continuo de tecnologías y resultados económicos.

Basado en la ecoeficiencia, en la Cervecería Polar Los Cortijos, surge el interés por estudiar las alternativas y/ o estrategias dentro de los procesos de producción de la cerveza que promuevan el descenso del contenido de fósforo en sus efluentes, para lograr la reducción de la carga de fósforo que ha de ser tratada en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

---

El procedimiento para alcanzar este fin, consistió en la determinación del contenido de fósforo en cada uno de los puntos de descarga de efluentes, identificando los aportes más importantes; así como también la estimación de los índices de fósforo, relacionando de esta manera la cantidad de este compuesto en el efluente con respecto a la producción de la cervecería.

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de las alternativas más factibles para este trabajo, entre las cuales se tienen: la sustitución del detergente P3- Trimeta Sauer, debido a que representa el mayor aporte de fósforo a los efluentes (48%); la corrección de los factores que influyen en el consumo de los detergentes en los sistemas de limpieza; y por último, la disminución del contenido de fósforo en los efluentes del Área de Elaboración I.

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	XV
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>CAPÍTULO I.- EL PROBLEMA .....</b>	<b>3</b>
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. ....	3
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. OBJETIVO GENERAL. ....	4
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
<b>CAPÍTULO II.- LA EMPRESA.....</b>	<b>6</b>
2.1. RESEÑA HISTÓRICA DE EMPRESAS POLAR.....	6
<b>CAPÍTULO III.- LA INDUSTRIA CERVECERA.....</b>	<b>9</b>
3.1 ELABORACIÓN DE LA CERVEZA E IDENTIFICACIÓN DE LOS PUNTOS DE DESCARGA DE EFLUENTES.....	9
3.1.1 ÁREA DE ELABORACIÓN I. ....	10
3.1.1.1 Materias primas. ....	12
3.1.1.1.1 Cebada malteada.....	12
3.1.1.1.2. Lúpulo. ....	12
3.1.1.1.3. Hojuelas de maíz. ....	13
3.1.1.1.4. Levadura. ....	13
3.1.1.1.5. Agua.....	14
3.1.1.2. Proceso de recepción, extracción y almacenamiento de materias primas.....	14
3.1.1.2.1. Sistema de extracción y limpieza. ....	15

3.1.1.3. Molienda. ....	15
3.1.1.4. Mezcla y maceración.....	16
3.1.1.5. Filtración del mosto. ....	16
3.1.1.6. Cocción.....	17
3.1.2. ÁREA DE ELABORACIÓN II.....	19
3.1.2.1. Fermentación y Maduración.....	21
3.1.2.2. Filtración.....	22
3.1.3. ÁREA DE ENVASADO.....	23
3.1.3.1. La Desembaladora. ....	25
3.1.3.2. Lavadora de botellas.....	25
3.1.3.3. Sistema electrónico de inspección de envases vacíos. ....	25
3.1.3.4. Llenadora de botellas.....	25
3.1.3.5. Tapadora de botellas.....	26
3.1.3.6. Sistema de inspección del nivel de llenado.....	26
3.1.3.7. Pasteurización. ....	26
3.1.3.8. Empacado. ....	27
3.1.4. BOMBEO DE LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.....	27
3.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN LA CERVECERÍA. ....	28
3.2.1. TRATAMIENTO ANAERÓBICO DE AGUAS RESIDUALES.....	28
3.2.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ....	31
<b>CAPÍTULO IV.- EL FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES.....</b>	<b>33</b>
4.1. IMPACTO AMBIENTAL DEL FÓSFORO CONTENIDO EN LOS EFLUENTES LÍQUIDOS. ....	33
4.2 TRATAMIENTOS AVANZADOS PARA LA REMOCIÓN DEL FÓSFORO.....	34
4.2.1. ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DEL FÓSFORO. ....	35
4.2.2. ELIMINACIÓN QUÍMICA DEL FÓSFORO. ....	36
<b>CAPÍTULO V.- MUESTREO Y ANÁLISIS EN AGUAS RESIDUALES. ....</b>	<b>38</b>
5.1. TOMA DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS. ....	38
5.1.1. TIPOS DE MUESTRAS. ....	39
5.1.1.1. Muestras puntuales o de sondeo. ....	39

5.1.1.2. Muestras compuestas.....	40
5.1.1.3. Muestras integradas.....	41
5.1.2. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRAS.....	41
5.1.2.1. Toma de muestras manual. ....	41
5.1.2.2. Toma de muestras automáticamente. ....	42
5.1.3. CONSERVACIÓN DE MUESTRAS.....	43
5.1.4. PRECAUCIONES GENERALES PARA LA TOMA DE UNA MUESTRA. ....	44
5.1.5. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LOS RESULTADOS DE LA TOMA DE MUESTRA. ....	44
5.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES.....	45
5.2.1. MÉTODOS DE DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS.....	46
5.2.2. MÉTODOS COLORIMÉTRICOS. ....	47
5.2.2.1. Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico. ....	47
5.2.2.2. Método colorimétrico del Cloruro de Estaño.....	48
5.2.2.3. Método colorimétrico del Ácido Ascórbico. ....	49
5.2.3. CROMATOGRAFÍA IÓNICA.....	50
5.2.4. PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO.....	51
<b>CAPÍTULO VI.- METODOLOGÍA.....</b>	<b>53</b>
<b>CAPÍTULO VII.- ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS PARA REALIZAR EL ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.....</b>	<b>55</b>
7.1. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO SELECCIONADO.....	56
<b>CAPÍTULO VIII.- CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.....</b>	<b>60</b>
8.1. ÁREA DE ELABORACIÓN I.....	60
8.2. ÁREA DE ELABORACIÓN II.....	66
8.3. ÁREA DE ENVASADO. ....	68
8.3.1 CONTENIDO DE SUCIO EN LAS BOTELLAS RETORNABLES. ....	68
8.3.2. EFLUENTES DE LA PASTEURIZACIÓN.....	71
8.3.3 MERMA DE PRODUCTOS EN EL ÁREA DE ENVASADO. ....	72

8.4. PRODUCTOS QUÍMICOS.....	73
<b>CAPÍTULO IX.- ÍNDICE DE FÓSFORO EN LA CERVECERÍA. ...</b>	<b>75</b>
9.1. ÍNDICE DE FÓSFORO DE LOS EFLUENTES DE ELABORACIÓN I. ....	76
9.2. ÍNDICE DE FÓSFORO EN EL ÁREA DE ELABORACIÓN II. ....	76
9.3. ÍNDICE DE FÓSFORO EN EL ÁREA DE ENVASADO. ....	77
9.4. ÍNDICE DE FÓSFORO EN LOS PRODUCTOS QUÍMICOS.....	78
9.5. COMPARACIÓN CON EL ÍNDICE REAL. ....	81
<b>CAPÍTULO X.- ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES.....</b>	<b>84</b>
10.1. ALTERNATIVA N° 1. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR EL P3-TRIMETA OP 157. ....	84
10.2. ALTERNATIVA N° 2. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR SODA CÁUSTICA. ....	86
10.3. ALTERNATIVA N° 3. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR P3- TRIMETA OP 157 Y SODA CÁUSTICA.....	88
10.4. ALTERNATIVA N° 4. CORRECCIÓN DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL CONSUMO DE DETERGENTES EN LOS SISTEMAS DE CIPS. ....	88
10.5. ALTERNATIVA N° 5. DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DEL ÁREA DE ELABORACIÓN I.....	90
10.6. OBSERVACIONES ACERCA DEL CONTENIDO DE SUCIO DENTRO DE LAS BOTELLAS RETORNABLES. ....	90
CONCLUSIONES.....	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
APÉNDICE A. Determinación del contenido de fósforo total en los efluentes de la cervecería. ....	95
APÉNDICE B. Determinación del contenido de fósforo dentro de las botellas que retornan a la cervecería.....	99
APÉNDICE C. Tabla Estadística- t de Student. [Hamburg].....	100

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla N° 1. Rangos de concentración para las diferentes longitudes de onda. ....</b>	<b>48</b>
<b>Tabla N° 2. Rangos de concentración para los diferentes longitudes de la celda....</b>	<b>49</b>
<b>Tabla N° 3. Rangos de concentración para las diferentes longitudes de la celda....</b>	<b>50</b>
<b>Tabla N° 4. Metodología empleada en los análisis de fósforo total en los laboratorios centrales de Cervecería Polar.....</b>	<b>56</b>
<b>Tabla N° 5. Concentración de fósforo en las muestra.....</b>	<b>57</b>
<b>Tabla N° 6. ....</b>	<b>58</b>
<b>Tabla N° 7. Eficiencia del método.....</b>	<b>59</b>
<b>Tabla N° 8. Contenido de fósforo total en diferentes variedades de cebada malteada.....</b>	<b>62</b>
<b>Tabla N° 9. Contenido de fósforo total en las hojuelas de maíz y en el azúcar. ....</b>	<b>63</b>
<b>Tabla N° 10. Contenido de fósforo en los mostos refrigerados. ....</b>	<b>64</b>
<b>Tabla N° 11. Contenido de fósforo en el nepe.....</b>	<b>64</b>
<b>Tabla N° 12. Contenido de fósforo en los productos terminados.....</b>	<b>67</b>
<b>Tabla N° 13. Contenido de fósforo total en botellas que retornan a la cervecería..</b>	<b>69</b>
<b>Tabla N° 14. Contenido de fósforo total promedio en botellas sin lavar.....</b>	<b>69</b>
<b>Tabla N° 15. Tamaño mínimo de muestra con <math>E = \pm 1,00</math> mg P/ botella y nivel de confianza de 98%. ....</b>	<b>70</b>
<b>Tabla N° 16. Contenido de fósforo en el agua recuperada. ....</b>	<b>72</b>
<b>Tabla N° 17. Productos químicos que contienen fósforo usados en la cervecería...73</b>	
<b>Tabla N° 18. Contenido de fósforo en los productos químicos usados en la cervecería. ....</b>	<b>74</b>
<b>Tabla N° 19. Merma real del Área de Elaboración II- Noviembre de 2001. ....</b>	<b>76</b>
<b>Tabla N° 20. Contenido de fósforo proveniente del sucio dentro de las botellas retornables- Noviembre 2001.....</b>	<b>77</b>
<b>Tabla N° 21. Merma real del Área de Envasado- Noviembre de 2001.....</b>	<b>78</b>
<b>Tabla N° 22. Índice de fósforo aportado por productos químicos- Noviembre 2001. ....</b>	<b>78</b>
<b>Tabla N° 23. Índices de fósforo calculados en los efluentes de la cervecería- Noviembre 2001.....</b>	<b>79</b>
<b>Tabla N° 24. Datos en la entrada de la PTAR- Noviembre 2001. ....</b>	<b>82</b>
<b>Tabla N° 25. Comparación del índice de fósforo calculado con el real- Noviembre 2001.....</b>	<b>83</b>
<b>Tabla N° 26. Comparación del P3- Trimeta Sauer con el P3- Trimeta OP 157.....</b>	<b>85</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA N° 1. Área de Elaboración I.....</b>	<b>11</b>
<b>FIGURA N° 2. Área de Elaboración II. ....</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA N° 3. Área de Envasado.....</b>	<b>24</b>
<b>FIGURA N° 4. Efluentes de las áreas de la cervecería hacia la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. ....</b>	<b>28</b>
<b>FIGURA N° 5. Etapas de la Digestión Anaeróbica. ....</b>	<b>30</b>
<b>FIGURA N° 6. Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. ....</b>	<b>31</b>
<b>FIGURA N° 7. Mecanismo de Eutroficación.....</b>	<b>34</b>
<b>FIGURA N° 8. Diagrama del Balance de masa en el área de Elaboración I. ....</b>	<b>61</b>
<b>FIGURA N° 9. Diagrama del balance de masa para estimar el Decantado de Jugo de nepe.....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

<b>GRÁFICO N° 1. Índices de fósforo en los efluentes de la cervecería- Noviembre 2001.....</b>	<b>80</b>
<b>GRÁFICO N° 2. Índices de fósforo en los efluentes de la cervecería con la disminución del consumo de Trimeta Sauer- Noviembre 2001. ....</b>	<b>87</b>
<b>GRÁFICO N° 3. Curva de calibración para el método colorimétrico del ácido vanadomolidfórico. ....</b>	<b>98</b>

## INTRODUCCIÓN

La mayoría de las industrias generan residuos, tanto sólidos, como líquidos. La fracción líquida de los mismos es esencialmente agua efluente proveniente de los diferentes procesos productivos para los cuales ha sido utilizada.

Si se permite la acumulación y estancamiento del agua residual, la descomposición de la materia orgánica que contiene puede conducir a la generación de grandes cantidades de gases contaminantes generadores de malos olores, así como la frecuente presencia en el agua de numerosos microorganismos patógenos y causantes de enfermedades que pueden desarrollarse en los efluentes industriales. También suelen contener nutrientes, como Nitrógeno y Fósforo, que pueden estimular el crecimiento de plantas acuáticas en los canales de circulación, proceso conocido como eutroficación. Por estas razones, la evacuación del agua residual de sus fuentes de generación, seguida de su tratamiento y eliminación de contaminantes, es no solo deseable sino también necesaria en toda sociedad industrializada.

La contaminación del medio ambiente ocasionada por los desechos del hombre en su proceso de industrialización, constituye en la actualidad una de las más grandes amenazas para nuestro ecosistema y nuestra civilización. Es compromiso de Empresas Polar contribuir con el desarrollo industrial sustentable, visto como el crecimiento industrial compatible entre el entorno natural y humano que rodea nuestras actividades.

Las industrias Cerveceras, dada su naturaleza de producción, presentan efluentes con altos contenidos de carga orgánica, sólidos y nutrientes (nitrógeno y fósforo) los cuales son removidos con procesos de tratamiento de aguas residuales.

El Comité de Empresas Polar para la Protección del Ambiente (CEPPA) tiene el objetivo de velar por el cumplimiento de la Política Ambiental de Empresas Polar, así como también promover esfuerzos por el desarrollo de nuevos proyectos que contribuyan con la minimización del impacto ambiental en los procesos productivos de la industria, para de esta forma lograr que los procesos de purificación o tratamiento de

Aguas Residuales sean sostenibles en el tiempo y contribuyan a garantizar con el cumplimiento de las exigencias emanadas por el Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales a través de sus Leyes y reglamentos.

En la Cervecería Polar Los Cortijos, la tecnología utilizada para el tratamiento de las aguas residuales corresponde al tipo anaeróbico, el cual se basa en la transformación de la carga orgánica, en ausencia de oxígeno, en gases principalmente gas metano. Esto se logra, a través, de un cultivo de bacterias (lodos) capaces de degradar la materia orgánica para evitar un efecto desfavorable en los cuerpos receptores de los efluentes tratados. Aparte del tratamiento de disminución de la materia orgánica, la planta de tratamiento de aguas residuales también cuenta con un sistema para la remoción de compuestos inorgánicos.

El presente Trabajo Especial de Grado tiene como finalidad, determinar las fuentes de aporte de fósforo de los efluentes cerveceros y desarrollar alternativas y estrategias para disminuir el impacto que genera el mismo en el tratamiento de las aguas residuales, así como en la descarga final de la planta. El trabajo se encuentra estructurado en diez capítulos, los capítulos se pueden englobar en tres grandes grupos. El primer grupo, conformado por los primeros seis capítulos, que describen las motivaciones de la investigación; los objetivos que se esperan alcanzar; la empresa en donde se va a realizar el estudio; la descripción de todas las áreas del proceso productivo de la cerveza, destacando los puntos de descarga de aguas residuales, y su tratamiento; el fósforo en las aguas residuales, su impacto ambiental y los tratamientos especiales para su remoción; la toma y conservación de muestras de aguas residuales; y la metodología a emplear en la realización de este trabajo.

Luego, se tiene como segundo grupo, los tres siguientes tres capítulos, donde se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación.

Finalmente, se presentan en el capítulo X las alternativas o estrategias planteadas para la disminución del contenido de fósforo en los efluentes industriales.

## CAPÍTULO I.- EL PROBLEMA

### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Actualmente el sector industrial está orientado hacia la modificación de procesos productivos con la finalidad de reducir y mejorar la calidad y cantidad de las emisiones a la atmósfera, descargas a cursos de agua o de desechos sólidos. Con estas modificaciones se logra la disminución de los tratamientos, aumentando la productividad y reduciendo los costos asociados.

Esta orientación sinérgica entre *eficiencia* ambiental y *eficiencia* económica, ha incentivado al sector privado a desarrollar y adoptar de manera voluntaria mecanismos de manejo y verificación de su desempeño ambiental.

Este concepto de regulación voluntaria, o autorregulación, llamado *Ecoeficiencia*, ha aportado un enfoque novedoso al diseño de políticas ambientales, contribuyendo con el cumplimiento de las normativas y regulaciones, basado en principios de mejoramiento continuo de tecnologías y resultados económicos.

En la Cervecería Polar Los Cortijos, funciona desde el año de 1988, una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), la cual tiene entre sus objetivos operacionales, cumplir con las exigencias del Decreto 883 del 18 de Diciembre de 1995. En este Decreto se especifica que el límite máximo permitido para la descarga de fósforo en redes cloacales es de 10 mg P/ L. Actualmente para lograr este objetivo, la PTAR dispone de un sistema de tratamiento avanzado para la remoción de compuestos inorgánicos (Fósforo y Sulfuro).

Para que este sistema de tratamiento sea eficaz, es necesario el uso de tecnología avanzada acompañada de la adición de una serie de productos químicos, los cuales representan una parte importante del costo de operación de la PTAR.

Utilizando los principios de la ecoeficiencia, surge el interés por desarrollar alternativas y/ o estrategias dentro de los procesos de producción de la cervecería que promuevan el descenso del contenido de fósforo en el afluente de la PTAR logrando la reducción de la carga que ha de ser tratada, disminuyendo los costos del tratamiento.

## **1.2. OBJETIVOS.**

Con la finalidad de proporcionar una clara y precisa orientación a la investigación, se procede a enumerar una serie de objetivos que delinearan una metodología de trabajo con el fin de alcanzar, de manera efectiva, cada una de las metas propuestas.

### **1.2.1. OBJETIVO GENERAL.**

Integrar los conocimientos técnicos y científicos de la ingeniería química en el estudio de alternativas y estrategias dentro de los procesos productivos de la Cervecería que minimicen el impacto sobre el tratamiento con miras a la reducción de los niveles de fósforo en los efluentes Industriales.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- ④ Estudiar el sistema de medición del contenido de fósforo en aguas residuales de las cuatro plantas de Cervecería Polar.
- ④ Establecer una metodología para realizar análisis de fósforo en los efluentes de la cervecería.
- ④ Determinar el contenido de fósforo en los efluentes del Área de Elaboración I, tomando en cuenta las materias primas, y los procesos relacionados con esta área.

- ④ Determinar el contenido de fósforo en los efluentes del Área de Elaboración II.
- ④ Determinar el contenido de fósforo en los efluentes del Área de envasado, con el propósito de cuantificar el aporte específico de esta área.
- ④ Determinar el contenido de fósforo en los productos químicos empleados en las diferentes áreas.
- ④ Calcular los índices de fósforo de la cervecería.
- ④ Determinar alternativas para disminuir el contenido de fósforo los efluentes de la cervecería.

## CAPÍTULO II.- LA EMPRESA.

### 2.1. RESEÑA HISTÓRICA DE EMPRESAS POLAR.

Lorenzo Mendoza Fleury, Rafael Henrique Luján, Andrés Yépez Santamaría, José Manuel Báez, Martín Benítez y Carlos García Toledo, gestan la creación de una empresa cervecera durante el año 1939.

En la parroquia de Antímano comienza a funcionar Cervecería Polar C.A., con 50 empleados, una capacidad de producción de 30 mil litros mensuales, y dos productos para un mercado altamente competitivo: cervezas Pilsen y Bock. El Acta Constitutiva de Cervecería Polar, C.A., se firma el 13 de Marzo de 1941, y se registra el 14 de marzo del mismo año.

En 1942, llega a Venezuela el maestro Carlos Roubicek quien desarrolló una fórmula “tropicalizada” adaptando la cerveza Pilsen europea, mediante la incorporación del maíz como materia prima adjunta, hasta lograr un producto adecuado al gusto del consumidor venezolano y a las condiciones climáticas locales.

En 1948 se crea Distribuidora Polar S.A., Diposa, para dar más agilidad a la venta en el área capital. La empresa matriz resulta todo un éxito, por lo cual posteriormente se fundan compañías similares en otras zonas: Cepolago (Maracaibo, 1957), Dosa (San Cristóbal, 1961), Dipolorca (Barcelona, 1972), Dipomesa (Caracas, 1973), Diposurca (Maturín, 1974), Dipocentro (Valencia, 1974, y Dipocosa (Barquisimeto, 1975).

En un tiempo relativamente corto, y estimulada por el aumento de la demanda, Polar responde a las exigencias del mercado, proyectando la creación de otras plantas cerveceras. En 1950 se inaugura Cervecería de Oriente, C.A., en Barcelona, Estado Anzoátegui, con una capacidad inicial de 500 mil litros al mes y 57 trabajadores. Un año después, esta planta es la primera en producir Maltín Polar. En 1951 entra en operación la planta Los Cortijos, con una capacidad instalada de 500 mil litros

mensuales. En 1961 comienza a operar Cervecería Modelo, C.A., en Maracaibo, Estado Zulia, con una capacidad inicial de 4 millones de litros mensuales. Y en 1978, se pone en marcha Cervecería Polar del Centro, C.A., en San Joaquín, Estado Carabobo, constituyéndose en el complejo cervecero más moderno de América Latina para esa época.

Debido a la necesidad de integrar materias primas nacionales, nace en 1954, Remavenca. Esta industria, inicialmente destinada a la producción de hojuelas de maíz para la elaboración de cerveza, marca el origen de la Unidad Estratégica de Negocios de Alimentos. Adicionalmente, se funda Gibraltar C.A., para producir las cajas de cartón corrugado en las cuales se distribuía la cerveza.

En 1960, sale al mercado nacional un nuevo producto de consumo masivo, la Harina P.A.N. En 1964, con el propósito de enfrentar el reto de comercializar el nuevo producto, nace Promesa, una cadena de distribución propia a escala nacional. Como complemento, comienzan las actividades de Rotoven, encargada de fabricar los empaques de harina P.A.N. En 1967, inicia operaciones la empresa Procría, destinada a la producción y distribución de alimentos balanceados para animales aprovechando los subproductos del proceso de fabricación de las harinas precocidas y de las cervecerías. En 1969 la organización adquiere en Cumaná una pequeña fábrica procesadora de maíz pilado, la cual incorpora nueva tecnología y se convierte en Mazorca.

