

Análisis de algunos elementos contenidos en las vinazas procedentes de una destilería de alcoholes que utiliza maíz como materia prima ---

ROBERTO SACCGNE
 Ing. Agrónomo

HERMANN D. TOBLER BOTTINI
 Ing. Agrónomo

*Trabajo realizado en los laboratorios
 de la Cátedra de Industrias Agrícolas.*

El problema de la utilización de las vinazas de destilería puede ser planteado con dos finalidades principalmente. En primer término, con una preocupación económica: la de recuperar su contenido salino para la utilización posterior como abono mineral. Y también, con un propósito higiénico, sobre todo en ubicaciones donde la evacuación de las vinazas se ve dificultada por las características del lugar. Podríamos agregar que el planteamiento de la utilización de las vinazas, con más frecuencia, ha derivado principalmente de la necesidad de contemplar una situación de higiene pública, más que de una cuestión de naturaleza económica.

De un modo general, en el estado actual de la técnica, puede afirmarse que la eliminación de las vinazas de destilería — ya sea considerada la cuestión en el aspecto higiénico o en el técnico-económico — y ya se traten de destilerías utilizando distintas materias primas (cereales, melazas, tubérculos, etc.) no ha sido resuelto en forma definitivamente satisfactoria. En

el presente trabajo adelantamos que no nos ocuparemos, de este aspecto del problema de las vinazas. (1).

En la literatura técnica nacional, no existen referencias sobre investigaciones relativas a la utilización industrial de la vinazas de destilería. Y en la literatura extranjera de que se ha dispuesto, si bien se mencionan numerosos y valiosos trabajos sobre vinazas de destilerías que utilizan melazas como materias primas, no hemos encontrado antecedentes sobre vinazas de destilerías de granos.

Desde el punto de vista bromatológico, en cambio, las vinazas de maíz han sido estudiadas en nuestro país por los Profesores J. DE L'HARPE y PEDRO MENENDEZ LEES (2) y posteriormente por J. DE L'HARPE y J. PIÑEYRUA (3). Estos investigadores como conclusión de sus estudios, afirman que las vinazas de maíz han demostrado ser un excelente suplemento de ración y poseen propiedades galactógenas.

La falta de antecedentes, en cuanto a otros posibles planos de estudio sobre la utilización de las vinazas de maíz, es la razón por la cual el Profesor de Industrias Agrícolas de la Facultad de Agronomía, Ing. Agr. PEDRO MENENDEZ LEES nos indicó este tema de investigación, realizado en los Laboratorios de su Cátedra, y teniendo en cuenta también que la única destilería de alcoholes, en funcionamiento en el Uruguay, utiliza maíz (*Zea mays*) como materia prima.

Las vinazas utilizadas en la presente investigación proceden según lo expuesto de la Destilería de Alcoholes de la Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland, ubicada en Capurro (Ciudad de Montevideo), agregándose que

(1) En la Revista de la Asociación de Ingenieros Agrónomos 1940, N.º 2, hemos desarrollado el tema « Vinazas, su utilización y evacuación ».

(2) J. de L'HARPE y P. MENENDEZ LEES. — Valor forrajero de los residuos de las destilerías de maíz. Revista de la Facultad de Agronomía N.º 6. - Enero de 1932. - Pág. 227.

(3) J. DE L'HARPE y J. PIÑEYRUA. — Ensayos de alimentación de vacas lecheras con vinazas frescas (de maíz). Revista de la Facultad de Agronomía N.º 16. - 1938.

la sacarificación del maíz se verifica con malta y su fermentación por el sistema Amylo.

El propósito, por consiguiente de este trabajo, es el de aportar antecedentes técnico-analíticos para contribuir a facilitar el mejor y más amplio estudio del problema de las vinazas de destilería de cereales, especialmente desde el punto de vista de su posible utilización industrial en el futuro. De manera que no nos limitaremos a exponer simplemente los resultados analíticos hallados, sino que también, expondremos con detalle, antecedentes sobre la toma de muestras y sobre los procedimientos analíticos empleados.