En 1977, nace Fundación Polar para contribuir al desarrollo social del país en las áreas de educación, cultura, salud y recreación; propiciar el desarrollo tecnológico en la agricultura, industria y uso racional del ambiente; así como apoyar y promover instituciones que tengan por finalidad principal realizar actos de beneficio social.

En 1980 se crea Fabrimonca, Fabricación y Montajes Industriales, para disminuir la dependencia de las importaciones y garantizar a las plantas cerveceras el suministro local de equipos de acero inoxidable. En 1981, para cubrir su propia demanda de producción de latas de aluminio, se incorpora Superenvases Envalic. En

1982 se construye la Planta de tratamiento de Aguas Residuales de Remavenca, pionera de una valiosa gestión ambiental.

Empresas Polar se inicia en el negocio del arroz en el año 1986 con la Corporación Agroindustrial Corina, en Acarigua. Cinco años después comienza a funcionar una segunda planta, Provenaca, en el estado Guárico. En 1987 Empresas Polar se incorpora a la agroindustria del trigo, a través de la empresa Mosaca, creada para procesar este cereal y fabricar pastas alimenticias. Este mismo año, la organización decide participar en el mercado de helados, a través de productos EFE. En 1988 se realiza la adquisición de Savoy Brands Internacional.

En 1990 sale al mercado nacional la primera producción de vinos, elaborados a partir de uvas frescas nacionales en Bodegas Pomar. En 1993 Empresas Polar entra al negocio de los refrescos, a través de la empresa Golden Cup.

En 1994 se construye el Centro Tecnológico, cuyas sofisticadas instalaciones contienen una moderna planta piloto, un laboratorio para el aseguramiento de la calidad y la metrología y otro que sirve como ventana a la llamada revolución mundial de la biotecnología.

En 1995 como parte del proceso de integración comercial que se consolida entre Colombia y Venezuela, se crea la filial Cervecería Polar Colombia, S.A. En 1996 Empresas Polar da un importante paso en el sector de refrescos, al asociarse con Pepsi Co. para producir y comercializar Pepsi y otras marcas de esa compañía en Venezuela. En 1997 Cervecería Polar entra a Brasil con su nueva marca Boreal y da un paso a la segmentación del mercado venezolano con el lanzamiento de las cervezas Negra y Light. Durante este año, Empresas Polar se une a importantes socios para establecer convenios operativos con PDVSA, en el marco de la Apertura Petrolera.

Sin lugar a dudas, Empresas Polar es uno de los conglomerados industriales más sólidos del sector manufacturero venezolano, dedicado esencialmente a las áreas de bebidas y alimentos. La significación de esta corporación en la economía nacional se sustenta en indicadores contundentes: generando más de 18 mil empleos directos y 150 mil indirectos.

## **CAPÍTULO III.- LA INDUSTRIA CERVECERA.**

En el presente Capítulo se va a presentar toda la información relacionada con los procesos productivos de la Cervecería, tomando en cuenta cada uno de los puntos de descarga de efluentes con su respectivo tratamiento.

### **3.1 ELABORACIÓN DE LA CERVEZA E IDENTIFICACIÓN DE LOS PUNTOS DE DESCARGA DE EFLUENTES.**

De manera general, el proceso de elaboración de cerveza se desarrolla de la siguiente forma: comienza en el área de Elaboración con la recepción de la cebada malteada, la cual es almacenada en silos al igual que las hojuelas de maíz que se utilizan como cereal adjunto en la fabricación de cerveza. Luego la cebada malteada pasa por unos molinos con el objeto de llevarla a un tamaño y a unas condiciones ideales para la maceración; seguidamente todos los cereales (cebada malteada y maíz) son adicionados junto con agua a las pailas de mezcla donde se mezclan para iniciar la elaboración del mosto, que es el punto de partida para la elaboración de la cerveza. Seguidamente la mezcla pasa a las cubas de filtración donde se separa del nepe, el mosto filtrado pasa a las pailas de cocimiento donde es hervido rigurosamente por un tiempo específico, para posteriormente clarificado en los rotapools. A continuación, el mosto es enfriado para agregarle una porción de levadura junto con aire estéril e introducirlo a los tanques cilindro cónicos para su fermentación y posterior maduración. Luego, es necesario filtrar la cerveza para separar la levadura y otras sustancias precipitadas durante el almacenamiento a bajas temperaturas de la maduración. La cerveza filtrada es carbonatada y enviada hacia el área de Envasado, en donde se llevan a cabo los procesos de llenado, envasado, pasteurización y embalado de los productos envasados.

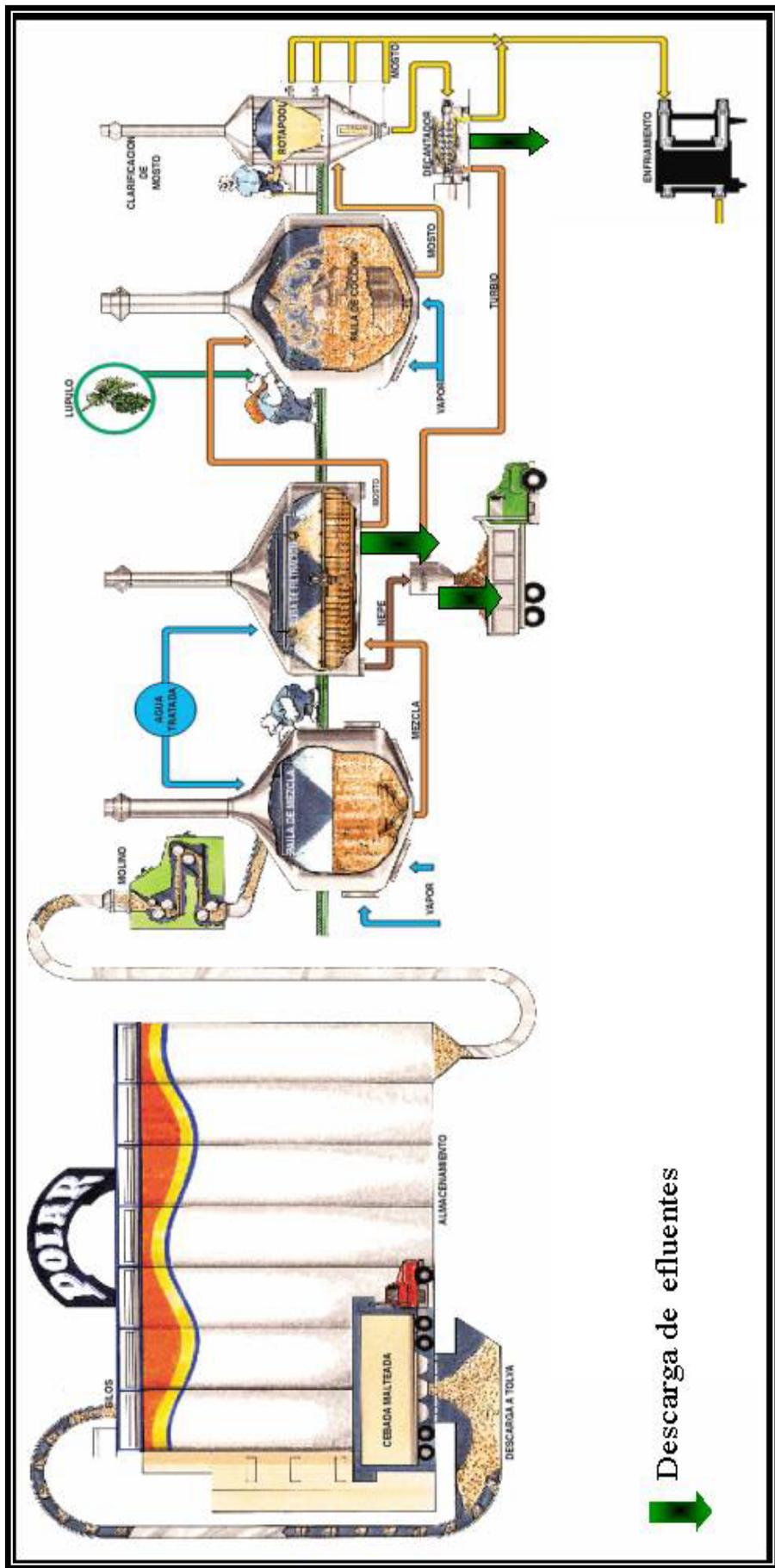
Los vertidos de aguas residuales de la cervecería provienen de los procesos de elaboración y envasado. De los procesos de elaboración proviene la mayor parte de la materia orgánica, formada principalmente por restos de cerveza, levadura y mosto; junto

con las resultantes de la limpieza automática de los equipos e instalaciones. Por la parte de envasado, son originadas aguas residuales con menos contenidos de materia orgánica, un pH alcalino, gran cantidad de sólidos y de productos químicos provenientes de la limpieza de los envases retornables, así como también del mantenimiento rutinario de los equipos.

Es importante destacar que en Cervecería Polar los procesos cerveceros se separan en tres grandes áreas: **Elaboración I**, la cual está conformada por los procesos de tratamiento de la cebada malteada y de las hojuelas maíz para producir el mosto; **Elaboración II**, se refiere a los procesos de tratamiento del mosto a través de la fermentación y maduración; es decir, de la cerveza; por último, el área de **Envasado**, en la que se coloca la cerveza terminada en su presentación final. Estas tres grandes áreas serán explicadas a continuación, enfatizando la presencia de puntos de descarga de aguas residuales.

### **3.1.1 ÁREA DE ELABORACIÓN I.**

El área de Elaboración I (Ver FIGURA N°1) comienza desde la recepción de las materias primas hasta la preparación del mosto. Seguidamente, se presenta una breve descripción de dicho proceso.



Fuente: Cervecería Polar. Gerencia Nacional de Elaboración.

FIGURA N° 1. Área de Elaboración I.

### **3.1.1.1 Materias primas.**

Son los ingredientes necesarios para la elaboración del producto final. En el caso de la cerveza, incluyen la cebada malteada, las hojuelas de maíz, el lúpulo, la levadura y el agua.

#### **3.1.1.1.1 Cebada malteada.**

La cebada malteada es la principal materia prima utilizada en Cervecería Polar, por sus excelentes propiedades aprovechables en el proceso, como por ejemplo: fuente de carbohidratos, proteínas y minerales; elevado contenido enzimático, conversión rápida, buena filtración, sabor característico, etc. Existen dos tipos de cebada malteada: 6-hileras (espigas formadas de 6 en 6 granos) y 2-hileras (espigas formadas de 2 en 2 granos).

El proceso de malteo de la cebada es necesario para provocar la producción de enzimas en el interior de los granos, estimulando la conversión de los carbohidratos y proteínas presentes en la cebada en azúcares fermentables y compuestos nitrogenados solubles. Esta transformación se lleva a cabo parcialmente durante el malteo y se concluye durante la maceración. La cebada malteada, también llamada “malta”, es una materia prima totalmente importada, pues su cultivo requiere de extensiones de terrenos planas en zonas templadas. [BRODERIK]

#### **3.1.1.1.2. Lúpulo.**

El lúpulo es una planta trepadora cuyas flores femeninas forman racimos coniformes, las cuales contienen las sustancias amargas (alfa ácidos) y el aroma agradable (aceites aromáticos), necesarios en la elaboración de la cerveza. Se usan en forma de extracto concentrado, importado y almacenado en barriles de 200 Kg.

El lúpulo tiene también un efecto bacteriostático, que inhibe el crecimiento de la mayor parte de las bacterias que pudieran dañar a la cerveza. Además ayuda a clarificar el mosto, precipitando ciertas proteínas y mejorando de esta forma la capacidad retentiva de la espuma de la cerveza.

El lúpulo debe ser mantenido bajo refrigeración. De la cava sólo se saca un barril hacia la estación de lúpulo para calentar, acondicionar y dosificar su contenido.

#### **3.1.1.1.3. Hojuelas de maíz.**

Cereal procesado, utilizado como adjunto cervecero, por su alto contenido de almidón, el cual viene ya pregelatinizado para poder emplearlo directamente en la elaboración de cerveza.

Las hojuelas de maíz, son usadas para obtener cerveza de menor color, sabor mas suave y con menos cuerpo, dándole mayor estabilidad especialmente en la cerveza envasada. Al igual que la cebada malteada, las muestras de hojuelas a analizar deben ser representativas de los lotes recibidos, libres de piedras y sin olores rancios o extraños.

#### **3.1.1.1.4. Levadura.**

La levadura es un microorganismo unicelular, catalogado dentro del grupo de los hongos. Su forma es ovalada, uniforme y su aspecto es el de una masa líquida de color marfil. Se reproduce en forma de retoños, cuyo ciclo de reproducción bajo condiciones óptimas toma 115 minutos, pero puede tardar de 2 a 6 horas, dependiendo de la temperatura, los nutrientes y el oxígeno presente.

El cultivo y la propagación de la levadura se lleva a cabo en los laboratorios de la cervecería, lo cual garantiza una calidad uniforme y continua de la levadura y por ende de la cerveza. Durante la fermentación, la levadura convierte los azúcares producidos en

la maceración, en alcohol etílico y gas carbónico. El buen cuidado y manejo de la levadura es esencial para la alta y uniforme calidad de la cerveza.

#### **3.1.1.1.5. Agua.**

El agua utilizada en la elaboración de cerveza y malta es uno de los factores más importantes en la calidad de los mismos. Es importante que su composición permanezca relativamente constante y que cumpla con los límites físico-químicos y sanitarios establecidos para las aguas potables. También debe cumplir con ciertos requerimientos específicos para asegurar el debido pH de la maceración, la debida extracción del lúpulo, la buena coagulación en la paila de cocción, y el desarrollo del color y sabor dentro de la cerveza.

Las aguas municipales y de pozos profundos se tratan mediante sistemas de filtración por arena y carbón activado. Adicionalmente, las sales indeseables se remueven a través de intercambiadores iónicos.

#### **3.1.1.2. Proceso de recepción, extracción y almacenamiento de materias primas.**

El proceso de recepción de malta se inicia en el momento de llegada de las gandolas con el cargamento. La malta se descarga en la tolva de recepción; por medio de transportadores mecánicos, horizontales y elevadores de cangilones, la malta sube hasta los silos para iniciar un proceso de pre-limpieza. Este proceso comienza en el tambor de imán, éste se encarga de extraer las partículas metálicas paramagnéticas que pueda traer. Luego pasa a la limpiadora de recepción que contiene un cedazo que elimina partículas extrañas que contenga la malta como piedras, otros granos, u objetos extraños en general, etc.

Después del proceso de pre-limpieza, se conduce la malta hasta la balanza de recepción. De allí, se transfiere la malta ya pesada al segundo sistema de cangilones que la transporta a los silos donde será almacenada.

De igual manera, los adjuntos de maíz, se descargan de las gandolas en otra tolva de recepción. De allí, el material es transportado por sistemas neumáticos hacia los silos donde es almacenado separadamente.

En cuanto a su almacenamiento, es un proceso simple, ya que se recibe el cargamento limpio y no requiere de un sistema de limpieza como la malta. Las hojuelas se extraen de los silos, se pesan en una balanza electrónica, para luego ser transportadas mediante un sistema neumático a la tolva de hojuelas de cocimiento sobre la paila de premezcla.

#### **3.1.1.2.1. Sistema de extracción y limpieza.**

La acción de limpieza se inicia con el separador, el cual aspira el polvo de la malta y conduce el material a través de una esclusa a la pulidora o cernidora. De allí la malta pasa a la dechinadora, que por diferencia de peso específico, vibraciones e inclinación, extrae las piedras que contenga. Esta separación es muy importante porque de no hacerse en forma adecuada, las piedras pueden deteriorar los rodillos del molino. De la dechinadora pasa a la balanza donde se pesa la malta que se va a moler. Después se conduce a los molinos para la molienda respectiva y por un sistema neumático es transportada a la tolva de malta molida.

#### **3.1.1.3. Molienda.**

La malta pasa por el primer juego de rodillos, en donde el grano es triturado sin que se rompa la cáscara. De allí cae al primer juego de cedazos. Por el movimiento vibratorio de los cedazos y su inclinación, la malta parcialmente molida se traslada hasta

un segundo par de rodillos, que una vez más tritura el endospermo del grano en partículas aún más pequeñas. La harina que se desprende a lo largo de este proceso pasa a través del cedazo y cae a la tolva. Las cáscaras son retenidas en el segundo juego de cedazos para ser enviadas a la tolva. Los restos de granos continúan hacia el tercer juego de rodillos donde sufren una tercera trituración. Después de éste último rodillo, la sémola y la harina caen por gravedad a la tolva de material molido.

La finalidad es obtener una molienda adecuada de la malta, triturando el grano a fin de que haya una buena proporción de sémola que permita la penetración del agua y en consecuencia una buena actividad enzimática. Durante este proceso de trituración, se pretende que la concha permanezca lo más entera posible, ya que ella servirá como medio filtrante en el proceso de filtración del mosto.

#### **3.1.1.4. Mezcla y maceración.**

Para iniciar el cocimiento de la cerveza se mezcla la malta molida con las hojuelas de maíz en una proporción preestablecida, más un volumen de agua, dentro de la paila de mezcla (Ver FIGURA N° 1). El proceso de mezclado se realiza a una temperatura determinada. El siguiente paso del cocimiento, se lleva a cabo en la paila de maceración, donde se va ha ir aumentando la temperatura en un grado por minuto hasta llegar a 65 °C. A 65 °C se define el grado de fermentación final. Luego se sube nuevamente la temperatura hasta 77 °C. A continuación, bombea hacia la cuba de filtración.

#### **3.1.1.5. Filtración del mosto.**

Durante el proceso de filtración se separa el líquido (mosto) del material sólido (afrecho o nepe) de la mezcla proveniente de la maceración. El medio filtrante por excelencia es el mismo nepe o afrecho, constituido por las conchas o cáscaras del grano de malta.

En el proceso de filtración primero se llena el falso fondo de la cuba con agua caliente a 75 °C, a fin de desplazar el aire del falso fondo y de las tuberías. Se bombea la mezcla a la cuba de filtración y se deja en reposo la masa filtrante para asentar el nepe, haciendo girar las cuchillas a velocidad lenta para distribuir de manera uniforme el nepe dentro de la cuba.

Se comienza a filtrar con las paletas removedoras de la superficie del nepe en movimiento, sacando 280 hl de mosto equivalente al primer mosto y se conduce el mismo al tanque de espera. En dicho tanque se almacena el mosto proveniente de la filtración mientras la paila de cocción está ocupada con el cocimiento anterior. Se riega la mezcla con agua caliente a 75 °C. Se filtran 260 hl más para terminar con el segundo mosto, y luego ser enviando junto con el primer mosto hacia la paila de hervir (Ver FIGURA N° 1). Se escurre el nepe por 5 minutos y luego se le conduce al sistema de secado de afrecho o nepe. En esos 5 minutos de escurrimiento, se puede decir que se encuentra el primer punto de descarga de agua residual hacia la cloaca.

El afrecho o nepe debe pasar por un proceso de secado para poder ser retirado de la planta como un desecho sólido. Esto se lleva a cabo en una secadora, donde es retirado su exceso de humedad, para su posterior descarga hacia las gandolas, las cuales lo transportarán a las industria de alimentos para animales, en donde será utilizado como materia prima. La fracción líquida que se separa en el secado es lo que se conoce como decantado de jugo de nepe.

#### **3.1.1.6. Cocción.**

El mosto obtenido es transferido a una paila de cocción (Ver FIGURA N° 1) donde es hervido con una cantidad predeterminada de lúpulo, durante hora y media aproximadamente. La cocción del mosto tiene la siguiente finalidad:

- ④ Extraer las sustancias aromáticas y amargas típicas de lúpulo.
- ④ Inactivar las enzimas de la malta una vez cumplidas sus funciones.
- ④ Evaporar parte del agua para llevar el mosto a la concentración requerida.
- ④ Esterilizar el mosto.
- ④ Precipitar las proteínas de elevado peso molecular (*trub*) para evitar enturbiamientos futuros en la cerveza terminada.

Al finalizar el proceso de cocción, el mosto se bombea hacia un separador de sólidos de tipo centrífugo, para sedimentar las partículas sólidas en el fondo del tanque, principalmente proteínas de alto peso molecular. Estos sólidos sedimentados conforman lo que se conoce como *Trub*. Seguidamente, el mosto libre de sedimentos es vaciado y se procede a enfriar el mosto a una temperatura entre 10 y 15 °C por medio de enfriadores especiales. El mosto enfriado se enriquece con aire estéril para ofrecer el oxígeno necesario en el proceso de reproducción de la levadura, que es agregada en la siguiente etapa.

Por otra parte, el *trub* se bombea hacia un decantador en donde se le extrae el mosto que contenga, incorporándolo al sistema de enfriamiento, y el resto de *trub* se envía al sistema de procesamiento de nepe.

En algunas ocasiones se realizan descargas de *trub* hacia la cloaca, aunque no es una actividad de rutina, pero debe ser considerada como un efluente del proceso. Esto se realiza cuando hay cambios de productos (*pilsen*, *light*, *ice*, *maltín*) en la producción, con la finalidad de evitar efectos negativos en la calidad del mosto.

Otra actividad del área de Elaboración I que debe ser tomada en cuenta como un punto de descarga de residuos al sistema de cloaca es la purga de los tanques de almacenamiento de levadura que va a ser prensada, y que ya haya cumplido con su ciclo de fermentación. Luego de ser almacenada, en estos tanques de lepre, la levadura será comprimida en un filtro- prensa para retirarle toda la cerveza que contenga. Esta purga de los tanques de lepre es realizada con cierta frecuencia justo cuando los mismos están siendo vaciados.

Por último, dentro del área de Elaboración I, se debe considerar como una fuente importante de aporte a las aguas residuales a todas las rutinas de limpieza de los equipos, a través del sistema de limpieza en sitio (CIP'S - Cleaning In Place), así como también del área en general, las cuales involucran el uso de productos químicos que pueden contener altas concentraciones de compuestos contaminantes.

### **3.1.2. ÁREA DE ELABORACIÓN II.**

Finalizado los procesos de cocimiento y enfriamiento del mosto, este es conducido al área de Elaboración II de la cervecería. En esta área se realizan tres procesos fundamentales en la cerveza, el primer proceso es la fermentación, luego la maduración y por último la filtración de la cerveza. (Ver Figura N° 2).

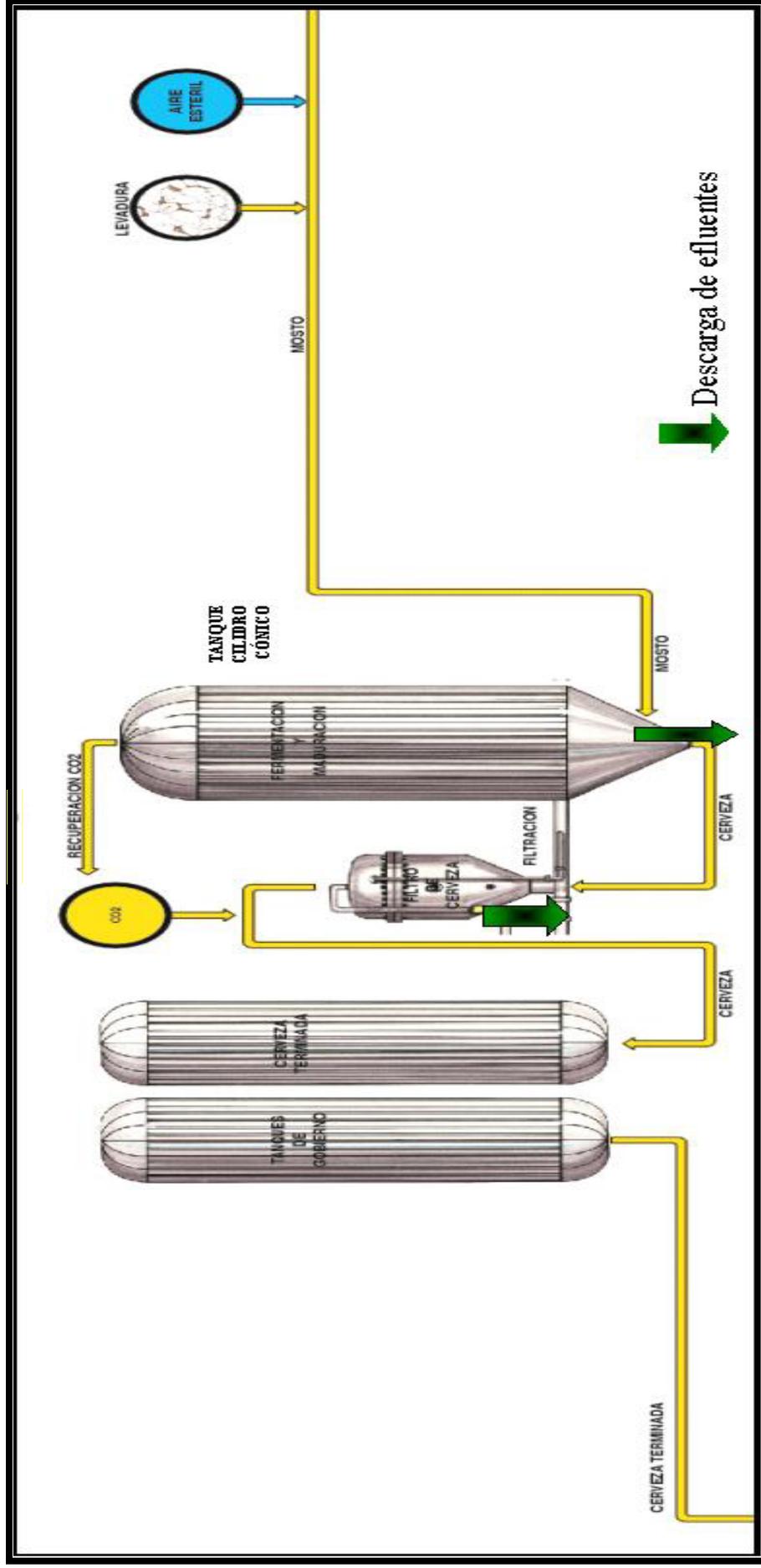


FIGURA N° 2. Área de Elaboración II.

Fuente: Cervecería Polar. Gerencia Nacional de Elaboración.

### **3.1.2.1. Fermentación y Maduración.**

La fermentación se produce a partir de la dosificación de la levadura en los tanques cilindro cónicos (TCC) y en las cubas de fermentación, este proceso posee una duración normal de 7 días. Cada TCC tiene una capacidad de hasta 750.000 litros, a los cuales se les realiza una serie de purgas cortas, como una actividad de rutina, en las que se descargan todos los sólidos que se sedimentan las primeras 6 horas de llenado del TCC, siendo enviado todo este residuo al sistema de recolección de efluentes.

Durante la fermentación, cuya duración normal es de 7 días, la levadura transforma los azúcares del mosto en alcohol etílico, gas carbónico y un gran número de compuestos aromáticos adicionales, proporcionándole el carácter típico a la cerveza.

Una vez concluida la fermentación, se inicia el proceso de maduración y ya no se habla de mosto, sino de “cerveza joven o verde”. El proceso de maduración es una sedimentación en frío con la cual se logra una clarificación natural de la cerveza, sedimentación de las resinas de lúpulo, células de levadura y proteína, se enriquece con gas carbónico. Esta fase es muy importante porque va a definir que la estabilidad de la cerveza en el mercado sea mas prolongada y se realiza a temperaturas entre 0 °C y -1 °C, durante dos semanas aproximadamente.

El sistema antes mencionado posee un tanque de almacenamiento para toda la cerveza que pueda ser recuperada. Esto es debido a que cada vez que se realiza el vaciado de los tanques y de las tuberías del sistema se recolecta todo el remanente para su reutilización. En este tanque de almacenamiento se produce una precipitación de todos los sólidos que pueda contener esa cerveza recuperada, especialmente levadura. Por esta razón, se realiza como actividad de rutina una serie de purgas cortas, con la finalidad de disminuir la gran cantidad de sólidos contenidos, facilitando la posterior filtración de esta cerveza. Estas purgas que se realizan al tanque de almacenamiento de cerveza recuperada son dirigidas directamente al sistema de recolección de efluentes.

### **3.1.2.2. Filtración.**

A pesar que durante el proceso de maduración se ha producido una clarificación natural, para el consumidor exigente la cerveza todavía no está lo suficientemente brillante. En los filtros se clarifica la cerveza utilizando de tierra infusoria como medio filtrante logrando retirar las últimas células de levadura en suspensión así como cualquier partícula mínima de proteínas precipitadas, dando a la cerveza su brillantez y estabilidad físico-química. Como parte de la rutina del proceso de filtración de la cerveza se realiza la limpieza de los filtros, de la cual se descargan los residuos al sistema de recuperación de tierra infusoria.

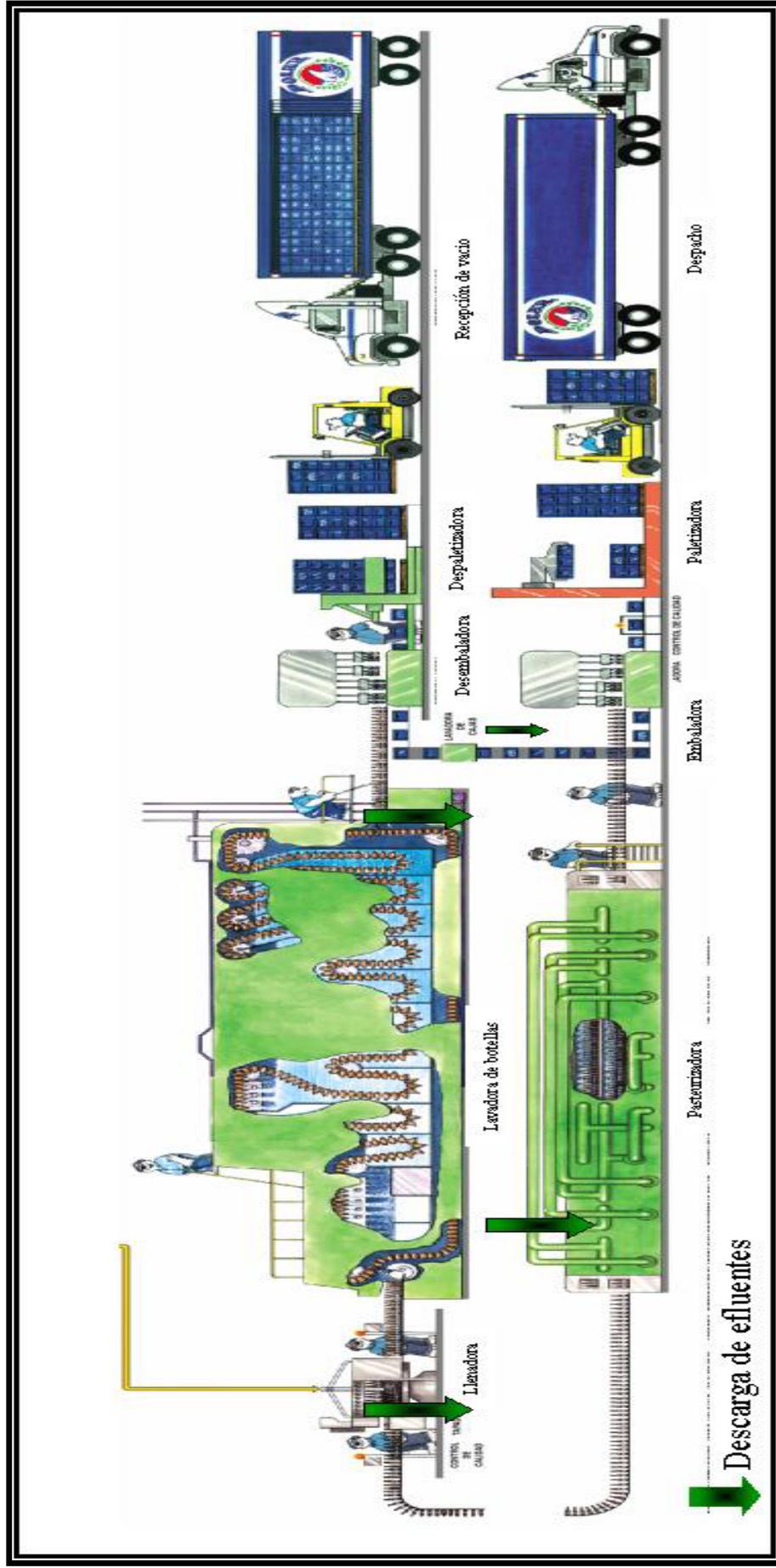
La cerveza proveniente de la maduración es concentrada y debe ser corregida con agua grado plato para bajar su extracto original a las normas establecidas. Luego se dosifica el volumen necesario de gas carbónico, producido y recuperado durante la fermentación que le da frescura a la cerveza, la hace apetecible y promueve la formación de espuma.

Finalmente, la cerveza ya filtrada es almacenada en tanques para ser analizada antes de ser envasada. Estos tanques se denominan “Tanques de Gobierno”, porque el volumen final de cerveza es controlado por el Ministerio de Hacienda a través de un medidor.

Cabe destacar, que uno de los puntos de descarga de aguas residuales más importante del área de Elaboración II es la limpieza y mantenimiento de todo el sistema, ya que estas rutinas son realizadas empleando una serie de productos químicos a través del sistema de limpieza en sitio (CIP'S - Cleaning In Place).

### **3.1.3. ÁREA DE ENVASADO.**

El envasado de los diferentes tipos de botellas, latas y barriles, es un proceso sumamente tecnificado en Cervecería Polar y requiere de un personal altamente calificado para garantizar la óptima operación de las complejas maquinarias de la sala de llenado. La serie de equipos por donde pasan los diferentes envases se denominan “tren de envasado” (Ver FIGURA N° 3).



Fuente: Cervecería Polar. Gerencia Nacional de Elaboración. **FIGURA N° 3. Área de Envasado.**

### **3.1.3.1. La Desembaladora.**

Es una máquina diseñada para tomar por succión las botellas sucias, provenientes de cajas devueltas por el cliente; ésta coloca los envases en sistemas transportadores.

### **3.1.3.2. Lavadora de botellas.**

La lavadora de botellas es el equipo en el cual los envases se prelaván con agua y se lavan con soluciones de soda cáustica a temperaturas de hasta 80 °C, y luego se enjuagan con agua suavizada, previamente tratada. Estas botellas abandonan la lavadora perfectamente limpias y microbiológicamente aptas para ser llenadas.

El agua utilizada para el prelavado arrastra todo el sucio contenido dentro y fuera de las botellas retornables (barro, pitillos, restos de cerveza, etc), siendo descargada directamente al sistema de recolección de efluentes.

### **3.1.3.3. Sistema electrónico de inspección de envases vacíos.**

Consta de un equipo capaz de detectar y rechazar cualquier anomalía dentro o fuera de las botellas, antes del llenado.

### **3.1.3.4. Llenadora de botellas.**

Esta compuesta por un equipo giratorio, que mediante bombas de vacío, desaloja el oxígeno de los envases, el cual es perjudicial para la estabilidad del sabor de la cerveza. Seguidamente, bajo contra presión de gas carbónico, libre de oxígeno y altamente compatible con la cerveza, se llenan los envases hasta el nivel adecuado, sin provocar turbulencias.

El sistema de las bombas de vacío opera con agua, la cual es descargada constantemente a la cloaca, representando otro punto de contribución a los efluentes de esta área.

#### **3.1.3.5. Tapadora de botellas.**

Es un equipo integrado a la llenadora en el cual los envases son cerrados herméticamente a velocidades que oscilan entre 1000 y 2000 unidades por minuto.

#### **3.1.3.6. Sistema de inspección del nivel de llenado.**

Es un equipo con una elevada precisión que rechaza cualquier envase que no cumpla con los niveles de llenado exigidos por el consumidor.

#### **3.1.3.7. Pasteurización.**

Antes de abandonar el tren de llenado, los envases son sometidos a un proceso de pasteurización para proporcionarle al cliente un producto microbiológicamente impecable. Estas máquinas están hechas en forma de túnel a través del cual tienen que pasar las botellas o latas. Allí son calentadas, lentamente, por medio de chorros de agua, hasta alcanzar la temperatura de 60 °C dentro del envase. Luego éstas son enfriadas parcialmente para salir de la pasteurizadora en óptimas condiciones y ser distribuidas a todas las regiones del país o del exterior.

El agua utilizada en el proceso de pasteurización es vertida al sistema de cloacas constantemente en una pequeña proporción por las purgas, las cuales contienen agua y cerveza proveniente de las botellas y latas que se rompen en el transcurso del mismo. Por otra parte, la pasteurización genera efluentes adicionales cuando a los equipos se les realizan operaciones de rutina de limpieza.

### **3.1.3.8. Empacado.**

Es la última etapa del proceso, realizado por maquinarias automatizadas que permiten colocar los envases en cajas o bandejas, para facilitar el paletizado, almacenamiento y distribución.

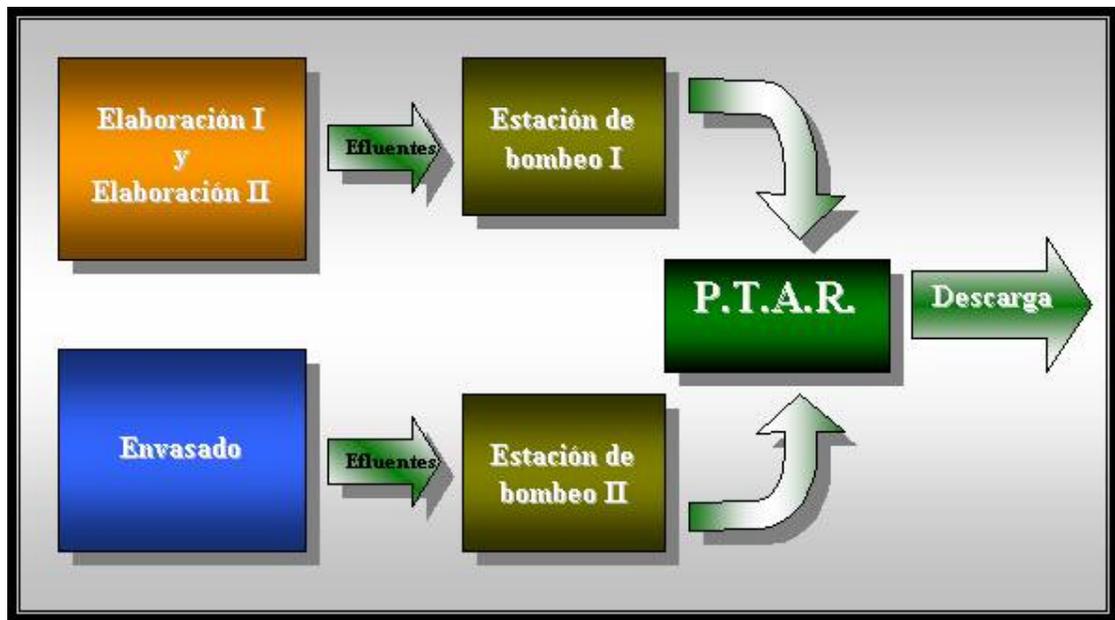
En el área de envasado, de igual forma que en las áreas de Elaboración I y II, se realizan rutinas de limpieza, las cuales generan grandes cantidades de aguas residuales.

Otro punto de aporte significativo al caudal residual del área de envasado es la llamada “merma de productos”, es decir, la pérdida de producto terminado en las operaciones de llenado.

### **3.1.4. BOMBEO DE LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.**

De los procesos antes descritos de elaboración y envasado de la cerveza se generan residuos tanto sólidos como líquidos, los cuales no están aptos para ser descargados al medio ambiente sin un tratamiento previo.

Luego de ser descargados todos los efluentes de las diferentes áreas mencionadas, estos son recolectados y almacenados por un período corto de tiempo en dos tanques subterráneos llamados “estaciones” o “fosas” de bombeo. Posteriormente, el agua residual almacenada en las estaciones de bombeo es enviada a la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales para realizar el tratamiento necesario para su descarga al medio ambiente (Ver FIGURA N° 4).



**FIGURA N° 4.** Efluentes de las áreas de la cervecería hacia la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

### 3.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN LA CERVECERÍA.

El tratamiento que se le realiza a los efluentes líquidos en la Planta Los Cortijos de Cervecería Polar es del tipo anaeróbico, y será explicado a continuación.

#### 3.2.1. TRATAMIENTO ANAERÓBICO DE AGUAS RESIDUALES.

El tratamiento anaeróbico se refiere a la remoción de materia orgánica del agua residual sin la inyección de aire. La digestión anaeróbica es uno de los procesos más antiguos empleados en la estabilización de las aguas residuales. Sus principales aplicaciones son, la estabilización de los lodos concentrados producidos en el tratamiento del agua residual y de determinados residuos industriales. [METCALF, 1995]

El metabolismo de las bacterias anaeróbicas es muy lento, lo que se traduce en una baja tasa de crecimiento celular. Ello implica que sólo una pequeña fracción del residuo orgánico biodegradable es transformado en nuevas células, la mayor parte es convertida en metano, un gas combustible, lo que lo convierte en un producto final útil. Esto significa que se tiene una acumulación menor de lodo producido por el proceso de digestión anaeróbica. [METCALF, 1995]

En un proceso de digestión anaeróbica, la conversión biológica de la materia orgánica hasta productos finales inofensivos, requiere de un gran número de bacterias que en la mayoría de los ecosistemas anaeróbicos coexisten como poblaciones mixtas. En general se distinguen tres grupos, cada uno cumple un papel específico en la degradación anaeróbica. Como se puede observar en la FIGURA N° 5 el proceso de digestión puede dividirse en cuatro etapas distintas, que se encuentran íntimamente relacionadas.

La bacteria fermentadora realiza las dos primeras etapas (hidrólisis y acidogénesis). Ellas hidrolizan (a través de un ataque enzimático convierten los compuestos de alto peso molecular en compuestos de menor peso molecular) los compuestos solubles e insolubles como las grasas, los carbohidratos y las proteínas, convirtiéndolas en partículas de menor tamaño capaces de atravesar la pared celular de los organismos y ser metabolizados. Dentro de las células ocurre un proceso de óxido-reducción que da como resultado la formación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y ácidos grasos volátiles (AGV). Debido a la formación de AGV, la bacteria fermentadora usualmente recibe el nombre de acidogénica.

Un segundo grupo de bacterias, las acetogénicas, sintetizan los productos de la acidogénesis, obteniendo principalmente acetato y en menor proporción dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). El tercer grupo está formado por las bacterias metanogénicas, estas transforman el acetato y el hidrógeno en metano utilizando para ello el  $\text{CO}_2$ . [VEREIJKEN,1993]

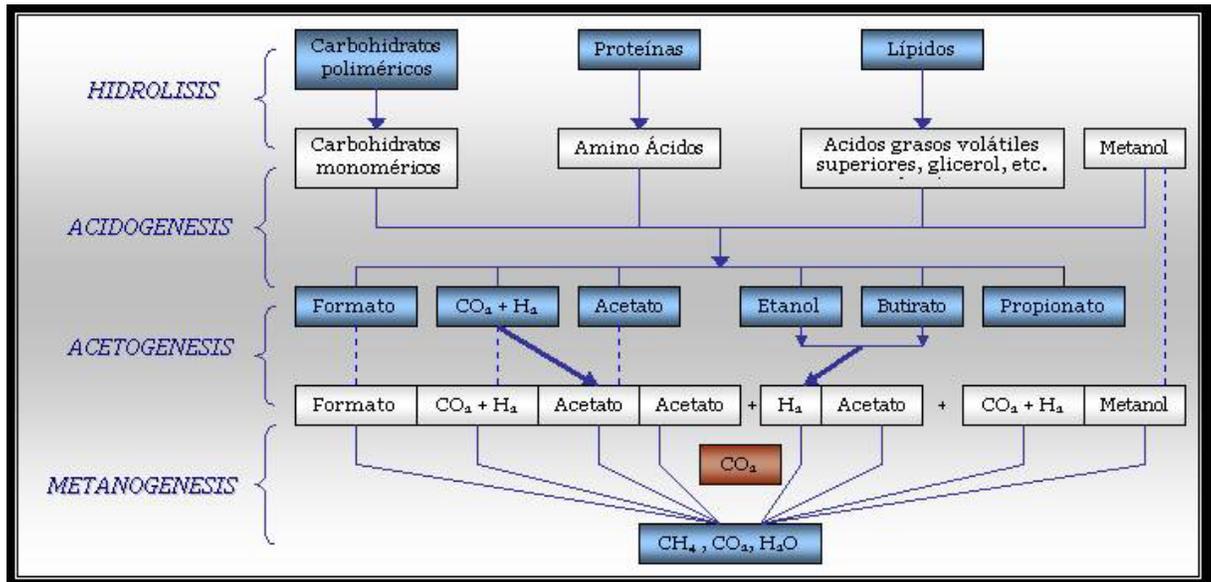


FIGURA N° 5. Etapas de la Digestión Anaeróbica.