En esta forma consideramos que el presente aporte a la técnica de la utilización de los subproductos de la industria de la destilería de alcoholes podrá ser completado en el futuro, con investigaciones que abarquen un mayor número de determinaciones, si ello se considerase necesario, y los resultados que se expresan, podrán ser también justamente comparados.

El estudio que hemos practicado comprende:

- I. — Toma y preparación de la muestra para el análisis de la ceniza (sales minerales).
- II. — Técnicas analíticas y observaciones derivadas. Determinaciones efectuadas sobre las cenizas.

- 1) Sílice e insoluble
- 2) Calcio.
- 3) Sulfatos (en SO_3)
- 4) Fósforo (en P)
- 5) Potasio (en K)
- 6) Carbonatos (en CO_3)

III. — Resultados obtenidos expresados en:

- 1) Densidad a 15°C .
- 2) Extracto seco a $100^\circ\text{-}105^\circ \text{C}$.
- 3) Agua
- 4) Sales minerales

IV.—Contenido de las cenizas en 100 partes de vinazas
(en los elementos investigados).

V. — Valores promedios.

I

TOMA DE LA MUESTRA:

La vinaza se tomaba a la salida de diversos filtros prensa, recorriendo con el recipiente recolector las diversas canillas de cada filtro prensa.

Para cada muestra se tomaban 7 litros de vinaza.

Se agitaban perfectamente, separándose un litro para determinar: *a*) la densidad a 15° C. *b*) el extracto seco a 100° 105° C. *c*) agua y *d*) su contenido en sales minerales.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

Los 6 litros restantes se concentraban a fuego directo hasta adquirir un volumen de más o menos 3/4 litro, con las precauciones de práctica.

Finalmente, por pequeñas porciones (más o menos 20 c. c.) en cápsulas de porcelana, se llevaban a sequedad en baño de arena.

La incineración se comenzaba directamente sobre los mecheros hasta que cesara el desprendimiento de los alquitranes y finalizando la calcinación hasta obtención de cenizas blancas en la mufla.

Las cenizas correspondientes a los 6 litros de vinazas obtenidas de la manera anteriormente descripta, se guardaban en frascos de vidrio con tapón esmerilado, revolviéndose bien para homogeneizar la muestra.

Así se operó con todas las muestras utilizadas en este trabajo, a excepción de la muestra media, que se obtuvo en la misma forma, pero correspondiendo sus cenizas a 24 litros de vinazas que a su vez responden a 4 muestras de 6 litros cada una, tomadas en la forma descripta durante los días 20-22 y 28-6-1939 y 3-7-1939.

NUMERACIÓN DE LAS MUESTRAS:

Muestra	media tomada el	20-22 y 28 del 6 y 3 del 7 de 1939.
„ N.º 1 „ „	15-8-1939	
„ „ 2 „ „	16-8-1939	
„ „ 3 „ „	17-8-1939	
„ „ 4 „ „	29-8-1939	
„ „ 5 „ „	30-8-1939	
„ „ 6 „ „	5-9-1939	
„ „ 7 „ „	6-9-1939	
„ „ 8 „ „	8-9-1939	
„ „ 9 „ „	13-9-1939	
„ „ 10 „ „	19-9-1939	

II

TÉCNICAS ANALÍTICAS Y OBSERVACIONES DERIVADAS,

DETERMINACIONES EFECTUADAS SOBRE LAS CENIZAS.

1) *Determinación de sílice e insoluble.* Se trata la ceniza con HCl al 20% durante 1 y 1/2 hora al baño maría, cuidando que durante este tiempo no llegue a sequedad, en tal caso se le agrega más HCl (Para 5 grs. de cenizas fueron suficientes 25 cc. de HCl al 20%).

Transcurrida la hora y media, siempre a baño maría, se lleva a sequedad.

Luego se lleva a la estufa de aire, durante 6 horas, a la temperatura de 115-120° C., no pasando de esta temperatura.

Se trata con 25 cc. HCl concentrado, y se lleva a sequedad en baño maría, se termina el secado en estufa de aire a 115-120°C.