Únicamente las bacterias acetogénicas y metanogénicas son estrictamente anaeróbicas, las hidrolíticas y acidogénicas se componen de bacterias facultativas. Entre las bacterias no metanogénicas que se han podido aislar en los digestores se encuentran *Clostridium spp*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp*, *Desulphovibrio spp*, *Corynebacterium spp*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphilococcus*, y *Escherchia coli*. Otros grupos fisiológicos presentes incluyen los que producen enzimas proteolíticas, lipolíticas, ureolíticas o celulíticas. Filogenéticamente estos organismos pertenecen a un grupo llamado *Archaeobacteria*. Los principales géneros de microorganismos metanogénicos que se han identificado incluyen los bastoncillos (*Methanobacterium*, *Methanobacillus*) y las esferas (*Methanococcus*, *Methanosarcina*). [METCALF, 1995]

### 3.2.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

En la Planta Los Cortijos de Cervecería Polar, el primer tratamiento que reciben las aguas residuales al llegar a la P.T.A.R. es el paso por un cedazo fino (Ver FIGURA N° 6), un filtro rotatorio donde se separan los sólidos de tamaño grande (mayores de 0.5 mm) del agua residual enviándolos a una tolva para luego ser descargados a un camión, con el fin de evitar obstrucciones en los equipos y otros problemas aguas arriba de la planta.

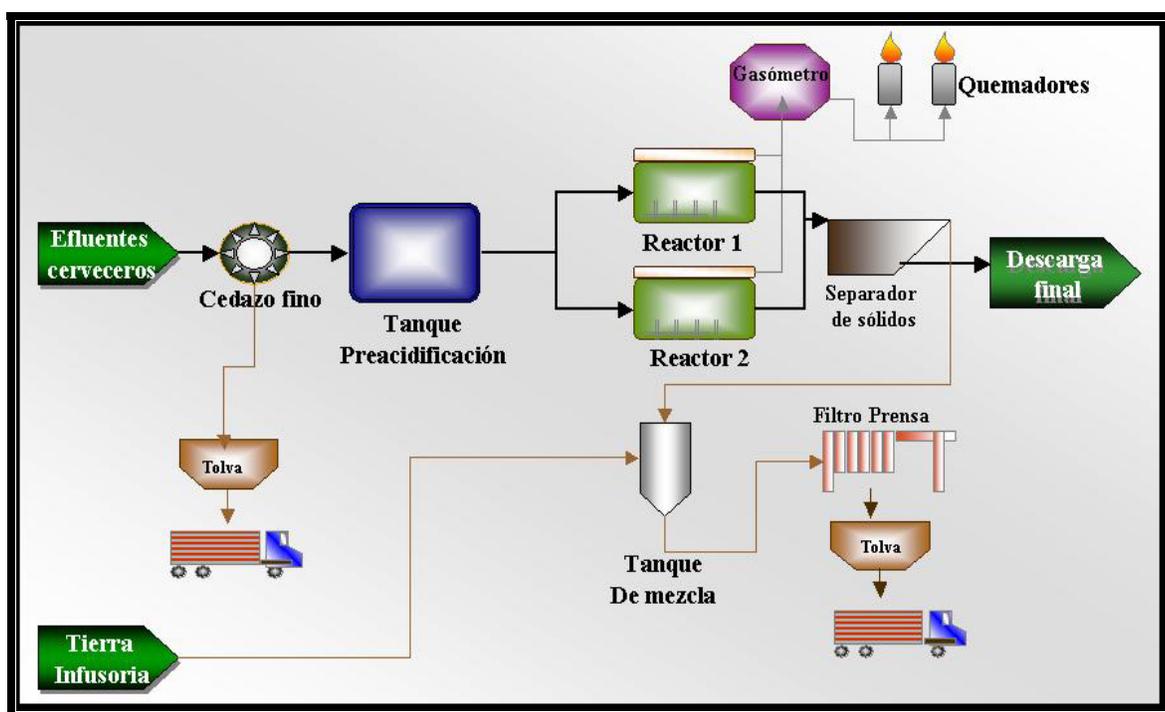


FIGURA N° 6. Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

El agua ya filtrada, es enviada al tanque de preacidificación, donde se ajustan las condiciones para poder llevar a cabo el tratamiento biológico de manera efectiva. Dentro de estos ajustes se encuentra la corrección del pH, el cual se debe encontrar dentro del rango óptimo de operación de la biomasa (5,6 hasta 6,4). En caso de presentar valores por debajo de este rango se debe modificar añadiendo soda cáustica al tanque para aumentar su valor, y si el valor de pH se encuentra por encima del rango se debe burbujear dióxido de carbono para disminuirlo. Además, se controla la temperatura

de manera que esta se encuentre dentro del rango óptimo de operación de la biomasa que se encarga de realizar la digestión anaeróbica.

En el tanque de preacidificación ocurren las dos primeras etapas de la digestión anaeróbica; la hidrólisis y la acidogénesis; en donde parte de la materia orgánica es transformada en otro tipo de materia orgánica, más fácil de degradar por las bacterias anaeróbicas presentes en los reactores; cumpliendo así, un efecto de buffer orgánico.

Una vez que se han obtenido las condiciones óptimas en el tanque de preacidificación se bombea el agua hacia los reactores. En los reactores se realizan las últimas etapas de la digestión anaerobia: acetogénesis y metanogénesis. En estas etapas es en donde la materia orgánica es convertida en lo que se conoce como biogás, conformado principalmente por Metano ( $\text{CH}_4$  del 80 al 85%), Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$  del 15 al 20%) y Sulfuro de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$  0.2%).

El agua que sale de los reactores es enviada a un sistema de separación de sólidos basado en la Flotación con aire por cavitación, este sistema funciona con la ayuda de dosificación de dos productos químicos: un coagulante (Cloruro Férrico) y un floculante (Polímero), para lograr separar por flotación los flóculos conformados por compuestos inorgánicos, principalmente el Fósforo, el Sulfuro y otros Sólidos Suspendidos Totales en menor grado, además es capaz de reducir los niveles de DQO y DBO en el agua residual. Estos elementos son retirados del agua en forma de un lodo impermeable, el cual deberá pasar por un proceso de deshidratación a través de un Filtro prensa y manejado como desecho sólido. Finalmente, el efluente tratado está en condiciones para ser descargado hacia las afueras de la Planta.

## CAPÍTULO IV.- EL FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES.

### 4.1. IMPACTO AMBIENTAL DEL FÓSFORO CONTENIDO EN LOS EFLUENTES LÍQUIDOS.

Hoy en día existe una preocupación con respecto a la conservación del medio ambiente y de sus recursos naturales. Producto de esta preocupación, en la mayoría de los países se han fijado normativas estrictas para el control de las descargas industriales. Estas normativas para los efluentes líquidos varía dependiendo del cuerpo receptor. En Venezuela existe el *Decreto 883- 18 de diciembre de 1995*: “Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos”, en donde se especifica todos los límites permisibles para la descarga de los efluentes líquidos, entre los cuales se encuentran el valor máximo de descarga del Fósforo Total el cual es de 10 mg P / L para vertidos a sistemas cloacales, como lo es el caso de Cervecería Polar Planta Los Cortijos, la cual luego del paso del efluente por la PTAR descarga al río Guaire.

El impacto ambiental específico que genera la descarga excesiva de nutrientes (fósforo y nitrógeno) frecuentemente es bastante fuerte, ya que el fósforo es un factor inhibidor de la actividad de intercambio de sustancias en las plantas acuáticas. Dado que ya hay un exceso de compuestos de carbono y nitrógeno, el fósforo determina el equilibrio de crecimiento en el agua.

Cuando se ofrece fósforo en exceso, hay una reproducción explosiva de algas, con producción de oxígeno, que se libera o se elimina en forma de gas. Cuando las algas mueren y son descompuestas por las bacterias aeróbicas (destructoras), se requiere oxígeno, y se llega a una falta aguda de éste, cuya consecuencia es la mortalidad de los peces. Aparte, en el proceso de descomposición se producen sustancias tóxicas (gases de descomposición como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Esto todavía se ve reforzado por el calentamiento de las aguas (a temperaturas más altas hay menos oxígeno disuelto en el agua) producido por las descargas de agua de refrigeración y las temperaturas veraniegas, hasta llegar a la desaparición total de oxígeno. Todo este proceso se conoce

con el nombre de eutroficación. El proceso de eutroficación se muestra en la Figura N°7. [STAERKER, 2000]

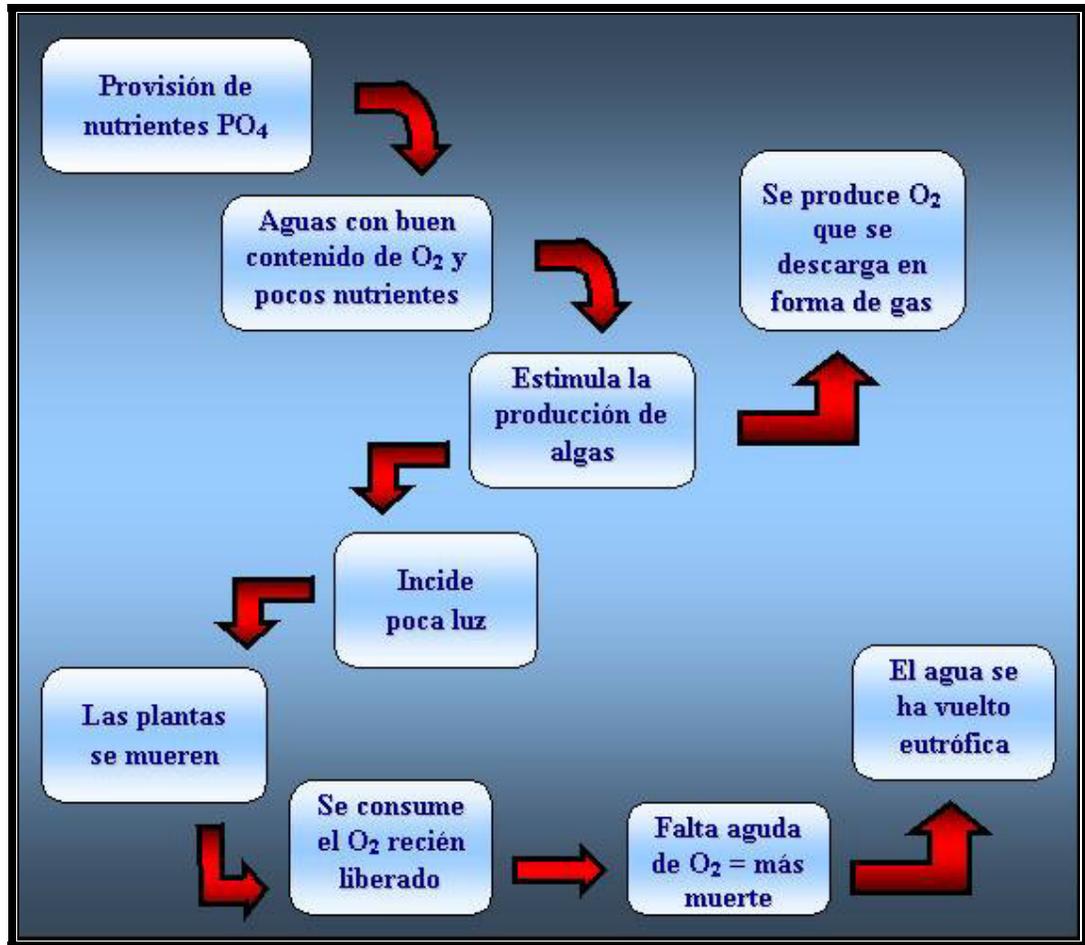


FIGURA N° 7. Mecanismo de Eutroficación.

#### 4.2 TRATAMIENTOS AVANZADOS PARA LA REMOCIÓN DEL FÓSFORO.

El tratamiento avanzado del agua residual se define como el tratamiento adicional necesario para la eliminación de los sólidos suspendidos y de las sustancias disueltas que permanecen en el agua residual después del tratamiento secundario convencional. Estas sustancias pueden ser materia orgánica o sólidos en suspensión, y su naturaleza puede variar desde iones inorgánicos relativamente simples, como el

calcio, el potasio, el sulfato, el nitrato y el fosfato, hasta un número cada vez mayor de compuestos orgánicos sintéticos muy complejos. [METCALF, 1995]

Los principales nutrientes de importancia en el vertido de aguas residuales tratadas son el nitrógeno y el fósforo, por lo tanto a la hora de adoptar una estrategia de control de los mismos, es primordial conocer las características del agua residual bruta, el tipo de instalación de tratamiento del agua residual, y el nivel de control de los nutrientes necesarios. La eliminación del fósforo se puede llevar a cabo mediante métodos químicos, biológicos y físicos. Los métodos químicos y biológicos serán explicados brevemente más adelante, en cuanto a los físicos, existen procesos como la ultrafiltración o la ósmosis inversa, que son efectivos para la eliminación del fósforo, pero se emplean comúnmente para la reducción del contenido total de sólidos inorgánicos disueltos. [METCALF, 1995]

#### **4.2.1. ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DEL FÓSFORO.**

El factor crítico en la eliminación biológica del fósforo es la exposición de los organismos a secuencias alternadas de condiciones aerobias y anaerobias: se puede decir que el porcentaje de fósforo eliminado durante el tratamiento por la purga de lodos oscila, en promedio, entre 10 y 30% de la cantidad total inicial.

El lodo que contiene el exceso de fósforo se purga o se conduce a un proceso lateral complementario donde procede a la eliminación del fósforo. La exposición a condiciones aerobias y anaerobias se puede conseguir en el proceso de tratamiento biológico principal, o en la línea de recirculación de lodo. [METCALF, 1995]

#### 4.2.2. ELIMINACIÓN QUÍMICA DEL FÓSFORO.

La adición de determinados productos químicos al agua residual, y su combinación con el fosfato presente, da lugar a la formación de sales insolubles o de baja solubilidad. Este proceso elimina principalmente los ortofosfatos, ya que los polifosfatos son más difíciles de separar.

Los principales productos químicos empleados con esta finalidad son la cal, sulfato de aluminio y sales de hierro. Los polímeros han sido empleados con éxito, conjuntamente con la alúmina o cal, como agentes ayudantes de la floculación. [METCALF, 1995]

##### Ⓢ Adición de Cal.

Al mezclar la cal con el agua residual, los iones de calcio y los de ortofosfato forman hidroxiapatito ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), y como la cal es una sal de calcio, el proceso no introduce sólidos adicionales indeseables en las aguas residuales. [WINKLER, 1994]

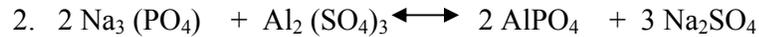
Si los fosfatos que contiene el efluente son, por ejemplo, de calcio o de sodio la reacción con la cal sería:

1.  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
2.  $2 \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaOH}$

##### Ⓢ Adición de Sulfato de Aluminio.

Para introducir iones de aluminio al agua residual se debe agregar alumbre, sulfato de aluminio hidratado, para precipitarse el ortofosfato como fosfato de aluminio. Este proceso causa un descenso del pH y la introducción de iones de sulfato adicionales en el agua. El aluminato de Sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) es una fuente alternativa de aluminio. Dicho aluminato precipita como fosfato de aluminio, aumenta el pH e introduce iones de sodio adicionales. [WINKLER, 1994]

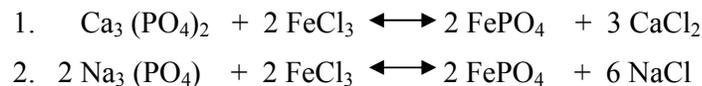
1.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2 \text{AlPO}_4 + 3 \text{CaSO}_4$



☉ Adición de Cloruro Férrico.

El cloruro férrico y los sulfatos ferroso y férrico son las sales de hierro utilizadas en la precipitación del fósforo, lo que causa la introducción del anión apropiado y el descenso del pH. [WINKLER, 1994]

Si los fosfatos que contiene el efluente son, por ejemplo, de calcio o de sodio la reacción con la cal sería:



Existen ciertos factores que hay que tener en cuenta en la elección de un producto químico para la eliminación del fósforo por precipitación, y son los siguientes:

- ☉ Nivel aproximado de fósforo en el afluente.
- ☉ Sólidos suspendidos en el agua residual.
- ☉ Alcalinidad.
- ☉ Costo de los reactivos (incluidos el transporte).
- ☉ Seguridad del suministro de productos químicos.
- ☉ Instalaciones para el tratamiento de lodos.
- ☉ Métodos de evacuación final.
- ☉ Compatibilidad con otros procesos de tratamiento de la planta.

## **CAPÍTULO V.- MUESTREO Y ANÁLISIS EN AGUAS RESIDUALES.**

### **5.1. TOMA DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS.**

El objetivo de la toma de muestras es la obtención de una porción de material cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio sin que por ello deje de representar con exactitud al material de donde procede. Este objetivo implica que la proporción o concentración relativa de todos los componentes serán las mismas en las muestras que en el material de donde proceden, y que dichas muestras serán manejadas de tal forma que no se produzcan alteraciones significativas en su composición antes de que se hagan los análisis correspondientes.

La persona que toma una muestra y la traslada al laboratorio para realizar unas determinaciones específicas es responsable de su captación y preservación. La toma debe realizarse con cuidado, con el objeto de garantizar que el resultado analítico represente la composición real. Al trabajar tanto con aguas blancas como residuales, el laboratorio suele dirigir u orientar el programa de muestreo, luego de consultar al destinatario de los resultados del análisis. Esta consulta es esencial para asegurar que tanto la elección del punto de toma de las muestras como los métodos analíticos escogidos proporcionan una auténtica base representativa de la determinación que se está realizando.

Es importante destacar, que se debe hacer un registro de todas las muestras recogidas e identificar cada envase, con una etiqueta debidamente señalada. Dentro de la etiqueta se debe incluir información suficiente, de manera que se pueda realizar una identificación positiva de las muestras en fechas posteriores, lo cual incluye: el nombre del analista que ha hecho la toma, la fecha, la hora, la localización exacta y cualquier otro dato que pueda resultar necesario para establecer una correlación, como lo son las

condiciones meteorológicas, el nivel del agua, la velocidad de la corriente, la manipulación posterior de la toma, etc. [STANDARD METHOD, 2000]

La gran variedad de condiciones bajo las cuales han de realizarse las distintas tomas hacen que resulte imposible recomendar un procedimiento único. En general, hay que tener en cuenta las pruebas o análisis que se van a realizar y la finalidad de los resultados.

Otro punto importante es el tipo de envase que se utilice para la toma de muestras. En general, los envases especiales están hechos de plástico o de vidrio.

### **5.1.1. TIPOS DE MUESTRAS.**

En la caracterización de cuerpos de agua, corrientes de proceso o efluentes industriales, dependiendo de la información que se desea obtener y del tipo de análisis que se vaya a realizar, se puede utilizar tres tipos de muestras: instantáneas, compuestas e integradas. [ FONDONORMA, 2002]

#### **5.1.1.1. Muestras puntuales o de sondeo.**

Es conocida como puntual o de sondeo aquella muestra que haya sido recogida en un lugar y un momento determinados, en consecuencia la misma solo refleja las características de la fuente en el momento de la captación.

Cuando se sabe que una fuente varía con el tiempo, las muestras de sondeo recogidas a intervalos adecuados y analizadas por separado pueden mostrar la amplitud, la frecuencia y la duración de tales variaciones. Hay que realizar la toma de muestras teniendo en cuenta la frecuencia con la que se esperan estos cambios, lo que puede variar desde cinco minutos a una hora ó más.

Hay que tener gran cuidado al hacer tomas de muestras en aguas residuales impuras, orillas lodosas y fangos. No pueden recomendarse procedimientos definidos, pero es preciso adoptar todas las precauciones posibles para conseguir que la muestra sea representativa o se ajuste al programa de toma.

Otras situaciones en las que se debe utilizar las muestras instantáneas son cuando: [FONDONORMA, 2002]

- ④ La corriente no fluye continuamente, por ejemplo un efluente intermitente o un tanque que se vacía periódicamente.
- ④ Se desea determinar condiciones extremas, referidas tanto a caudal como a composición.
- ④ Se desea analizar parámetros como gases disueltos, cloro residual, sulfuros, temperatura, análisis microbiológicos, análisis radiológicos, o cualquier otra característica que puede cambiar durante el período de almacenamiento.
- ④ Se observan descargas imprevistas.
- ④ Lo exijan las normativas de control.

#### **5.1.1.2. Muestras compuestas.**

El término muestra compuesta se refiere a una mezcla de muestras sencillas recogidas en el mismo punto en distintos momentos. Las muestras compuestas son las más útiles para determinar las concentraciones medias que se han de utilizar, por ejemplo, para calcular la carga o la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. Para determinar componentes o características sujetas a cambios importantes e inevitables durante la conservación, no deben utilizarse muestras compuestas. Los análisis de este tipo se harán en muestras individuales y los más rápido posible después de su toma.

### **5.1.1.3. Muestras integradas.**

En algunos casos, la información necesaria se obtiene mejor analizando mezclas de muestras individuales, recogidas en distintos puntos al mismo tiempo o con la menor separación temporal posible. Este tipo de muestra recibe el nombre de integradas.

## **5.1.2. MÉTODOS DE TOMA DE MUESTRAS.**

Cuando se va a elaborar un plan de muestreo de aguas residuales es muy importante tomar en cuenta, dependiendo del punto de toma, el método que se va a utilizar para la captación de la muestra. Los métodos que pueden ser utilizados serán descritos a continuación.

### **5.1.2.1. Toma de muestras manual.**

Este tipo de toma consiste en la obtención de una porción del material de forma manual, es decir, sin la utilización de ningún equipo automático. Siempre tomando en cuenta, que la muestra que se obtenga sea de volumen suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio sin que por ello deje de representar con exactitud al material de donde procede.

La captación manual tiene las desventajas de que requiere de técnicos de campo entrenados y la posibilidad de errores humanos. Puede ser costoso en términos de gastos de personal y tiempo consumido para programas de muestreo rutinarios o a gran escala. [FONDONORMA, 2002]

### 5.1.2.2. Toma de muestras automáticamente.

En este método la captación se realiza con equipos de muestreo automáticos diseñados especialmente para ello. Es útil cuando es necesario tomar muestras en muchos sitios simultáneamente o se requiera de un registro más continuo. Entre las ventajas se pueden mencionar la consistencia en la captación, disminución de posibles errores causados por la manipulación de las muestras, requiere poco personal, permite mayor frecuencia de captación de muestras en un mayor número de sitios. [FONDONORMA, 2002]

El equipo automático de toma de muestras esta compuesto de una bomba, un envase especial para almacenar la muestra, un refrigerador para conservar la muestra contenida en el envase. El sistema es controlado por un programa que permite establecer todos los parámetros necesarios para que la toma automática sea representativa y confiable.

Dentro de la programación del sistema de toma de muestra automático se pueden establecer los siguientes parámetros:

- ④ El modo de muestreo, es decir, por tiempo o por flujo.
- ④ Intervalo de tiempo entre cada muestra.
- ④ Volumen de muestra por cada bombeo.
- ④ Dimensiones (Diámetro y Longitud) de la manguera de succión.
- ④ Cabezal de succión.

Tiene las desventajas de que requiere inspección y mantenimiento permanente de fuente de energía y los equipos los cuales son susceptibles a obstrucción por presencia de sólidos, el tamaño es restringido e inflexible. Y son susceptibles a hurto y daños, representan un alto costo de inversión y no permite observar situaciones variables o no previstas y hacer cambios en la programación. [FONDONORMA, 2002]

### 5.1.3. CONSERVACIÓN DE MUESTRAS.

Una completa e inequívoca conservación de las muestras, sean éstas procedentes de aguas residuales domésticas, residuos industriales o residuos naturales, es prácticamente imposible. Con independencia del tipo de muestras de que se trate, nunca puede conseguirse la estabilidad completa de todos sus componentes. En el mejor de los casos, las técnicas de conservación sólo retrasarían los cambios químicos y biológicos que inevitablemente se producen después de la captación de la muestra. [STANDARD METHOD, 2000]

Un factor importante en la conservación de las muestras es la temperatura, si esta cambia rápidamente, el pH puede cambiar de forma significativa en cuestión de minutos, los gases disueltos pueden perderse (oxígeno, dióxido de carbono).

Sólo se utilizan conservantes químicos para reducir al máximo la posible volatilización o biodegradación, entre el momento de la toma y el momento de proceder a realizar el análisis. En caso de utilizar conservantes, deberán añadirse al envase antes de introducir la muestra, de manera que todas las partes de ésta entren en contacto con el conservante en el momento en que sean recogidas. El conservante debe elegirse en función de los análisis que se van a realizar. Un método de conservación útil para un análisis determinado puede ser inadecuado para otros, por lo que a veces es necesario hacer varias tomas y conservarlas por separado para someterlas a múltiples análisis.

Si hay que almacenar una muestra para realizar análisis de fósforo total por un tiempo prolongado, se recomienda agregar 1 ml HCl (conc.) / L de muestra o congelar la muestra sin aditivo, para garantizar la obtención de resultados libres de errores ocasionados por la conservación de la muestra, aún cuando el análisis no se realice inmediatamente después de la toma. Es importante, que no se deben almacenar las muestras con bajas concentraciones de fósforo en frascos de plástico, a no ser que se mantengan congeladas, porque los fosfatos pueden adsorberse sobre las paredes del envase. [FONDONORMA, 2002]

#### **5.1.4. PRECAUCIONES GENERALES PARA LA TOMA DE UNA MUESTRA.**

Para la obtención de una muestra que cumpla los requisitos de un programa de toma y manipulación, es necesario tener en cuenta ciertas consideraciones: [STANDARD METHOD, 2000]

- ☉ La muestra no debe deteriorarse o contaminarse antes de llegar al laboratorio.
- ☉ Antes de llenar el envase con la muestra hay que lavarlo dos o tres veces con el agua que se va a recoger, a menos que el envase contenga un agente conservante o un decolorante.
- ☉ Según los análisis que se vayan a realizar, hay que llenar el envase por completo (en la mayoría de los análisis orgánicos), o dejar un espacio vacío para aireación, mezclas, etc. (análisis microbiológicos).
- ☉ En el caso de muestras que sea necesario trasportarlas, lo mejor es dejar un espacio de alrededor del 1% de la capacidad del envase para permitir la expansión térmica.

#### **5.1.5. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LOS RESULTADOS DE LA TOMA DE MUESTRA.**

Entre los principales factores, que dependen de la toma de muestra, que pueden influir sobre los resultados de un análisis químico se encuentran: [STANDARD METHOD, 2000]

- ☉ La presencia de materia suspendida o de turbidez.
- ☉ El método elegido para la toma de muestra.
- ☉ Los cambios físicos y químicos producidos por la conservación o la aireación.
- ☉ El procesado de muestras (división, mezcla, separación, filtrado).

## **5.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES.**

Luego de obtener una buena muestra que sea representativa, si se requiere estimar la concentración de fósforo en la misma se deben utilizar ciertos métodos analíticos para la medición del fósforo incluye dos pasos generales en los métodos: a) conversión de la forma fosforada que se encuentre presente en la muestra en ortofosfato disuelto, mediante hidrólisis o digestión, y b) determinación del ortofosfato disuelto, bien sea por colorimetría, cromatografía iónica o por plasma de acoplamiento inducido.

Si la muestra es filtrada a través de un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, pueden ser separadas las formas disueltas del fósforo de las suspendidas. Al realizar esa filtración no se pretende que sea una separación perfecta de las formas suspendidas y disueltas del fósforo, pero se puede afirmar que es una técnica analítica bastante aproximada.

Como ya es sabido, el fósforo se encuentra en las aguas residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados en ortofosfatos, fosfatos condensados piro, meta y otros polifosfatos, así como también los fosfatos orgánicos.

Los fosfatos que responden a las pruebas colorimétricas, sin hidrólisis o digestión oxidante previas en la muestra, se denominan “fósforo reactivo” y se encuentra en forma disuelta.

La hidrólisis ácida a la temperatura de ebullición del agua transforma los fosfatos condensados, y suspendidos, en ortofosfato disuelto. La hidrólisis libera inevitablemente algo de fosfato a partir de los compuestos orgánicos, pero puede reducirse al mínimo eligiendo cuidadosamente la fuerza del ácido, así como el tiempo y la temperatura de hidrólisis. Para esta fracción es preferible el término “fósforo hidrolizable por ácido”, al de “fosfato condensado”.

Las fracciones de fosfato convertidas en ortofosfato sólo por destrucción oxidante de la materia orgánica presente, se consideran como “fósforo orgánico” o “ligado orgánicamente”. La intensidad de la oxidación requerida para esta conversión depende de la forma del fósforo orgánico presente y hasta cierto punto, de su cantidad. Al igual que el fósforo reactivo y el hidrolizable, el fósforo orgánico se encuentra tanto en la fracción disuelta como en la suspendida. [STANDARD METHOD, 2000]

Tanto el fósforo total como las fracciones disuelta y suspendida pueden dividirse analíticamente en los tres tipos químicos descritos anteriormente: reactivo, hidrolizable con ácido y fósforo orgánico. Cabe destacar, que las determinaciones se realizan normalmente sólo en muestras sin filtrar y filtradas y las fracciones suspendidas pueden ser determinadas por diferencia.

Con respecto al método de digestión que se le aplique a las muestras, se puede decir, que el mismo debe ser capaz de oxidar la materia orgánica eficazmente para liberar el fósforo como ortofosfato.

### **5.2.1. MÉTODOS DE DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Entre los métodos existentes para la conversión al ortofosfato se encuentran: *Digestión con Ácido Perclórico y Ácido Nítrico*; *Digestión con Ácido Sulfúrico y Ácido Nítrico*; y la *Digestión con Persulfato de Amonio*.

El método del Ácido Perclórico- Nítrico es el más drástico y lento, es utilizado para la digestión de muestras complejas, como por ejemplo aquellas que contengan sedimentos. El método más sencillo es el de la oxidación con Persulfato de Amonio, sin embargo es recomendable comprobar este método con una o más técnicas de digestión drástica. [STANDARD METHOD, 2000]

### 5.2.2. MÉTODOS COLORIMÉTRICOS.

Después de la conversión de las formas fosforadas en ortofosfato disuelto, se debe realizar la medición del mismo con la ayuda de algún método colorimétrico. La elección depende considerablemente de la concentración de ortofosfato presente.

Los métodos existentes son: el *Método del ácido vanadomolibdofosfórico*, el *Método del cloruro de estaño* y el *Método del ácido ascórbico*. El método del ácido vanadomolibdofosfórico es el más útil para análisis de rutina en el rango de 1,00 a 20,00 mg P/ L. El de cloruro de estaño o el del ácido ascórbico son más adecuados para el rango de 0,01 a 6,00 mg P/ L. [STANDARD METHOD, 2000]

#### 5.2.2.1. Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico.

En una solución diluida de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar un heteropoliácido, el ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio, se forma ácido vanadomolibdofosfórico. Al formarse el compuesto antes mencionado la muestra se torna de color amarillento. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato.

Existen ciertos compuestos que pueden generar interferencias en la utilización de este método, como lo son: el arseniato, fluoruro, torio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocianato o exceso de molibdato, los cuales producen interferencias negativas. El hierro produce un color azul, pero no afecta a los resultados si su concentración es inferior a 100 mg/ L. La interferencia del sulfuro se puede eliminar por oxidación con agua de bromo. Los siguientes iones no interfieren en concentraciones de hasta 1,000 mg/ L:  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{U}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{AsO}_3^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{Co}_3^{-2}$ ,  $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{CN}^{-}$ ,  $\text{IO}_3^{-}$ ,  $\text{SiO}_4^{-4}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{NO}_2^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ , pirofosfato, molibdato, tetraborato, selenato, benzoato, citrato, oxalato, lactato, tartrato, formato y salicilato. [STANDARD METHOD, 2000]

Para la aplicación de este método es necesario disponer de un Espectrofotómetro. Los rangos de concentración para las diferentes longitudes de onda son:

**Tabla N° 1.** Rangos de concentración para las diferentes longitudes de onda.

Rango de Concentración (mg P/ L)	Longitud de onda (nm)
1,0 - 5,0	400
2,0 – 10,0	420
4,0 –18,0	470

Con la aplicación de este método, la concentración mínima de fósforo detectable es de 200 µg P/ L en cubetas de espectrofotómetro de 1 cm.

#### 5.2.2.2. Método colorimétrico del Cloruro de Estaño.

En este método de igual forma que en el del ácido vanadomolibdofosfórico, luego de tener una solución diluida de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona en condiciones ácidas para formar ácido molibdofosfórico, el cual es reducido después con cloruro de estaño a azul de molibdeno de color intenso. Este método es más sensible que el método del ácido vanadomolibdofosfórico y posibilita la determinación de hasta 7 µg P/ L utilizando un recorrido de luz más largo. Por debajo de 100 µg P/ L, se puede aumentar la fiabilidad y reducir las interferencias con un paso de extracción. [STANDARD METHOD, 2000]

Para la aplicación de este método es necesario disponer de un espectrofotómetro que permita realizar mediciones con una longitud de onda de 690 nm. Los recorridos de luz adecuados para las distintas concentraciones son los siguientes:

**Tabla N° 2.** Rangos de concentración para los diferentes longitudes de la celda.

Rango de Concentración (mg P/ L)	Longitud de la celda (cm)
0,3 - 2,0	0,5
0,1 - 1,0	2,0
0,0007 - 0,2	10,0

### 5.2.2.3. Método colorimétrico del Ácido Ascórbico.

El molibdato amónico y el tartrato de antimonio y potasio reaccionan en medio ácido con ortofosfato para formar un heteropoliácido fosfomolibdico que se reduce a azul de molibdeno, de color intenso por el ácido ascórbico.

Con respecto a las interferencias, se puede decir que concentraciones de arseniato tan bajas como 0,1 mg As/ L interfieren en la determinación, ya que reaccionan con el molibdato y producen un color azul similar al formado con el fosfato. El cromo hexavalente y el  $\text{NO}^{-2}$  interfieren y dan resultados un 3% más bajos a concentraciones de 1,0 mg P/ L, y del 10 al 15% mas bajos a la de 10,0 mg P/ L. El sulfuro de sodio y los silicatos no interfieren a concentraciones entre 1,0 y 10,0 mg P/ L. [STANDARD METHOD, 2000]

Para la aplicación de este método es necesario disponer de un espectrofotómetro que permita realizar mediciones con una longitud de onda de 880 nm, con un recorrido de luz de 2,5 cm o superior. Los recorridos de luz adecuados para las distintas concentraciones son los siguientes:

**Tabla N° 3.** Rangos de concentración para las diferentes longitudes de la celda.

Rango de Concentración (mg P/ L)	Longitud de la celda (cm)
0,3 - 2,0	0,5
0,1 - 1,30	1,0
0,01 - 0,25	5,0

### 5.2.3. CROMATOGRAFÍA IÓNICA.

Aunque se dispone de los métodos convencionales, para la determinación de aniones comunes como: bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato; la cromatografía iónica proporciona una técnica instrumental única que se puede utilizar para hacer una medida secuencial y rápida. Este método posee una gran ventaja y es que elimina la necesidad de utilizar reactivos peligrosos durante las actividades de laboratorio.

Este método está basado en inyectar la muestra en una corriente de disolvente carbonato- bicarbonato y hacerla pasar a través de una serie de intercambiadores iónicos. Los aniones se separan según sus afinidades relativas mediante un intercambiador de baja capacidad. Los aniones separados son dirigidos hacia un intercambiador catiónico fuertemente ácido (supresor de lecho de empaquetamiento compacto, o a través de una fibra hueca de membrana intercambiadora de cationes). En el supresor, los aniones separados se transforman en su forma ácida de alta conductividad, y el disolvente carbonato- bicarbonato se convierte en ácido carbónico débilmente conductor. Los aniones separados en sus formas ácidas se miden por conductividad. Se identifican sobre la base del tiempo de retención, comparando con patrones. La determinación cuantitativa se realiza midiendo la altura del pico o la superficie que ésta delimita.

Con respecto a las interferencias de la señal, se puede decir que toda sustancia cuyo tiempo de retención coincida con el de un anión a determinar producirá

interferencias. Por ejemplo, una concentración elevada de cualquier ión interfiere también con la resolución de otros. Diluyendo las muestras se evitan muchas interferencias. Las contaminaciones procedentes del agua para reactivos, del material de vidrio o de los aparatos para procesar las muestras pueden dar lugar a picos falsos. [STANDARD METHOD, 2000]

Para la aplicación de este método es necesario disponer de un cromatógrafo de iones, que incluya una válvula de inyección, un dosificador, columnas supresoras de protección o de separación, supresores de membrana, una celda de conductividad de pequeño volumen y un registrador de gráficas con capacidad de respuesta a escala completa.

#### **5.2.4. PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO.**

El método del Plasma de Acoplamiento Inducido consiste en una corriente de flujo de gas argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencias típicamente oscilantes. Este campo está acoplado inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada con agua que rodea a una lámpara de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un apropiado nebulizador y cámara de pulverización se genera un aerosol de la muestra que se lleva al plasma a través de un tubo inyector colocado dentro de la lámpara. El aerosol de la muestra se inyecta directamente en el plasma, que somete a los átomos que lo componen a temperaturas de aproximadamente 6000 a 8000 °K. Debido a ello, tiene lugar una disociación de moléculas casi completa, consiguiéndose una reducción significativa de interferencias químicas. La elevada temperatura del plasma excita eficazmente la emisión atómica. La ionización de un elevado porcentaje de átomos produce un espectro de emisión iónica típico.

La excitación eficaz proporcionada por el plasma da lugar a bajos límites de detección para muchos elementos. Esto, unido al extenso recorrido dinámico de los iones, permite una determinación multielemental eficaz. [MANUAL INTRODUCTORIO]

Con respecto a las interferencias se pueden clasificar en: espectrales y no espectrales. Las espectrales consisten en emisiones de luz desde fuentes espectrales

distintas a la del elemento que interesa, contribuyendo a una intensidad de señal neta aparente. Las no espectrales pueden ser físicas (defectos asociados a la nebulización de la muestra y a procesos de transporte dentro del sistema de quemado) y químicas (tienen su origen en la formación de un compuesto molecular, efectos de ionización y efectos termoquímicos asociados a la vaporización de la muestra y su atomización en el plasma).

Para la aplicación de este método es necesario disponer de una fuente de plasma de acoplamiento inducido y un espectrómetro, además de reactivos de alta calidad.

## CAPÍTULO VI.- METODOLOGÍA.

En este capítulo se describe en forma detallada la metodología empleada para la determinación del contenido de fósforo total en los diferentes efluentes de la cervecería, así como también los pasos a seguir para desarrollar estrategias para disminuir el impacto del mismo en el tratamiento de aguas residuales.

A continuación se presentan los pasos a seguir para el desarrollo de la investigación:

### 1. Estudiar los procedimientos de muestreo de aguas residuales.

- ④ Investigar los diferentes tipos de muestreo de aguas residuales.
- ④ Comparar los diferentes tipos de muestreo de aguas residuales.
- ④ Seleccionar el tipo de muestreo más adecuado.

### 2. Establecimiento de los parámetros necesarios para realizar el análisis del contenido de fósforo en aguas residuales.

Para poder seleccionar el método experimental a emplear en los análisis del contenido de fósforo en esta investigación es necesario:

- ④ Evaluar la metodología utilizada por los laboratorios externos certificados (Otecnagua y Envirotec) para el análisis del contenido de fósforo en aguas residuales.
- ④ Evaluar la metodología utilizada por los laboratorios de las cuatro plantas de Cervecería Polar para el análisis del contenido de fósforo en aguas residuales.
- ④ Seleccionar el método más adecuado para medir el contenido de fósforo en efluentes cerveceros.

### 3. Estudio detallado de los efluentes de las áreas productivas de: Envasado, Elaboración I y Elaboración II de la cervecería.

Para identificar el contenido de fósforo total en cada uno de los puntos de descarga de aguas residuales enviadas a P.T.A.R. por las diferentes áreas de la cervecería, se debe realizar el siguiente procedimiento:

- ④ Investigación de las posibles fuentes de aporte de fósforo dentro de cada área.
- ④ Determinación del contenido de fósforo en los efluentes en las áreas de Elaboración I, Elaboración II y Envasado
  - ◆ Elaborar un plan de muestreo para cada uno de los puntos de descarga residual dentro del área, con la finalidad de que las muestras sean representativas.
  - ◆ Toma de las muestras de cada uno de los puntos de descarga dentro del área.
  - ◆ Análisis químico de las muestras en el laboratorio, por medio de la aplicación del método analítico seleccionado.
- ④ Identificar los productos químicos con altos contenidos de fósforo.
- ④ Determinar el contenido de fósforo en los productos químicos con alto contenido de fósforo.

Es importante destacar que todas las actividades planificadas en este punto serán ejecutadas por separado para cada una de las áreas (Envasado, Elaboración I y Elaboración II).

**4.** Con los resultados obtenidos en el punto anterior se deben desarrollar y estudiar las alternativas o estrategias dentro de los procesos productivos que conduzcan a la disminución de los aportes críticos de fósforo por parte de cada una de las áreas estudiadas.

## **CAPÍTULO VII.- ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS PARA REALIZAR EL ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.**

Con el propósito de seleccionar el método experimental a utilizar en los análisis del contenido de fósforo se realizó una investigación sobre la metodología utilizada por los laboratorios externos certificados, los cuales son encargados de realizar mensualmente todos los análisis que corresponden a la descarga de efluentes, así como también la metodología empleada en los laboratorios centrales de las cuatro plantas cerveceras.

Es importante destacar, que en cada laboratorio antes de emplear la metodología correspondiente, las muestras son preparadas a través de la aplicación de una digestión ácida para la eliminación de la materia orgánica, siguiendo los procedimientos descritos en el “Método Estandarizado 4500P- B. Preparación de muestras”.

Estos laboratorios certificados (Laboratorio Envirotec y Laboratorio Otecnagua), emplean la Metodología Estándar 4500-P C. [STANDARD METHOD, 2000] para los análisis del contenido de fósforo en aguas Residuales.

Por otra parte, como se observa en la Tabla N° 4 se consultó la metodología utilizada en los laboratorios centrales de las cuatro plantas de Cervecería Polar para los análisis del contenido de fósforo.

**Tabla N° 4.** Metodología empleada en los análisis de fósforo total en los laboratorios centrales de Cervecería Polar.

Planta	Metodología
Los Cortijos	Metodología Estándar 4500-P C. “Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolibdfosfórico.”
Oriente- Barcelona	Metodología Estándar 4500-P D “Método Colorimétrico del Cloruro de Estaño”.
Centro- San Joaquín	Metodología Estándar 4500-P D “Método Colorimétrico del Cloruro de Estaño”.
Modelo- Maracaibo	Metodología Estándar 4500-P C. “Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolibdfosfórico.”

Se seleccionó el método descrito en el Apéndice A, especial para los análisis que de muestras entre 1,0 a 20,0 mg P/ L, debido a que el límite máximo de descarga de efluentes industriales como lo expresa el Decreto 883 es de 10,00 mg P/ L, es decir, que se encuentra dentro del rango recomendado. Este método será utilizado en todos los análisis a realizar en la presente investigación, descartando los métodos 4500-P D y el 4500-P E, ya que estos son más adecuados para la obtención de resultados que se encuentren en un rango menor (0,01 a 6,00 mg P/ L).

#### 7.1. REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO SELECCIONADO.

La reproducibilidad consistió en la preparación de unas muestras cuya concentración de fósforo fue aproximadamente 7,00 mg P/ L, a partir de un patrón de fosfato de Sodio. Se eligió esa concentración, por estar dentro del rango de medición de la curva de calibración construida (Ver Apéndice A).

Las muestras preparadas fueron sometidas al proceso de digestión del ácido perclórico y del ácido nítrico y se les generó el color, según lo especificado en el método seleccionado, obteniendo los siguientes resultados.

**Tabla N° 5.** Concentración de fósforo en las muestra.

Número de muestra	Concentración de fósforo en la muestra preparada (mg P/ L)
1	6,96
2	6,97
3	6,95
4	6,97
5	6,97
6	6,97
7	6,96
8	6,96

Los datos de la Tabla N° 5 son reportados con dos cifras significativas, debido a que la variación se presentó en las centésimas.

Con el objeto de comprobar la veracidad de estos resultados obtenidos se procedió a calcular el límite de confianza a la prueba realizada, ya que dicho límite define un intervalo alrededor del promedio experimental, dentro del cual se esperaba encontrar el valor promedio “verdadero” con una probabilidad dada.

Para determinar el límite de confianza, primero se calculó el valor promedio de las concentraciones determinadas, aplicando la siguiente ecuación [HAMBURG]:

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

Donde:

$\bar{X}$  = promedio de las concentraciones obtenidas (mg P/ L).

$\sum X_i$  = suma de las concentraciones individuales (mg P/ L).

n = número de muestras.