Se trata luego con HCl al 10 % (50 cc.), se trasvasa a un vaso de bohemia, se le agrega un poco de agua destilada y se lleva a una ligera ebullición, se decanta y se filtra sobre filtro tarado. Como a través del filtro puede pasar sustancia, se vuelven a filtrar las primeras porciones sobre el mismo filtro antes de lavar el precipitado a reacción neutra. Durante este lavado las aguas se recogen en distintas porciones, previniéndose de una filtración total en el caso de que volviese a pasar sustancia.

Las aguas de lavado, conjuntamente con el líquido filtrado se llevan a volumen conocido (500 cc.).

Esta solución clorhídrica de las cenizas, es utilizada para la determinación de los sulfatos, del calcio, del fósforo y del potasio (también sirve para determinar, si se investiga, el sodio, el magnesio, el hierro etc.).

El residuo insoluble recogido sobre el filtro tarado, se lleva a la estufa a temperatura de 100°-105 C., se enfría en desecador y se pesa. La diferencia de peso con el filtro vacío nos da la sílice e insoluble correspondientes a la cantidad de cenizas utilizadas.

2) *Determinación del calcio*.—Se toma una parte alícuota de la solución clorhídrica de las cenizas (en nuestro caso, como contienen muy poco calcio, operamos sobre 100 cc.).

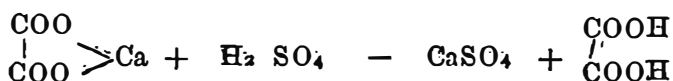
Son introducidos en un vaso de bohemia y se alcalinizan con amoníaco 1:1 y se le agregan 25 cc. de cloruro de amonio al 6%, precipitando así el hierro y el aluminio.

Se decanta y se filtra, lavando con agua caliente hasta que no dé reacción alcalina al papel de tornasol.

Sobre el filtrado se determina el calcio, precipitándolo en forma de oxalato de calcio mediante el agregado de 25 cc. de oxalato de amonio en solución saturada (o sea al 5 %) en caliente; se hierve durante unos instantes y se deja reposar 24-48 horas.

Luego se filtra sobre filtro común y se lava hasta que las aguas de lavado no den reacción de oxalato, lo que se comprueba por medio de KMnO_4 N/10. Cuando las aguas de lavado no decoloran la solución de permanganato, el exceso de oxalato de amonio ya ha sido eliminado.

El precipitado de oxalato de calcio que queda en el filtro se disuelve con ácido sulfúrico al 10%, formándose ácido oxálico y sulfato de calcio.



Se determina el ácido oxálico así formado, por medio de una solución décimo normal de permanganato de potasio. En nuestro caso como la cantidad de calcio era muy pequeña, utilizamos solución de permanganato de potasio N/50, (hay que tener presente que las soluciones de permanganato muy di-

huidas pierden facilmente su título y deben ser tituladas previamente a su uso).

Los c.c. de solución de permanganato de potasio normal diez gastados, multiplicados por 0,0028 dan CaO en gramos.

1 cc. de KMnO_4 N/50 equivale a 0.00056 de CaO .

3) *Determinación de sulfato (en SO_3).*—50 cc. de la solución madre se vierten en un vaso de precipitado, se llevan a ebullición y se le agrega BaCl_2 al 10 %, gota a gota, hasta que no se forme más precipitado y se hierve durante 5 minutos (en nuestro caso fueron suficientes 10 cc. de cloruro de bario al 10 %).

Se deja decantar, se filtra sobre filtro de cenizas conocidas (operamos con filtros banda negra N.º 589¹ de 15 cm.) y se lava hasta reacción negativa de cloruro de bario, lo que se comprueba recogiendo las aguas de lavado sobre ácido sulfúrico. Cuando este no precipite con dichas aguas, quieredecir que el precipitado está exento de cloruro de bario.

El precipitado con el filtro se secan en la estufa, luego se calcinan en un crisol previamente tarado; una vez calcinado el filtro y que no haya más carbón, se le agregan dos gotas de ácido nítrico y una de ácido sulfúrico, (con el objeto de regenerar los sulfatos reducidos por el carbón del filtro). Se continúa calcinando hasta la obtención de cenizas blancas, se enfría en el desecador y pesa.