Posteriormente, se realizó el cálculo de la desviación estándar de las muestras:  
[HAMBURG]

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Donde:

S= Desviación Estándar (mg P / L).

Con el promedio de las concentraciones y la desviación estándar, se puede obtener el límite de confianza aplicando la siguiente ecuación [HAMBURG]:

$$U = \pm \frac{\alpha * S}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Donde:

U= límite de confianza (mg P/ L).

$\alpha$ = valor estándar; dependiente del número de mediciones y del grado de probabilidad.

En este caso,  $\alpha = 3,355$  para un número de mediciones igual a ocho, con un 99% de confianza.

Aplicando las ecuaciones anteriores a los resultados reportados en la Tabla N° 6 se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla N° 6.**

Promedio de las concentraciones (mg P/ L)	Desviación estándar (mg P/ L)	Límite de confianza (mg P/ L)
6,96	0,01	$\pm 0,01$

Entonces, con estos resultados se puede decir que el intervalo de confianza es  $6,96 \pm 0,01$  mg P/ L, lo que indica que el valor promedio “verdadero” se encuentra con una confianza del 99% en el intervalo dado.

Seguidamente, se realizó el cálculo de la eficiencia de la determinación del contenido de fósforo en las muestras con respecto a la concentración teórica del patrón (7,00 mg P/ L), aplicando la siguiente ecuación:

$$Eficiencia = \left( \frac{C_{Medida}}{C_{Teórica}} \right) * 100 \quad (4)$$

Donde:

$C_{Medida}$  = Concentración de fósforo en la muestra medida en el laboratorio (mg P/ L).

$C_{Teórica}$  = Concentración de fósforo teórica en la muestra (7,00 mg P/ L).

Aplicando la ecuación anterior a los resultados de la Tabla N° 7 se obtienen los siguientes resultados:

**Tabla N° 7.** Eficiencia del método.

Número de muestra	Eficiencia (%)
1	99
2	100
3	99
4	100
5	100
6	100
7	99
8	99

Calculando el promedio se obtuvo un 99% de eficiencia, con una desviación estándar de 0,001%, es decir, que el método seleccionado tiene una reproducibilidad del 99%, lo que garantizó que si se realizaba el análisis de una muestra más de una vez el valor era completamente reproducible.

## CAPÍTULO VIII.- CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DE LA CERVECERÍA.

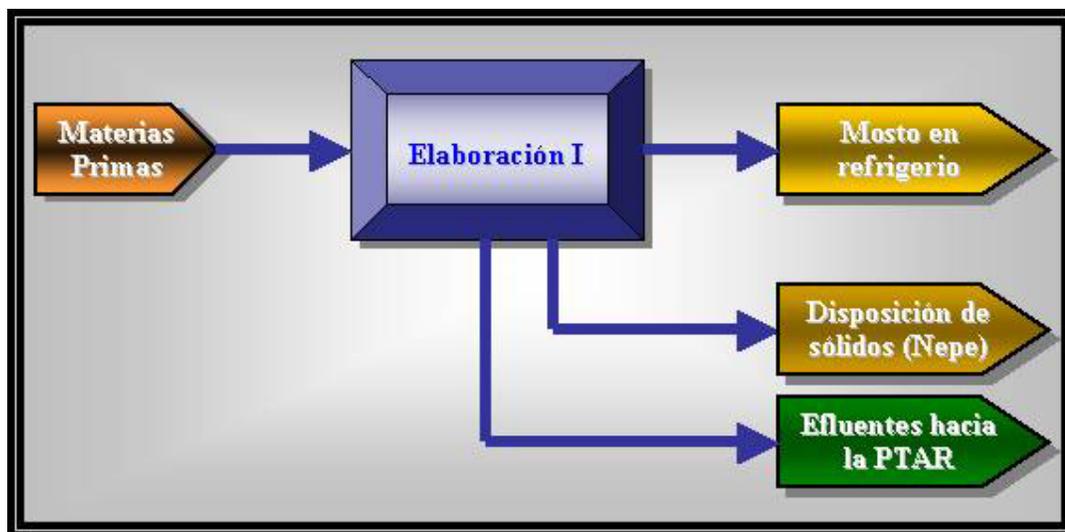
Para desarrollar las alternativas que minimicen el contenido de fósforo en los efluentes industriales de la cervecería, fue necesario determinar previamente cuales eran los aportes específicos en las Áreas de Elaboración I, Elaboración II y Envasado.

### 8.1. ÁREA DE ELABORACIÓN I.

Como se dijo anteriormente esta área comienza desde la recepción de la materia prima llegando hasta la preparación del mosto. Los puntos de descarga de efluentes del área de Elaboración I que representan fuentes de aporte de fósforo en estos procesos son los siguientes:

- ④ Los escurridos de las cubas de filtración.
- ④ El decantado del jugo de nepe.
- ④ Purgas de Trub.
- ④ Purgas de los tanques de lepre (levadura a prensar).
- ④ Merma de mosto.

Estos efluentes, por lo general, no son descargas continuas y en ocasiones hasta no planificadas (purgas), por lo que fue necesario buscar una herramienta que nos permitiese cuantificar el aporte de fósforo. Por estas razones se realizaron diferentes tipos de muestreos y análisis, basados en la resolución de un balance de masa por componente, cuyo volumen de control se estableció desde el punto de recepción de las materias primas hasta el bombeo del mosto al refrigerio (Ver Figura N° 8).



**FIGURA N° 8.** Diagrama del Balance de masa en el área de Elaboración I.

Entonces, como entradas dentro del volumen de control establecido se tuvieron las materias primas, como salidas se encontró al mosto en refrigerio, los desechos sólidos (Nepe húmedo y seco) y los efluentes del Área de Elaboración I dirigidos hacia la estación de bombeo I, y posteriormente hacia la PTAR.

Planteando el balance de masa en función del contenido de fósforo nos queda:

$$\text{Materias Primas.}[\text{Fósforo}] = \text{Mosto en refrigerio.}[\text{Fósforo}] + \text{Nepe.}[\text{Fósforo}] + \text{Efluentes de Elaboración I.}[\text{Fósforo}] \quad (5)$$

Para resolver el balance se determinó el contenido de fósforo en las materias primas, en el mosto refrigerado y en el nepe pudiendo así estimar la cantidad de fósforo en todos los efluentes del área de elaboración I, englobándolos como un total de efluentes del área.

### **Contenido de fósforo en las materias primas.**

El análisis de la cebada malteada, por ser la principal materia prima en el proceso de elaboración de la cerveza, fue fundamental para la estimación de los aportes de fósforo contenido en los efluentes.

Para la medición del contenido de fósforo, se tomaron muestras de distintos lotes que llegaron en esas fechas al laboratorio corporativo, y se analizó su contenido de fósforo por el método seleccionado, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla N° 8.** Contenido de fósforo total en diferentes variedades de cebada malteada.

Número de muestra	Contenido de Fósforo en la cebada malteada (gr P/ Kg)
1	3,8
2	3,7
3	3,7
4	4,2
5	3,2
6	3,4
7	3,4
8	3,7

De la tabla anterior se obtiene una desviación estándar en los resultados de 0,3 gr P/ Kg, y un promedio de concentración de 3,6 gr P/ Kg.

Al igual que a la cebada malteada se realizó la determinación del contenido de fósforo en las hojuelas de maíz (adjunto cervecero) y al azúcar empleada en la elaboración del maltín, y se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla N° 9.** Contenido de fósforo total en las hojuelas de maíz y en el azúcar.

	Contenido de Fósforo en las hojuelas de maíz (gr P/ Kg)	Contenido de Fósforo en el azúcar (gr P/ Kg)
1	0,70	0,24
2	0,69	0,24
3	0,64	0,24
4	0,69	0,24
5	0,64	0,23
6	0,68	0,24
7	0,66	0,23
8	0,63	0,23

Los resultados de la Tabla N° 9 son reportados con dos cifras significativas debido a que la desviación se presenta en las centésimas.

De los resultados anteriores se obtuvo el promedio de 0,66 gr P/ Kg de Hojuelas de maíz y 0,24 gr P/ Kg de azúcar, con unas desviaciones estándar de 0,03 y 0,01 respectivamente, con lo que se puede afirmar que el contenido de fósforo en las mismas es aproximadamente constante en la mayoría de los lotes que arriban a la planta.

La otra materia prima utilizada en el proceso de elaboración es el lúpulo, al cual no se le detectó fósforo en su composición.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis de las materias primas se puede afirmar que la cebada malteada es la que posee el más alto contenido de fósforo.

#### **Contenido de fósforo en el mosto refrigerado.**

Como primera salida del balance de masa que se procedió a analizar el mosto refrigerado de los diferentes productos (Pilsen, Ice, Light), tomados puntualmente a la

salida del sistema de enfriamiento de mosto. De los que se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla N° 10.** Contenido de fósforo en los mostos refrigerados.

Muestra	Contenido de fósforo (gr P/ Kg)
Mosto Pilsen	0,43
Mosto Ice	0,38
Mosto Light	0,40

**Contenido de fósforo en los desechos sólidos del proceso cervecero.**

El nepe es desalojado de la planta de dos formas distintas: como nepe húmedo (el 30% del total); y el 70% como nepe seco.

La toma de muestras de nepe húmedo y de nepe seco fue puntual directamente en el punto de descarga, y luego de realizar los análisis correspondientes se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla N° 11.** Contenido de fósforo en el nepe.

N° de muestra	Contenido de fósforo en el nepe húmedo (gr P/ Kg)	Contenido de fósforo en el nepe seco (gr P/ Kg)
1	0,79	2,7
2	0,79	2,7
3	0,86	2,6
4	0,78	2,6
5	0,77	2,7
6	0,78	2,7
7	0,79	2,7
8	0,79	2,6

Luego de obtener los resultados del nepe húmedo y del nepe seco se calculó el promedio obteniéndose 0,79 gr P/ Kg de promedio para el nepe húmedo con una desviación estándar de 0,03 gr P/ Kg y 2,7 gr P/ Kg de promedio para el nepe seco con una desviación estándar de 0,1 gr P/ Kg.

Con los resultados obtenidos de los análisis de fósforo en las materias primas, el mosto refrigerado y el nepe, se procedió a sustituir los mismos en el balance de masa y obtener una expresión que representara el contenido de fósforo de los efluentes del Área de Elaboración I.

$$\text{gr P Fósforo en efluentes de Elab I} = \text{Kg. Cebada} * (3,64 \text{ gr P/ Kg}) + \text{Kg. de Hojuelas} * (0,66 \text{ gr P/ Kg}) + \text{Kg. Azúcar} * (0,24 \text{ gr P/ Kg}) - \text{Kg. Mosto} * (0,43 \text{ gr P/ Kg}) - \text{Kg. Nepe Húmedo} * (0,79 \text{ gr P/ Kg}) - \text{Kg. Nepe Seco} * (2,66 \text{ gr P/ Kg})$$

(6)

Adicionalmente, se planteó otro balance de masa para cuantificar el aporte de fósforo proveniente del decantado de Jugo de Nepe (Ver FIGURA N° 9), con la finalidad de estimar que porcentaje representa del total calculado de los efluentes del Área.

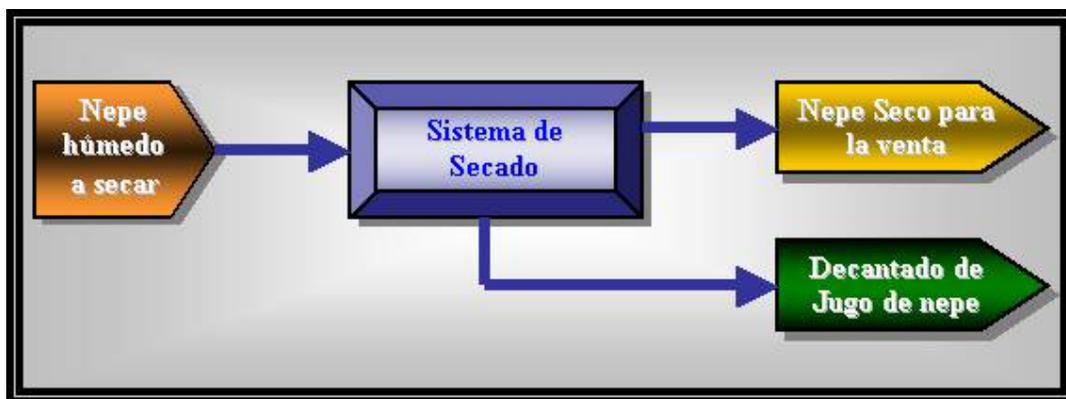


FIGURA N° 9. Diagrama del balance de masa para estimar el Decantado de Jugo de nepe.

La ecuación del balance de masa despejando el contenido de fósforo en el decantado de jugo de nepe se presenta a continuación.

$$\text{gr. P Decantado} = \text{gr. Nepe húmedo a secar} * (0,79 \text{ gr. P/ Kg}) - \text{gr. Nepe seco} * (2,66 \text{ gr. P/ Kg}) \quad (7)$$

Seguidamente, los resultados obtenidos del contenido de fósforo en los efluentes del Área de Elaboración I fueron utilizados en el Capítulo IX para el cálculo de los índices de fósforo en la cervecería.

## 8.2. ÁREA DE ELABORACIÓN II.

De los tres procesos fundamentales (Fermentación, Maduración y Filtración de la cerveza) que comprenden el Área de Elaboración II, se descargan efluentes de manera discontinua, es decir, el flujo de los mismos no es constante, sin embargo, para cuantificar el aporte de fósforo que representan se englobaron en un total llamado Merma de Elaboración II, que no es más que la pérdida de producto terminado a lo largo de las rutinas operativas del área. Los efluentes que se encuentran comprendidos en este total son:

- ④ Las purgas cortas de los tanques cilindro cónicos.
- ④ Las purgas de los tanques de almacenamiento de cervecera recuperada.
- ④ Restos de cerveza o maltín que quedan en el fondo de los tanques al ser vaciados o en los sistemas de tuberías.
- ④ Efluentes provenientes de las limpiezas y mantenimiento de los equipos, así como también del área en general.

El aporte de fósforo proveniente de la Merma de Elaboración II se puede estimar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{merma}^i_{\text{ElaboraciónII}} = (\text{merma}_{\text{TotalElaboraciónII}}) . C^i \quad (8)$$

Donde:

i= producto terminado (cerveza pilsen, Ice, maltín, etc).

Merma<sup>i</sup><sub>ElaboraciónII</sub>= Merma de productos del Área de Elaboración II, expresada en cantidad de fósforo (mg P).

$Merma_{TotalElaboraciónII}^i$  = Merma total de productos del Área de Elaboración II (L de producto i).

$C^i$  = Concentración de fósforo en el producto i (mg P/ L).

Los datos de la merma total de productos del Área de Elaboración II es un valor que se calcula mensualmente en los procesos operativos, y es contabilizado por la Gerencia de Elaboración, la cual los suministró para el desarrollo de este trabajo.

Fue necesario también estimar el contenido de fósforo en los productos terminados, y en vista de que en laboratorio corporativo se realizan análisis de rutina de los mismos se tomaron estos valores:

**Tabla N° 12.** Contenido de fósforo en los productos terminados.

Producto	Contenido de fósforo ( mg P/ L )
Pilsen	237,3
Ice	145,3
Light	136,0
Maltín	176,1

Con estos valores y aplicando la expresión (8) se obtuvo el contenido de fósforo en los efluentes del Área de Elaboración II, el cual fue utilizado en el Capítulo IX para el cálculo de los índices de fósforo en la cervecería.

### **8.3. ÁREA DE ENVASADO.**

Para cuantificar el contenido de fósforo en los efluentes del área de envasado se llevaron a cabo una serie de muestreos en los diferentes puntos de descarga.

#### **8.3.1 CONTENIDO DE SUCIO EN LAS BOTELLAS RETORNABLES.**

El sucio contenido dentro de las botellas que retornan a la planta fue considerado como uno de los puntos de aporte de fósforo al efluente industrial, debido a que el mismo es retirado de las botellas a través del sistema de lavado. El agua de prelavado, es la encargada de arrastrar todo el sucio y descargarlo al sistema de recolección de efluentes.

Para cuantificar este aporte de fósforo es muy importante resaltar que la toma de muestras debe ser representativa, para poder así extrapolar los resultados obtenidos a todo el universo de botellas que son lavadas por cada línea. Para lograr esta premisa se realizó el cálculo estadístico del tamaño mínimo de muestra.

Seguidamente, para el cálculo del tamaño mínimo de la muestra se realizó una prueba que consistió en la toma manual de 10 botellas por hora antes de ser introducidas a la lavadora (completamente al azar), durante un turno de 8 horas. Cada grupo de 10 botellas recolectado por hora representó una muestra compuesta, es decir, que se recolectaron 8 muestras cada día en cada línea de lavado. La cantidad de fósforo proveniente del sucio contenido en las botellas que retornan a la cervecería se obtuvo aplicando el procedimiento denominado “Determinación del contenido de fósforo dentro de las botellas que retornan a la cervecería” que se encuentra en el Apéndice B.

Esta experiencia se realizó en todos los trenes o líneas de llenado de botellas retornables, tomando en cuenta las diversas presentaciones en las cuales se envasan los productos, es decir, cerveza pilsen 222 ml. (Polarcita), cerveza pilsen 333 ml. (Tercio), maltín 222 ml. En la Tabla N° 13 se puede observar los resultados obtenidos de las mediciones del contenido de fósforo total por botella que retorna a la cervecería.

**Tabla N° 13.** Contenido de fósforo total en botellas que retornan a la cervecería.

		Prueba A	Prueba B	Prueba C	Prueba D	Prueba E
#	Hora	Maltín (mg P/ botella)	Polarcita (mg P/ botella)	Polarcita (mg P/ botella)	Polarcita (mg P/ botella)	Tercio (mg P/ botella)
1	7:00- 8:00 a.m	3,8	10,4	10,5	9,4	7,6
2	8:00- 9:00 a.m	4,8	10,7	11,3	9,5	9,9
3	9:00- 10:00 a.m	6,2	11,4	11,2	7,9	8,4
4	10:00- 11:00 a.m	4,5	11,3	9,5	10,5	10,6
5	11:00 a.m- 12:00 p.m	4,1	9,1	10,3	11,3	9,9
6	12:00- 1:00 p.m	3,1	11,6	11,4	11,2	8,8
7	1:00- 2:00 p.m	3,7	11,9	9,4	10,3	9,5
8	2:00- 3:00 p.m	3,9	11,5	9,9	11,8	10,0

Luego de obtener los valores del contenido total de fósforo por botella, se procedió a calcular el promedio y la desviación estándar de los mismos.

**Tabla N° 14.** Contenido de fósforo total promedio en botellas sin lavar.

Prueba	Presentación de la botella	Promedio de las mediciones (mg P/ botella)	Desviación Estándar (mg P/ botella)
A	Maltín	4,2	0,9
B	Polarcita	11,0	0,9
C	Polarcita	10,4	0,8
D	Polarcita	10,1	1,1
E	Tercio	9,3	1,0

Luego de calcular el promedio y la desviación estándar, para poder realizar el cálculo del tamaño mínimo de muestra fue necesario establecer el error máximo tolerado, así como también el nivel de confianza deseado.

Se estableció como error máximo  $E = \pm 1,0$  mg P / botella y el nivel de confianza  $p = 98\%$ , para luego calcular el tamaño mínimo de muestra aplicando la siguiente ecuación:

$$n_{\text{mínimo}} = \left[ \frac{t_{(1-\alpha/2)} \cdot S}{E} \right]^2 \quad (9)$$

Donde:

$n_{\text{mínimo}}$  = tamaño mínimo de muestra.

$E$  = Error máximo tolerado (mg P/ botella).

$\alpha = 1-p/100$ , es decir, para  $p = 98 \rightarrow \alpha = 0.02$ .

$t_{(1-\alpha/2)} = 2,37$ . Este valor es tomado de la tabla estadística de t de Student (Ver Apéndice C), el cual depende de los grados de libertad (universo de botellas, para este caso tiende a infinito) y del nivel de confianza establecido en 98%.

Aplicando la ecuación (9) a los datos de la Tabla N° 13 se obtiene:

**Tabla N° 15.** Tamaño mínimo de muestra con  $E = \pm 1,0$  mg P/ botella y nivel de confianza de 98%.

Prueba	Presentación de la botella	Tamaño mínimo
		$n_{\text{mínimo}}$
A	Maltín	5
B	Polarcita	4
C	Polarcita	4
D	Polarcita	7
E	Tercio	5

Como se observa en la Tabla anterior, el tamaño mínimo de muestra calculado en cada una de las pruebas es menor que el número de muestras tomado inicialmente ( $n= 8$ ), es decir, que se puede asegurar que las 8 muestras de cada prueba fueron representativas para todo el universo de botellas.

Entonces, se obtuvo como resultado que la cantidad de fósforo promedio aportado por el sucio contenido dentro de la botellas que retornan a la cervecería, en todas las pruebas que se realizaron, es de  $10,2 \pm 1,0$  mg P/ botella para las botellas de cerveza pilsen (Tercio y polarcita) y de  $4,2 \pm 1,0$  mg P/ botella para las botellas de maltín.

La diferencia en los resultados de contenido de fósforo en las botellas de pilsen y de maltín, es debido a la forma de consumo del maltín es generalmente con la utilización de un pitillo, razón por la cual la cantidad de maltín que se queda en la botella es menor que en el caso de una botella de cerveza.

### **8.3.2. EFLUENTES DE LA PASTEURIZACIÓN.**

El proceso de pasteurización de las botellas y latas envasadas, se lleva a cabo mediante chorros de agua caliente que elevan la temperatura del interior del envase hasta  $60^{\circ}$  C aproximadamente. El agua utilizada es recuperada mediante un proceso de tratamiento con polifosfatos, pero solo es posible recuperar el 80% del total, es decir, que el resto es efluente del proceso.

Para cuantificar el aporte de fósforo, se realizó un procedimiento que comenzó por la toma de muestras manual del agua no recuperada que sale del sistema de recirculación. Se tomaron 7 muestras en diferentes días y se les realizó la determinación analítica del contenido de fósforo total mediante el método seleccionado, y se obtuvieron los siguientes resultados.

**Tabla N° 16.** Contenido de fósforo en el agua no recuperada.

# de Prueba	Concentración de fósforo (mg P/ L)
1	7,4
2	5,4
3	5,4
4	5,2
5	4,0
6	5,6
7	5,6

Según los valores reportados en la Tabla N° 16, el agua recuperada que es vertida hacia la estación de bombeo, posee una concentración promedio de 5,6 mg P/ L, con una desviación estándar de 1,0 mg P/ L.

Es importante destacar, que esta agua recuperada, a parte de los efluentes de la pasteurización, incluye los efluentes provenientes de las bombas de vacío y los del sistema de lavado de cajas.

### 8.3.3 MERMA DE PRODUCTOS EN EL ÁREA DE ENVASADO.

En las operaciones de llenado de botellas y latas en las diferentes presentaciones existe una pérdida de producto terminado, que se descarga a la estación de bombeo de efluentes. Esta merma de producto fue considerada como un aporte de fósforo, y se cuantificó por medio de la diferencia registrada entre el volumen de producto contenido en los tanques de gobierno (cerveza o maltín terminado) y el volumen final envasado, tomando en cuenta la concentración de fósforo en estos productos, de tal manera se dedujo la siguiente ecuación:

$$merma^i_{\text{envasado}} = (V^i_{\text{Gobierno}} - V^i_{\text{Finalenvasado}})C^i \quad (10)$$

Donde:

$Merma_{\text{envasado}}^i$  = Merma de productos del Área de Envasado, expresada en cantidad de fósforo (mg P).

$V_{\text{Gobierno}}^i$  = Volumen del producto registrado en los tanques de gobierno (L).

$V_{\text{Finalenvasado}}^i$  = Volumen final de producto envasado (L).

#### 8.4. PRODUCTOS QUÍMICOS

Algunos de los productos químicos utilizados en las distintas áreas de la cervecería poseen cantidades de fósforo que debe ser tomado en cuenta como una fuente de aporte al efluente. En la Tabla N° 17 que se presenta a continuación se presentan estos productos, y sus respectivos usos.

**Tabla N° 17.** Productos químicos que contienen fósforo usados en la cervecería.

Nombre del producto	Usos
P3- Lavoxi 12	Limpieza de áreas de trabajo, pisos, paredes, limpieza exterior de equipos.
P3- Ket wet	Lubricante de cadenas.
P3- Stabilon VM	Aditivo líquido para el lavado de botellas, previene las incrustaciones y la formación de películas en las lavadoras de botellas.
P3- Topax 67	Limpieza y desinfección de superficies.
P3- Trimeta Sauer	Detergente líquido ácido para la limpieza de tanques de fermentación.
Nalco 20245	Inhibidor de corrosión y dispersante para el tratamiento de agua de los pasteurizadores.

Para el análisis del contenido de fósforo en estos productos químicos, se procedió a la toma de muestras manuales y puntuales de los productos directamente en el lugar en donde son empleados. Seguidamente, se realizó el análisis por duplicado de las muestras.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla N° 18.** Contenido de fósforo en los productos químicos usados en la cervecería.

Nombre del producto químico	Concentración de fósforo promedio (gr P/ Kg)
P3- Lavoxi 12	3,4
P3- Ket wet	0,0
P3- Stabilon VM	3,1
P3- Topax 67	1,0
P3- Trimeta Sauer	287,8
Nalco 20245	15,4

Como se observa en la tabla anterior, el producto con menor contenido de fósforo es el lubricante P3- Ket wet, contrariamente al Trimeta Sauer que posee la mayor concentración de este elemento, esto es debido a que está compuesto en su mayoría por ácido fosfórico. Sin embargo, el aporte real de fósforo de cada uno de los productos depende del consumo del mismo, es decir, de la dosificación con la que se trabaje.

## CAPÍTULO IX.- ÍNDICE DE FÓSFORO EN LA CERVECERÍA.

El índice de fósforo en la cervecería es un indicador que se calcula para establecer relación directa entre el contenido de fósforo en los efluentes y el volumen de cerveza envasada en un período determinado.

Con la estimación de este indicador es posible comparar sobre una base a los diferentes efluentes de la cervecería.

Para el cálculo del mismo se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Índice} = \frac{\text{ContenidoP}}{\text{Volumen}_{\text{Envasado}}} * f \quad (11)$$

Donde:

Índice= Índice de fósforo (gr P/ hL envasado).

ContenidoP= Contenido de fósforo en el efluente (Kg P).

Volumen<sub>Envasado</sub>= Volumen de cerveza y maltín envasado (hL).

f= Factor de conversión de unidades, si ContenidoP está expresado en Kg. El factor f= 1.000 gr P/ 1 Kg P.

A continuación se presenta un ejemplo de cálculo de los índices de fósforo de los efluentes de la cervecería para el mes de noviembre de 2001. Durante este período el volumen total de cerveza y maltín envasado en la Cervecería Polar Los Cortijos en las diferentes presentaciones fue de 286.103 hectolitros.

Entonces, con el dato de la producción se procedió a calcular los índices de fósforo respectivos de cada efluente comenzando por el correspondiente al Área de Elaboración I.

### 9.1. ÍNDICE DE FÓSFORO DE LOS EFLUENTES DE ELABORACIÓN I.

El índice de fósforo de los efluentes el Área de Elaboración I, fue calculado con los datos reales de consumo de las materias primas, producciones de nepe y de mosto, aplicando la ecuación (6) correspondiente al balance de masa planteado en el capítulo anterior, los cuales no pueden ser revelados por ser datos de producción confidenciales, es decir, que son propiedad de la cervecería. El resultado final obtenido fue de 623 Kg de fósforo en el mes de noviembre, provenientes de todos los efluentes del Área. De los 623 Kg. se obtuvo, aplicando la ecuación (7) se determinó que el 65% (403 Kg.) derivan del decantado de jugo de nepe descargado.

Aplicando la ecuación (11) se obtiene como resultado que el índice de fósforo de los efluentes de Elaboración I es de 2,2 gr P/ hL, de los cuales 1,4 gr P/ hL provienen del decantado de jugo de nepe, y el resto (0,8 gr P/ hL) se encuentra representado por los escurridos de las cubas de filtración, las purgas de trub, las purgas de los tanques de levadura a prensar y la merma de mosto.

### 9.2. ÍNDICE DE FÓSFORO EN EL ÁREA DE ELABORACIÓN II.

El índice de fósforo en el área de Elaboración II, se calculó a partir de los datos de volumen merma real suministrados (Tabla N° 19) por la Gerencia de Elaboración, aplicando la ecuación (11).

**Tabla N° 19.** Merma real del Área de Elaboración II- Noviembre de 2001.

Producto	Volumen de merma (hL)	Merma expresada en cantidad de fósforo (Kg P)
Cerveza (pilsen+Light+Ice)	2.477	49
Maltín	476	7
<b>Total</b>	<b>2.953</b>	<b>56</b>

Utilizando los datos anteriores, y el respectivo contenido de fósforo en los productos, se obtuvo que el índice de fósforo proveniente del Área de Elaboración II fue de 0,2 gr P/ hL de cerveza y maltín envasado.

### 9.3. ÍNDICE DE FÓSFORO EN EL ÁREA DE ENVASADO.

Por concepto de efluentes del área de envasado, en primer lugar se calculó el índice de fósforo correspondiente al contenido de sucio en las botellas.

**Tabla N° 20.** Contenido de fósforo proveniente del sucio dentro de las botellas retornables- Noviembre 2001.

Presentación de la botella	Número de botellas	Contenido de fósforo (Kg P)
Tercio	11.919.672	122
Polarcita+ Ice	61.573.860	629
Maltín	16.124.544	67
<b>Total</b>	<b>89.618.076</b>	<b>818</b>

El índice de fósforo calculado para este renglón fue de 2,9 gr P/ hL de cerveza y maltín.

El volumen de “agua recuperada” descargado hacia la PTAR , para el mes de noviembre fue de 18.921.000 L, lo que equivale a 106 Kg. de fósforo. Dando como resultado del índice de fósforo de 0,4 gr P/ hL de cerveza y maltín, proveniente de la descarga de los efluentes del proceso de pasteurización, del sistema de bombas de vacío y del lavado de cajas.

El otro aporte de fósforo del Área de Envasado que se origina por la merma de productos, para el mes de noviembre de 2001 se cuantificó por la ecuación (10).

**Tabla N° 21.** Merma real del Área de Envasado- Noviembre de 2001.

Producto	Volumen en tanque de gobierno (hL)	Volumen final envasado (hL)	Volumen de merma (hL)	Merma expresada en cantidad de fósforo (Kg P)
Cerveza (pilsen+Light+Ice)	204.860	202.036	2.824	67
Maltín	48.310	48.064	246	4
Total	253.170	250.100	3.070	71

El índice de fósforo correspondiente a este renglón arroja como resultado 0,2 gr P/ hL de cerveza y maltín.

#### 9.4. ÍNDICE DE FÓSFORO EN LOS PRODUCTOS QUÍMICOS.

Por último, se calculó el índice de fósforo asociado al aporte de cada uno de los productos químicos utilizados en las diferentes áreas de la cervecería, por lo cual fue necesario investigar cual fue el consumo total de los mismos para el mes de noviembre de 2001.

**Tabla N° 22.** Índice de fósforo aportado por productos químicos- Noviembre 2001.

Nombre del producto químico	Consumo (Kg de producto)	Aporte másico total (Kg P)	Índice de fósforo (gr P/ hL)
P3- Lavoxi 12	3.800	13	0,1
P3- Ket wet	15.965	0	0,0
P3- Stabilon VM	6.900	21	0,1
P3- Topax 67	1.400	1	0,0
P3- Trimeta Sauer	5.250	1.511	5,3
Nalco 20245	200	3	0,0
<b>Índice Total de fósforo de los productos químicos</b>			<b>5,5</b>

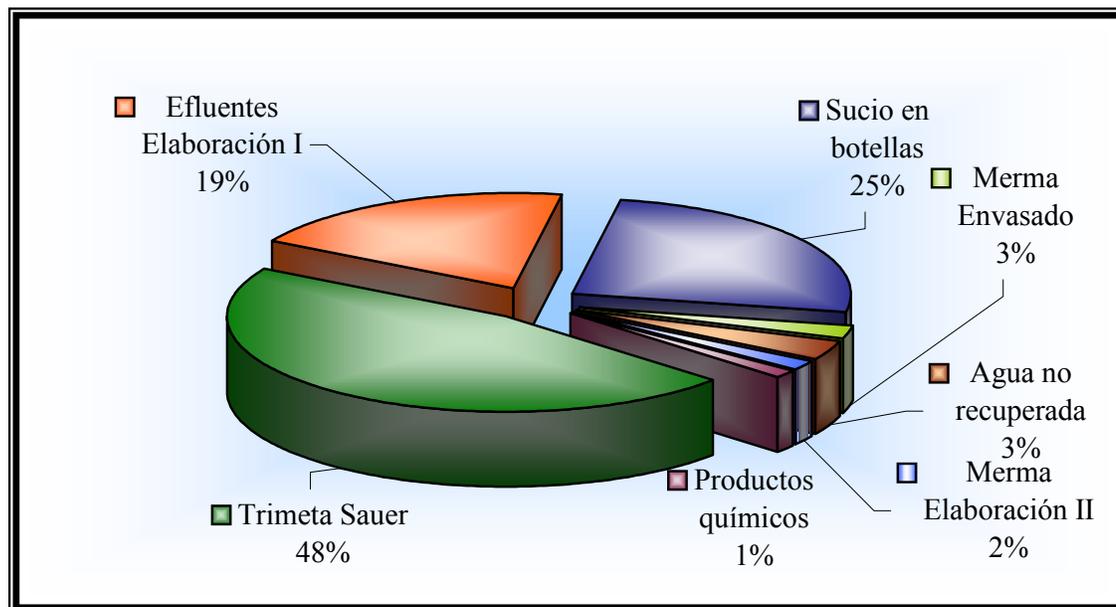
Como se observa en la tabla anterior, del índice total de fósforo proveniente de los productos químicos utilizados en las diversas áreas el P3- Trimeta Sauer representa el 98%, es decir, que el resto de los productos químicos representan tan solo el 2% (0,2 gr P/ hL).

Resumiendo este capítulo, se presenta a continuación una tabla que contiene los índices de fósforo calculados para los diferentes efluentes:

**Tabla N° 23.** Índices de fósforo calculados en los efluentes de la cervecería- Noviembre 2001.

<b>Efluente</b>	<b>Índice de fósforo (gr P/ hL)</b>
Elaboración I	2,2
Elaboración II	0,2
Sucio dentro de las botellas	2,9
Agua no recuperada	0,4
Merma de envasado	0,2
P3- Trimeta Sauer	5,3
Otros productos químicos	0,1
<b>Total</b>	<b>11,3</b>

Con los resultados anteriores se construyó el siguiente gráfico:



**GRÁFICO N° 1.** Índices de fósforo en los efluentes de la cervecería- Noviembre 2001.

Como se observa en el gráfico anterior, el consumo del producto químico P3-Trimeta Sauer representa el 48% del índice total de fósforo calculado para el mes de noviembre de 2001, seguido por el aporte proveniente del sucio contenido dentro de las botellas con un 25%. Seguidamente, se encuentran los efluentes del área de Elaboración I con un 19% del total. Encontrando también, que los efluentes originados por las mermas de Elaboración II, mermas de envasado, agua recuperada y otros productos químicos representan el 9%.

Luego de haber identificado cual es el aporte específico de los efluentes en el próximo capítulo se presentaran las alternativas posibles que disminuyan el contenido de fósforo en los mismos.

### 9.5. COMPARACIÓN CON EL ÍNDICE REAL.

Adicionalmente, se realizó la comparación entre el índice total calculado anteriormente y el índice real de entrada a la PTAR. Este último, fue calculado a partir de los resultados de los análisis de concentración de fósforo que realiza como rutina el laboratorio central de la planta a la entrada de la PTAR.

Para obtener el valor promedio de concentración de fósforo a la entrada de la PTAR, se calculó tomando en cuenta los caudales de agua residual de entrada a la PTAR en cada uno de los días, utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Concentración}_{\text{Entrada}} = \frac{\sum F * C_d}{\sum F} \quad (12)$$

Donde:

d= Fecha en que fue realizado el análisis.

Concentración<sub>Entrada</sub>= Concentración de fósforo promedio en la entrada de la PTAR (mg P/ L).

F= Caudales de agua residual de entrada a la PTAR en la fecha “d” (L).

C<sub>d</sub>= Concentración de fósforo en la entrada de la PTAR (mg P/ L).

A continuación en la Tabla N° 24 siguiente se encuentran los datos que se utilizaron para el cálculo de la concentración de fósforo promedio.

**Tabla N° 24.** Datos en la entrada de la PTAR- Noviembre 2001.

Fecha	Caudal de entrada (L)	Concentración de fósforo (mg P/ L)
01/ 11/ 2001	4.079.000	21,0
05/ 11/ 2001	8.174.000	31,0
06/ 11/ 2001	3.726.000	32,0
07/ 11/ 2001	3.983.000	60,0
08/ 11/ 2001	4.979.000	19,0
09/ 11/ 2001	4.237.000	25,0
12/ 11/ 2001	4.389.000	28,2
13/ 11/ 2001	4.636.000	25,1
14/ 11/ 2001	3.597.000	35,5
15/ 11/ 2001	4.076.000	35,4
16/ 11/ 2001	4.591.000	45,3
19/ 11/ 2001	6.318.000	36,9
20/ 11/ 2001	4.940.000	36,9
21/ 11/ 2001	4.395.000	21,6
22/ 11/ 2001	5.036.000	21,6
23/ 11/ 2001	4.724.000	27,8
26/ 11/ 2001	5.487.000	43,3
27/ 11/ 2001	4.127.000	25,7
28/ 11/ 2001	3.884.000	43,7
29/ 11/ 2001	3.819.000	33,5
30/ 11/ 2001	8.389.000	42,8

La concentración promedio es 33,2 mg P/ L para el mes de noviembre.

Luego, al multiplicar este valor por el caudal total de agua en la entrada de la PTAR (101.586.000 L), se obtiene la cantidad de fósforo que ingresó a la PTAR, y con

este valor se calculó el índice de fósforo real en la entrada de la PTAR, dando como resultado 11,8 gr P/ hL de cerveza y maltín envasado en el mes de Noviembre.

Finalmente, en la Tabla N° 25 se muestra la comparación de este valor con el índice total de fósforo calculado por medio de la suma de los índices de fósforo de cada uno de los efluentes de la cervecería.

**Tabla N° 25.** Comparación del índice de fósforo calculado con el real- Noviembre 2001.

Índice Calculado (gr P/ hL)	Índice Real (gr P/ hL)	% de diferencia
11,3	11,8	-4%

De la comparación entre los índices, se puede argumentar que el índice de fósforo calculado en los efluentes de la cervecería es aproximadamente igual al índice real en la entrada de la PTAR, ya que la diferencia conseguida entre los valores es solo de 4%, la cual fue un valor aceptable para el presente trabajo, tomando en cuenta que pudo haber descargas imprevistas de efluentes desde los procesos productivos.

## **CAPÍTULO X.- ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES INDUSTRIALES.**

Luego de haber determinado cuales son los aportes de fósforo en las diferentes áreas, se procedió al planteamiento de las alternativas o estrategias dentro de los procesos productivos de la cervecería que minimicen el contenido de fósforo en los efluentes cerveceros.

### **10.1. ALTERNATIVA N° 1. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR EL P3-TRIMETA OP 157.**

Como se observó en el capítulo anterior, en el GRÁFICO N° 1, el mayor aporte de fósforo proviene del uso del producto químico P3- Trimeta Sauer (48%), por lo que a continuación se presentan las alternativas que se plantearon para la disminución del consumo de este producto.

El P3- Trimeta Sauer es un detergente líquido utilizado en la limpieza de tanques de fermentación, tanques de gobierno, tanques buffer del proceso de filtración de la cerveza y en especial en tanques cilindro cónicos. Este producto es un limpiador a base de ácido fosfórico, agentes tensoactivos e inhibidores de espuma (según lo indica el proveedor), el cual no ataca los materiales de acero, cromo- niquel, aluminio revestidos con plásticos.

Este producto es especial para la limpieza de todos los tanques que operen bajo presión de CO<sub>2</sub>, ya que por su carácter ácido no reacciona con el mismo, pudiendo así efectuar la limpieza del tanque sin que se pierda la presión y el CO<sub>2</sub> contenido en el tanque.

Para la posible sustitución, se investigó cuales productos existen en el mercado que puedan ser utilizados con el mismo fin, encontrando el P3- Trimeta OP 157, el cual

es utilizado actualmente en la Cervecería Polar del Centro y en la Cervecería Modelo en maracaibo.

El P3- Trimeta OP 157 es un detergente ácido para limpieza del mismo tipo de tanques que el P3- Trimeta Sauer, con la virtud de que no contiene fosfatos ni nitratos, sino una mezcla de ácidos orgánicos, humectantes y antiespumantes, como lo indica el fabricante.

Para estudiar la sustitución del producto, se realizó la siguiente comparación:

**Tabla N° 26.** Comparación del P3- Trimeta Sauer con el P3- Trimeta OP 157.

Producto Químico	Contenido de fósforo (gr P/ Kg producto)	Concentración de la solución (% en peso)	Precio unitario* (Bs/ Kg)
P3- Trimeta Sauer	287,8	2,0%	2.518
P3- Trimeta OP 157	0,0	2,5%	3.995

*\*Los precios son válidos para la fecha del estudio.*

El consumo promedio mensual en el año 2001 de P3- Trimeta Sauer fue de 3.900 Kg / mes, con un costo de 9.820.200 Bs. / mes. Al sustituir por el P3- Trimeta OP 157 el consumo promedio mensual sería de 4.875 Kg / mes, debido a que la solución detergente sería más concentrada, lo que representaría que los costos se elevaran a 19.475.625 Bs. / mes.

Desde el punto de vista ecológico esta alternativa sería favorable, ya que el aporte de fósforo proveniente del uso de detergentes disminuiría en un 100%, lo que significaría que el índice de fósforo mensual descendería en un 47% aproximadamente.

## **10.2. ALTERNATIVA N° 2. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR SODA CÁUSTICA.**

Otra alternativa fue la sustitución de P3- Trimeta Sauer por otro detergente, que desde el punto de vista económico fuera mas favorable que la anterior, por lo que se investigó la sustitución por otro tipo de producto.

Las limpiezas que se realizan con P3- Trimeta Sauer y con el P3- Trimeta OP 157, son de naturaleza ácida, debido a las composiciones de estos productos. En algunos casos se puede sustituir la limpieza ácida por limpiezas alcalinas. Por esta razón, la segunda alternativa consiste en la sustitución del P3- Trimeta Sauer por Soda cáustica.

El uso de la soda cáustica con fines de limpieza interior de tanques es factible sólo en aquellos en los que se pueda realizar un procedimiento previo de “desfogue ”, que no es más que el alivio de la presión contenida dentro del tanque, desalojando así el CO<sub>2</sub> residual, evitando que la soda reaccione con el mismo y se alcancen condiciones de vacío, que deterioren las paredes del tanque.

Los equipos que son lavados actualmente con P3- Trimeta Sauer son los siguientes:

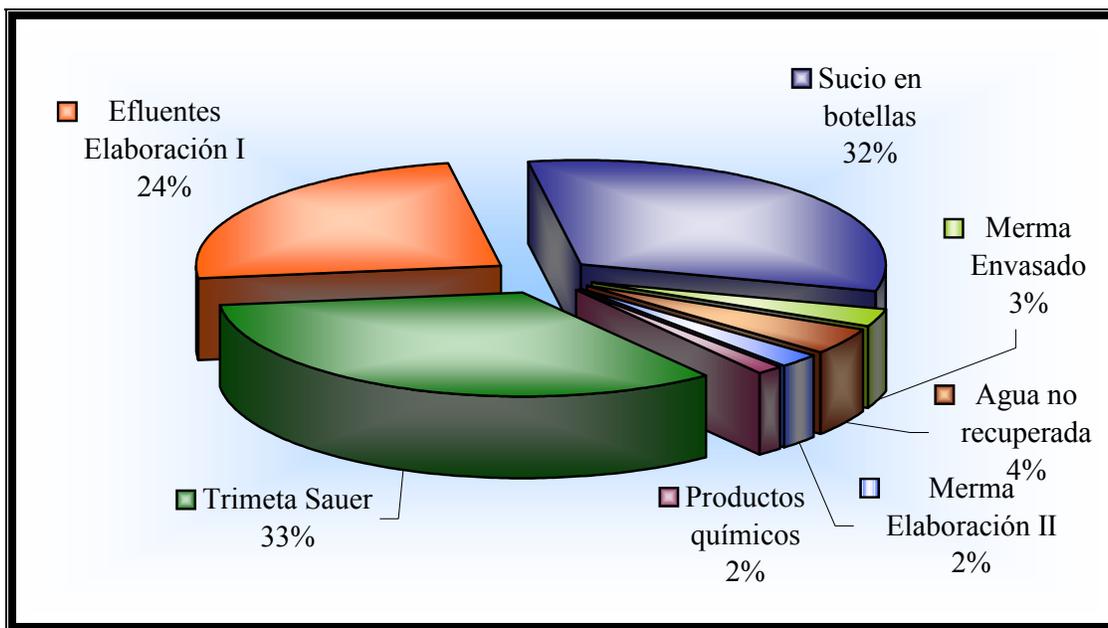
- ④ Tanques cilindro cónicos.
- ④ Cubas de maduración.
- ④ Tanques de gobierno.
- ④ Tanques buffers del sistema de filtración de cerveza.