La diferencia de peso anotado, multiplicada por 0.343 nos da el SO_3 correspondientes a los 50 cc. de solución empleada.

4) *Determinación del fósforo (en P).*—Se toma una parte alícuota de la solución madre (en nuestro caso 25 cc.) que se vierten en una cápsula de porcelana y se evapora a sequedad en baño maría. Se trata entonces con 10 cc. de ácido nítrico puro, evaporándose nuevamente a sequedad en baño maría. Trátase otra vez con 10 cc. de ácido nítrico puro, y nuevamente se lleva a sequedad a baño maría, finalmente se le trata por tercera vez con 10 cc. de ácido nítrico puro y evapórase a sequedad.

Hecho esto, se disuelve el extracto con 10 cc. de ácido nítrico 1:1 y se pasa a un vaso de precipitado (de 800 cc.); lavando repetidamente la cápsula con agua destilada y vertiendo estas

aguas de lavado en el mismo vaso; luego se le agregan 20 a 25 cc. de ácido nítrico puro D. 1,40; 75 cc. de una solución compuesta por:

$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	400 grs.
HNO_3 (D 1,4)	500 c.c
$\text{H}_2 \text{O}$ destilada	1000 c.c

y además se le agregan 150 cc. de solución de molibdato de amonio al 3 % (en la preparación de esta solución se agrega amoníaco, previamente al enrase, en cantidad suficiente para que la solución quede límpida).

Se lleva a un baño de arena durante 12 horas a una temperatura de más o menos 40°C ; cubriendo el vaso con un vidrio de reloj.

Luego se filtra, en filtro banda azul N.º 589³, previamente tarado, luego de haber permanecido durante tres horas en estufa a 60°C . (hemos utilizado también y con éxito, dos filtros banda negra N.º 589¹).

El precipitado se lava con una solución de nitrato de amonio al 5%, hasta que las aguas de lavado no den coloración con solución de ferrocianuro de potasio al 10%.

Como el precipitado de fosfomolibdato de amonio queda fuertemente adherido a las paredes del vaso, es conveniente retirarlo por medio de una varilla de vidrio provista de goma y mediante pequeños agregados de solución de nitrato de amonio.

El precipitado así obtenido se seca en la estufa a 60°C . durante 12 horas, se enfría en desecador y una vez frío se pesa.

El peso obtenido de fosfomolibdato de amonio multiplicado por 0,0373 da el P_2O_5 correspondiente, y si dicho peso se multiplica por 0,0163 nos da el P.

OBSERVACIONES:

Al hacer empleo de esta técnica se debe tener presente que 1 c. c. de solución de molibdato de amonio al 3% precipita 0,001 grs. de P_2O_5 .

5) *Determinación del potasio (en K).* — De la solución madre de cenizas, se toman 25 cc., se llevan a un vaso de precipitados, se neutralizan con soda más o menos normal;

se agregan unas gotas de cloruro férrico y unas gotas de ácido acético glacial y 10 cc. de acetato de sodio al 10%; se llevan a ebullición, formándose un precipitado. Se decanta, se filtra en filtro común humedecido y se lava a reacción neutra. Se trasvasa el líquido filtrado a una cápsula de porcelana y se evapora a sequedad.

Una vez seco se le trata con 10 cc. de HCl al 10%, se disuelve el extracto seco, si llega a quedar un residuo insoluble se filtra sobre filtro húmedo y se lava hasta reacción neutra, se evapora nuevamente en baño maría y el extracto se disuelve con 10 cc. de HCl al 10%.

Se agregan 15 cc. de ácido perclórico al 20 % D 1.12 y se lleva a baño maría, manteniéndolo hasta desprendimiento de humos blancos y que el líquido tome una consistencia siruposa (si se llegara a secar antes de la aparición de los humos blancos, se hace un nuevo agregado de ácido perclórico). Se retira del baño maría y se le trata con 25 cc. de una solución de ácido perclórico en alcohol etílico (5 cc. en 250 cc. de alcohol etílico de 96° G. L.), quedando insoluble un precipitado de perclorato de potasio, se filtra sobre filtro tarado, desecado previamente en la estufa a temperatura de 60° C, lavándolo con la misma solución de ácido perclórico y alcohol. Se seca en estufa mantenida a 60° C. durante 3 horas, se enfría en desecador y se pesa.