De la lista anterior solo podrían ser lavados con soda cáustica los tanques cilindro cónicos y las cubas de maduración, es decir, que es factible realizarles el procedimiento de desfogue.

La sustitución del uso del P3- Trimeta Sauer por soda cáustica en la limpieza de los mismos, representaría una disminución del 25% del consumo total de P3- Trimeta

Sauer, es decir, que de 3.900 Kg de consumo promedio mensual bajaría aproximadamente a 3.000 Kg como promedio mensual.

Al calcular el índice de fósforo del P3- Trimeta Sauer tomando en cuenta la reducción, se obtiene como resultado 3,0 gr P/ hL, es decir, que el porcentaje de aporte disminuiría de 48% a 33% aproximadamente como se observa en el GRÁFICO N° 2, esto se vería reflejado en el descenso del índice total de la cervecería en un 20% aproximadamente.



**GRÁFICO N° 2.** Índices de fósforo en los efluentes de la cervecería con la disminución del consumo de Trimeta Sauer- Noviembre 2001.

Cabe destacar, que la solución detergente a base de soda cáustica debe tener una concentración del 2,5% en peso, lo que se traduciría en un consumo mensual aproximado de 1.125 Kg / mes.

Desde el punto de vista económico se evidenciaría una disminución en los costos asociados a la compra de detergentes, ya que la soda cáustica posee un bajo costo unitario (198 Bs. / Kg).

El costo de la soda sería 222.750 Bs. / mes, sumado a los 7.554.000 Bs. / mes que representan los 3000 Kg de P3- Trimeta Sauer, se tendría un costo total de detergentes 7.776.750 Bs. / mes, que al compararlos con el costo actual (9.820.200 Bs. / mes), la disminución sería de un 20% (2.043.450 Bs. / mes aproximadamente).

Concretando esta alternativa, la sustitución del 25% del consumo P3- Trimeta Sauer por soda cáustica es favorable desde todo punto de vista, contribuyendo con una disminución del 20% del índice de fósforo en la cervecería.

### **10.3. ALTERNATIVA N° 3. SUSTITUCIÓN DEL P3- TRIMETA SAUER POR P3- TRIMETA OP 157 Y SODA CÁUSTICA.**

Si se sustituye el 75% del consumo total de P3- Trimeta Sauer por P3- Trimeta OP 157 y el otro 25% por soda cáustica, se obtendría un resultado más favorable que en las alternativas anteriores. Cabe destacar, que estas sustituciones estarían basadas en las condiciones presentadas en las alternativas N° 1 y 2.

El consumo de los detergentes sería aproximadamente 3.750 Kg de P3- Trimeta OP 157 y de 1.125 Kg de soda cáustica, representando un costo total de 15.159.450 Bs. / mes, el cual comparativamente es menor que el costo total calculado en la alternativa N°1 (19.475.625 Bs. / mes.), es decir, que sería más favorable desde el punto de vista económico.

Desde el punto de vista ecológico esta alternativa sería favorable, ya que el aporte de fósforo proveniente del uso de detergentes disminuiría en un 100%, lo que significaría que el índice de fósforo mensual descendería en un 47% aproximadamente.

### **10.4. ALTERNATIVA N° 4. CORRECCIÓN DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL CONSUMO DE DETERGENTES EN LOS SISTEMAS DE CIP'S.**

En los sistemas de CIP'S (limpieza en sitio) existen una serie de factores que influyen en el consumo de los productos químicos detergentes.

Entre los factores que pueden influir sobre el consumo de P3- Trimeta Sauer en los sistemas de CIP'S de los TCC, cubas de fermentación, tanques buffers y de gobierno, tenemos:

- ④ **La concentración de la solución detergente** debe ser la adecuada, es decir, que solo se consuman las cantidades planificadas de productos concentrados. Las causas que ocasionan esto son: 1) Actualmente no se alcanzan las velocidades teóricas de flujo en las tuberías de los sistemas de CIP'S, impidiendo alcanzar un régimen de flujo turbulento, el cual es el adecuado para este tipo de limpiezas; 2) Cuando se realiza la reposición del detergente, se debe efectuar a la misma temperatura a la que se encuentre la solución a completar, debido a que la concentración es medida por conductividad la cual es función de la temperatura. 3) Asegurar que los tanques antes de ser lavados estén completamente vacíos, ya que cualquier contenido adicional de agua que se encuentre dentro del tanque va a diluir la solución detergente, y como estas son utilizadas varias veces hasta que pierdan sus poder detergente, surge la necesidad de la reposición para volver a la concentración deseada.
- ④ **Pre- limpiezas deficientes.** En las pre- limpiezas se tiene como objetivo desalojar el sucio superficial que se encuentre adherido a las paredes internas del tanque, preparándolo para dar paso a la solución detergente encargada de remover el sucio fino, entonces, si la pre- limpieza no es eficiente implica que cuando se aplique la limpieza, el detergente se consume con el sucio superficial, ocasionando la necesidad de reposiciones adicionales del detergente.
- ④ **Modificación en el orden del plan de producción de la cerveza.** Actualmente, se efectúa un plan de tipo aleatorio, a lo largo del cual se van realizando las limpiezas cuando hay cambios de productos. Sin embargo, si se realiza un plan “ideal” de producción de las áreas de elaboración se disminuiría el número de limpiezas, y a su vez el consumo de detergentes.

❶ **Implementación de Procesos Unitanques.** Actualmente, en la Cervecería Polar Los Cortijos, los procesos de fermentación y maduración de la cerveza se realizan en dos tanques distintos. La implementación de procesos unitanque, no es más que realizar la fermentación y la maduración en los TCC, evitando así las mermas de productos originadas por el trasiego de los mismos, así como también, se disminuiría el consumo de detergentes y desinfectantes por tener que realizar menor número de limpiezas en menor número de tanques.

En definitiva, la corrección de esta serie de factores reducirían los altos consumos de detergentes, promoviendo el descenso del aporte de fósforo por los efluentes que se generan en el empleo de los mismos.

#### **10.5. ALTERNATIVA N° 5. DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN LOS EFLUENTES DEL ÁREA DE ELABORACIÓN I.**

Casi el 20% del aporte de fósforo proviene de los efluentes del Área de Elaboración I, y para la reducción del contenido de fósforo en estos efluentes se planteó como alternativa la de desalojar de la planta todo el nepe húmedo que se produzca sin atravesar por el proceso de secado, evitando así la formación del jugo de nepe y del decantado del mismo, previniendo el aporte de fósforo por este concepto.

Mediante la ejecución de esta alternativa se disminuiría el contenido de fósforo en los efluentes del área de elaboración I en un 8% aproximadamente, es decir, el índice de fósforo mensual debe disminuir hasta un valor de 9,9 gr P/ hL.

#### **10.6. OBSERVACIONES ACERCA DEL CONTENIDO DE SUCIO DENTRO DE LAS BOTELLAS RETORNABLES.**

El contenido de sucio dentro de las botellas retornables aporta aproximadamente el 25% de la carga de fósforo que se descarga hacia la PTAR. El plantear una alternativa para la disminución del mismo es sumamente difícil, debido a que el volumen del

contenido de sucio es una variable aleatoria e imposible de controlar antes de que las botellas retornen a la planta. Por lo tanto, no se encontró una alternativa viable.

A continuación se presenta como información adicional una estimación del volumen de cerveza que forma parte del sucio contenido en las botellas que retornan a la planta:

Una persona que consume 5 botellas de cerveza “polarcita” (1,11 L). Al retornar a la cervecería se procede al lavado de las botellas para la reutilización de las mismas. Como se dijo anteriormente, por cada botella lavada se descargan 10,2 mgP aproximadamente, es decir, que por las 5 botellas se descargarán 51,1 mgP. Si suponemos que todo el fósforo descargado es producto de la cerveza remanente (sin ningún aporte de fósforo adicional) y dividimos los 51,1 mgP entre la concentración de fósforo promedio de la cerveza (237,3 mgP / L) se obtienen 0,215 L. En resumen, la persona consumió 5 botellas, pero si le restamos el volumen obtenido de los restos de cerveza que regresaron a la planta se puede decir que la persona se dejó de tomar 1 botella de cerveza.

Si se extrapolan estos datos al mes de noviembre de 2001, obtenemos lo siguiente: se llenaron 73.493.532 botellas de cerveza “polarcita”, que representan 163.315.564 L de cerveza de los cuales el 4,4% (3.265.669 L) es devuelto a la cervecería como parte del sucio contenido dentro de las botellas.

## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones alcanzadas después de haber realizado la determinación de las fuentes de aporte de fósforo en los efluentes de la cervecería y las alternativas para disminuir su impacto.

- ☉ Según los objetivos planteados, se realizó el estudio de las alternativas dentro de los procesos productivos de la cervecería con la finalidad de disminuir el contenido de fósforo en los efluentes industriales.
- ☉ La reproducibilidad del método empleado para los análisis del contenido de fósforo en agua residual es de 99%, con una desviación estándar de  $\pm 0,001\%$ .
- ☉ Los efluentes del Área de Elaboración I representan el 20% aproximadamente del índice total de fósforo en los efluentes de la cervecería.
- ☉ De la producción total de la cervecería, aproximadamente el 4% retorna formando parte del sucio contenido dentro de las botellas retornables, lo que representa alrededor del 25% del índice total de fósforo en los efluentes de la cervecería.
- ☉ El P3- Trimeta Sauer es el producto químico detergente usado en la limpieza de tanques con el más alto contenido de fósforo con un aporte de 287,9 gr P/ Kg y representa alrededor del 48% del índice total de fósforo.
- ☉ El menor aporte dentro del índice total de fósforo son los efluentes generados por concepto de productos químicos, merma de envasado, merma de elaboración II y agua recuperada con 9% del total de este elemento.
- ☉ La sustitución del consumo del detergente P3- Trimeta Sauer por el P3- Trimeta OP 157 representa un descenso del 47% aproximadamente en el índice total de fósforo de la cervecería, lo que repercute en un aumento en los costos asociados de un 50%.

- El 25% del consumo de P3- Trimeta Sauer puede ser sustituido por soda cáustica, contribuyendo con la disminución del 20% del índice de fósforo total de la cervecería y el descenso del 20% de los costos actuales asociados.
- Empleando una combinación de P3- Trimeta Op 157 y soda cáustica para la limpieza de los diferentes tanques como detergentes sustitutos del P3- Trimeta Sauer se disminuye en un 47% el índice de fósforo total de la cervecería.
- Asegurar que la concentración de las soluciones detergentes sea la adecuada, mejorar la eficiencia en las pre- limpiezas y evitar las modificaciones en el plan de producción son acciones que se deben llevar a cabo para evitar el aumento en los consumos de detergentes en los sistemas CIP'S.
- La implementación de Procesos Unitanques en la Fermentación- maduración de la cerveza conlleva a la disminución de las mermas de productos y del consumo de detergentes, promoviendo el descenso del aporte de fósforo de estos efluentes.
- Si se desaloja todo el nepe producido en forma húmeda, disminuye en un 8% aproximadamente el índice de fósforo de la cervecería.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

BRODERIK, HAROLD. “El Cerveceros en la práctica. Un manual para la industria cervecera”. Asociación de Maestros Cerveceros de las Américas.

FONDONORMA, “COVENIN 2709 (R) Aguas Naturales, Industriales y Residuales. Guía para técnicas de muestreo”. 2002.

HAMBURG, Morris. “Statistical Análisis for Decisión Making”. Harcourt Brace Jovanovich Publishers. 1987.

MANUAL INTRODUCTORIO PARA EQUIPOS SPECTRO ICP. PLS de Venezuela, C. A.

METCALF & EDDY. “Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, vertido y reutilización”. Edit. Mc Graw- Hill. España. 1995.

PERRY, Robet. “Perry. Manual del Ingeniero Químico”. McGraw-Hill. México. 1992.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1998. APHA- AWWA- WEF.

STAERKER, Knut. “Ecología. Contaminación ambiental”. Caracas. Venezuela. 2000.

VEREIJKEN & YSPEERT. “Anaerobic Wastewater Treatment. Technology Process Description and Anaerobic Process Technology”. PAQUES B. V. 1993.

WINKLER, MICHAEL A. “Tratamiento biológico de aguas de desecho”. Editorial LIMUSA. México. 1994.

## APÉNDICE A. Determinación del contenido de fósforo total en los efluentes de la cervecería.

El presente método para la medición del contenido de fósforo total en los efluentes cerveceros esta basado en la Metodología Estándar 4500-P C. “Método Colorimétrico del Ácido Vanadomolibdfosfórico” y en el “Método Estandarizado 4500P- B. Preparación de muestras” [STANDARD METHOD, 2000], con ciertas modificaciones.

A continuación se presenta el método de ácido Nítrico- Perclórico para la preparación de las muestras:

### *Equipos:*

- ◆ Plancha de calentamiento.
- ◆ Careta protectora.
- ◆ Gafas protectoras.
- ◆ Beakers de 100 ml.
- ◆ Vidrios de reloj.

### *Reactivos:*

- ◆ Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado.
- ◆ Ácido Perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) p.a. concentrado.
- ◆ Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ ) concentración de 6N.
- ◆ Solución indicadora de fenolftaleína.

### *Procedimiento experimental:*

- ◆ Tomar una alícuota de 25 ml de la muestra que contenga la cantidad de fósforo deseada.
- ◆ Colocar el beaker con la muestra sobre la plancha de calentamiento, y evaporar hasta 10- 15 ml.
- ◆ Añadir 5 ml de una mezcla 1:1 de  $\text{HNO}_3$  con  $\text{HClO}_4$ .

- ◆ Tapar el beaker con el vidrio de reloj.
- ◆ Calentar en la plancha y evaporar suavemente hasta que empiecen a aparecer humos blancos.

*Nota: levantar el vidrio de reloj cuando se observe alta acumulación de vapores.*

- ◆ Si la solución no es transparente mantener tapado con el vidrio de reloj hasta que se aclare.
- ◆ De ser necesario añadir 5 ml más de la mezcla de ácidos, para ayudar la oxidación.
- ◆ Enfriar la solución digerida.
- ◆ Añadir una gota de solución acuosa de fenolftaleína.
- ◆ Añadir solución de NaOH 6N hasta que la solución se torne de color rosa pálido.

*Precaución: Las mezclas de  $\text{HClO}_4$  y materia orgánica pueden explotar violentamente. Evítense el riesgo tomando las siguientes precauciones: a) No añadir  $\text{HClO}_4$  a una solución caliente que pueda contener materia orgánica. b) No producir vapores de  $\text{HClO}_4$  en campanas de extracción ordinarias. c) No permitir nunca que las muestras digeridas se evaporen a sequedad.*

Luego de la digestión se debe seguir el procedimiento que se describirá a continuación, llamado método del ácido vanadomolibdofosfórico modificado, para determinar la cantidad de fósforo total en la muestra:

*Equipos:*

- ◆ Espectrofotómetro, para su uso a una longitud de onda de 420 nm.
- ◆ Balón aforado de 100 ml.

*Reactivos:*

- ◆ Reactivo vanadato- molibdato:

- 1) Solución A: Disolver 25 g de molibdato amónico,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en 300 ml de agua destilada.
- 2) Solución B: Calentar hasta ebullición 300 ml de agua destilada y disolver 1,25 g de metavanadato de amonio,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,. Enfriar y añadir 330 ml de HCl concentrado. Enfriar la solución B a una temperatura ambiente.
- 3) Mezclar la solución A con la B y aforar a 1 Lt.

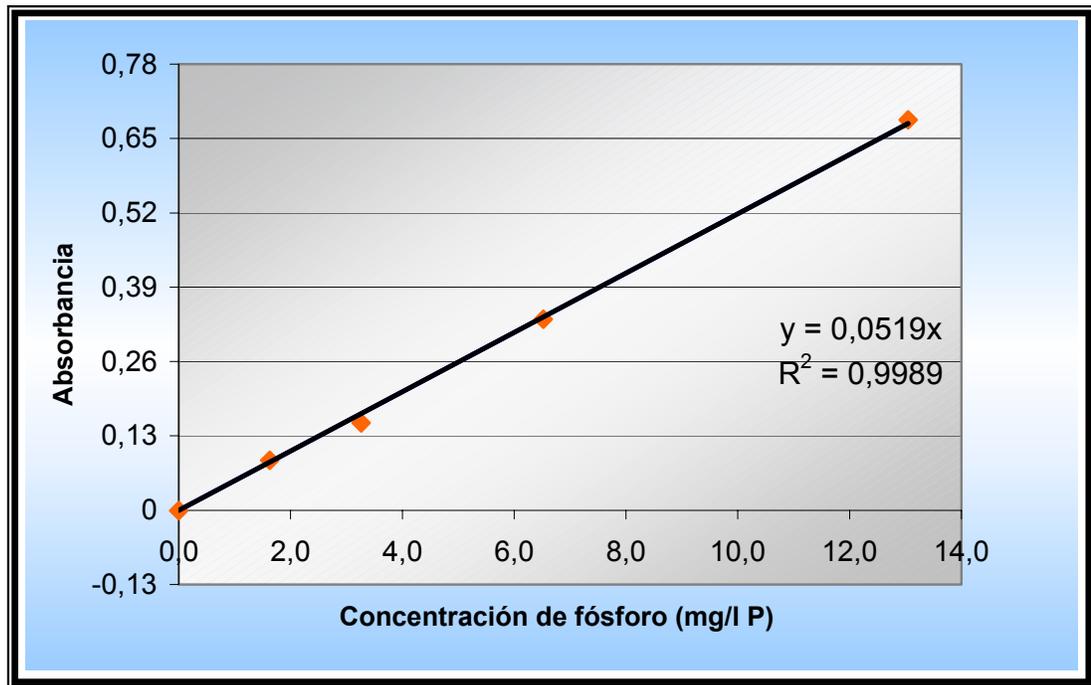
*Procedimiento:*

- ◆ Trasvasar la muestra digerida en un balón de 100ml.
- ◆ Añadir 10 ml de reactivo vanadato- molibdato.
- ◆ Completar hasta el aforo con agua destilada.
- ◆ Preparar un blanco con 25 ml de agua destilada, utilizando el mismo procedimiento de digestión.
- ◆ Esperar 10 minutos o más.
- ◆ Medir en el espectrofotómetro la absorbancia de la muestra frente a un blanco a una longitud de onda de 420 nm.

Previamente se debe construir la curva de calibración para lo que se deben utilizar volúmenes adecuados de solución patrón de fosfato, y llevar a cabo el siguiente procedimiento:

- 1) Preparar un blanco, tomando 25 ml. de agua destilada y generándole el color mediante la adición de 10 ml del reactivo vanadato- molibdato.
- 2) Preparar las soluciones patrón de fósforo, a partir del patrón de una sal de fosfato, a las concentraciones a las cuales se desee construir la curva de calibración.
- 3) Medir en el espectrofotómetro las concentraciones de fósforo frente a un blanco, a una longitud de onda de 420 nm.

Con los resultados se construye la curva:



**GRÁFICO N° 3.** Curva de calibración para el método colorimétrico del ácido vanadomolidfófico.

Finalmente, la concentración de fósforo en la muestra viene dada por la siguiente expresión:

$$[P] = \frac{a}{m} * Factor \quad (13)$$

Donde:

$[P]$ : Concentración de Fósforo (mg P/ L).

$a$ : Valor de absorbancia a la longitud de onda de 420 nm (adimensional).

$m$ : Pendiente de la curva de calibración (L/ mg P).

$Factor$ : Factor de dilución, alícuota inicial dividido entre el volumen final.

## **APÉNDICE B. Determinación del contenido de fósforo dentro de las botellas que retornan a la cervecería.**

Para la determinación del contenido de fósforo dentro de las botellas retornables se debe seguir el siguiente procedimiento:

### **Preparación de la muestra.**

1. Recolectar en un balón de 1 L el sucio contenido en el interior de las botellas que van a conformar la muestra (10 botellas). Para lograr arrastrar todo el sucio se debe lavar el interior de la botella con agua destilada.
2. Aforar el balón con agua destilada.

### **Determinación del contenido de fósforo total.**

1. Tomar una alícuota de 25 ml de la muestra preparada.
2. Determinar el contenido de fósforo total empleando el método analítico descrito en el Apéndice A.

Luego de obtener el valor de concentración de fósforo en la muestra se debe realizar el cálculo del fósforo contenido por botella. Aplicando la siguiente ecuación:

$$m_i = \frac{C_i \cdot V_i}{n_b} \quad (14)$$

Donde:

$m_i$ = Cantidad de fósforo contenida en 1 botella (mg).

$C_i$ = Concentración de fósforo en la muestra (mg P/ L).

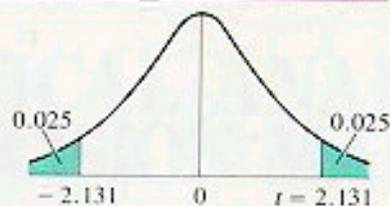
$V_i$ = Volumen de la muestra (L).

$n_b$ = Número de botellas que conforman la muestra (botellas).

**APÉNDICE C. Tabla Estadística- t de Student. [Hamburg]**

**TABLE A-6**  
**Student's *t* distribution**

**Example** For 15 degrees of freedom, the *t* value that corresponds to an area of 0.05 in both tails combined is 2.131.



Degrees of Freedom	Area in Both Tails Combined			
	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.314	12.706	31.821	63.657
2	2.920	4.303	6.965	9.925
3	2.353	3.182	4.541	5.841
4	2.132	2.776	3.747	4.604
5	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.699	2.045	2.462	2.756
30	1.697	2.042	2.457	2.750
40	1.684	2.021	2.423	2.704
60	1.671	2.000	2.390	2.660
120	1.658	1.980	2.358	2.617
Normal Distribution	1.645	1.960	2.326	2.576

Source: From Table III of Fisher and Yates: *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, published by Longman Group, Ltd., London (1974) 6th edition (previously published by Oliver and Boyd, Ltd., Edinburgh), and by permission of the authors and publishers.