Antes de llevarlo a la estufa es conveniente dejarlo secar en el medio ambiente. Durante el secado debe evitarse que la temperatura sobrepase los 60° C., pues el ácido perclórico a temperaturas superiores ataca al papel de filtro.

El peso de perclorato de potasio obtenido multiplicado por 0,2821 da la cantidad de potasio.

6) *Determinación de los carbonatos (en CO_2).*—Se hace una solución clorhídrica de las cenizas, empleando para ello 0gr5 de cenizas y 50 cc. de HCl N/10 previamente titulado, y agua destilada para aumentar el volumen, se lleva a ebullición, se retira del fuego y una vez fría se titula el exceso de ácido clorhídrico con NaOH N/10, utilizándose como indicador el metil-orange.

La diferencia entre los 50 cc. HCl N/10 y los cc. de soda N/10 utilizados, multiplicada por 0,003 da CO_3 .

III

Resultados obtenidos

Muestra N.º	Fecha	Densidad a 15° C.	Extracto seco a 100° C.	Agua	Genizas
Media	20-22-28/6/39				
	3/7/39	1011,1	2,897	97,103	0,311
1	15/8/39	1009,4	2,561	97,439	0,278
2	16/8/39	1010,4	2,737	97,263	0,293
3	17/8/39	1010,5	2,725	97,275	0,309
4	29/8/39	1009,5	2,629	97,371	0,306
5	30/8/39	1010,0	2,622	97,378	0,286
6	5/9/39	1009,5	2,535	97,463	0,290
7	6/9/39	1010,5	2,759	97,241	0,292
8	8/9/39	1011,0	2,847	97,152	0,287
9	13/9/39	1011,5	2,963	97,037	0,293
01	19/9/39	1011,7	2,993	97,007	0,294
Promedios		1010,4	2,752	97,248	0,294

IV

100 Partes de Genizas contienen;

Muestra N.º	Silice e insoluble	CaO	SO ₃	CO ₃	P	K
Media	9,98	0,31	2,41	23,04	19,77	28,89
1	12,61	0,33	1,79	23,44	21,80	32,10
2	13,41	0,33	1,06	25,33	22,81	27,63
3	12,56	0,27	2,70	24,43	—	—
4	11,54	0,23	2,24	23,65	—	—
5	13,73	0,26	1,71	23,48	19,90	27,99
6	9,92	0,20	1,33	26,17	19,14	27,39
7	6,67	0,25	1,03	24,05	21,33	28,22
8	3,12	0,18	1,28	26,27	21,27	37,91
9	4,51	0,22	0,72	24,87	22,78	34,66
10	3,84	0,29	1,00	23,22	22,42	37,50
Promedios	9,25	0,26	1,57	24,36	21,25	30,25

100 litros de vinaza contienen

Datos promedios

Densidad a 15° C.	1010,4	
S. seca a 100° C.	2,752	Kilos
Agua	97,248	„
Cenizas	0,294	„
Silice e insoluble	0,027	„
CaO	0,00076	„
SO ³	0,00461	„
CO ³	0,07162	„
P	0,06247	„
K	0,08893	„

Del cuadro de resultados que antecede, y en base a las determinaciones analíticas practicadas sobre las vinazas de una destilería de alcoholes que utiliza maíz como materia prima, se ha constatado que su contenido salino más importante se refiere al potasio y al fósforo.

Cien litros de dichas vinazas contienen 62 grs. de P. y 89 gramos de K aproximadamente.

En una elaboración de una cuba de fermentación, por lo tanto, que en el método Amylo es generalmente de 27 toneladas de materia prima — en la destilería de alcoholes referida — y aproximadamente 110.000 litros de vinazas, se obtendrían, en cifras redondas, 98 kilogramos de potasio y 68 kilogramos de fósforo, con sus pesos equivalentes en sus sales de combinación.