

METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DE FLOCULANTES EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUALES EN LA INDUSTRIA LÁCTEA

Yudith González Díaz*, Carlos Negro Álvarez**, José Falcón Hernández*, Elena de la Fuente**, Angeles Blanco**

*Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, **Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España

Las industrias de procesos lácteos generan volúmenes considerables de residuales líquidos que constituyen contaminantes del medio ambiente. Por consiguiente, el objetivo del trabajo es desarrollar una metodología que permita determinar el tipo y dosis más efectiva de floculante. La metodología se basa en la medida del tamaño de cuerda de las partículas empleando la técnica de medida por reflexión de láser enfocado (FBRM) que permite estudiar en el residual lácteo, el mecanismo de floculación, el tipo y la dosis más efectiva de floculante a emplear y la naturaleza de los flóculos formados.

En el estudio se emplearon floculantes orgánicos sintéticos comercializados por la firma CIBA y se aplicó el modelo cinético de Smoluchowski al estudio de los procesos de floculación, defloculación y refloculación.

Se determinó que los floculantes no iónicos no inducen el proceso de floculación del residual lácteo mientras que los mejores resultados se obtienen con los floculantes aniónicos de muy alto peso molecular y densidad de carga media, especialmente con el Magnafloc LT-27.

Palabras clave: floculantes, residuales lácteos, flóculos, dosis óptima, FBRM

The industries of dairy processes generate considerable volumes of waste liquids that are polluting the environment. Therefore, the objective of the study is to develop a methodology to determine the type and most effective dose of flocculant.

The methodology is based on the measurement of the size of the particles using rope technique for measuring reflection of laser-focused (FBRM) that allows study in the residual milk, the mechanism of flocculation, the type and the most effective dose of a flocculant employ and the nature of the Flocculate trained.

The study used synthetic organic flocculants marketed by the firm CIBA and applied kinetic model of Smoluchowski to the study of the processes of flocculation, defloculación and refloculación. Non ionic flocculants were not able to induce the flocculation of these wastewaters. Very high molecular weight and medium charge density anionic flocculants, especially Magnafloc LT-27, induced the fastest flocculation process to form the largest flocs.

Key words: flocculants, milky waste, flocs, optimal dosage, FBRM

Introducción

El agua está considerada, hoy día, un bien escaso, de ahí que uno de los retos más importantes que actualmente tiene la industria moderna es el de hacer compatible la producción con la depuración de los residuos que se generan y la contaminan.

Este reto se pone de manifiesto en las industrias de procesos lácteos, donde los principales aspectos medioambientales tienen que ver con el elevado consumo de agua y la generación de residuales líquidos ricos en moléculas y alimentos orgánicos biodegradables y que generalmente

contienen también altos niveles de grasa y proteínas con bajo coeficiente de biodegradabilidad. La descarga de éstos, sin previo tratamiento a un curso de agua superficial se traducirá inevitablemente en un gran impacto ambiental, dependiendo obviamente de la carga contaminante y del caudal del cuerpo receptor. Históricamente para el tratamiento de los residuales lácteos han sido empleados diversos métodos de tratamientos fisicoquímicos y biológicos. Entre los más utilizados se encuentran: las lagunas aireadas /5/, la degradación anaerobia /9, el sistema de lodos activados /18, 19/ el sistema de una secuencia de reactores en serie /16/, la electrocoagulación /15/, la nanofiltración y las mem-

branas por osmosis inversa /10/, sin embargo, cada uno de estos sistemas presenta sus desventajas en el tratamiento de los residuales lácteos, por lo que es necesario continuar en la búsqueda de métodos alternativos de tratamiento.

La floculación es uno de los procesos alternativos de tratamiento que ha resultado ser más eficientes /1/, sin embargo, es también uno de los más complejos, debido a la gran variedad de aditivos de floculación que se utilizan y a la superficialidad del conocimiento actual sobre los mecanismos de interacción de estos aditivos con los componentes del residual, los cuales, en muchos casos, se basan en conocimientos empíricos sobre el funcionamiento de determinados floculantes.

El estudio de los procesos de floculación, comenzó modestamente en la segunda mitad del siglo xx. Las técnicas de medida se basaban, entonces, en la separación de las partículas por tamaños, mediante la sedimentación por gravedad o mediante la centrifugación a diferentes intensidades /13/. A pesar de que se conocía la importancia de las propiedades eléctricas de las partículas desde mediados del siglo xx, no se desarrollaron técnicas comerciales de medida basadas en éstas propiedades hasta los años 1970. Al mismo tiempo que evolucionaba el mundo de la electrónica, surgieron técnicas ópticas para la medida, fundamentalmente de la floculación mecánica de partículas, y posteriormente, se desarrollaron técnicas capaces de medir la distribución de tamaños de partícula y/o flóculos, obteniendo así una caracterización completa del proceso de floculación.

Al emplear en 1995 la técnica de medida por reflexión de rayo enfocado, se logra obtener, por vez primera, la distribución de tamaños de cuerda de partícula en tiempo real, en suspensiones diluidas o concentradas, sin ninguna

manipulación de éstas, no interfiriendo el método de medida en el proceso de floculación. Esta técnica ha sido utilizada en el estudio del proceso de floculación en la fabricación de papel /6, 7/, en la fabricación de fibrocemento /12, 14/, en las suspensiones minerales /17/ y en las dispersiones de silicona y de látex /13/, sin embargo, su aplicación al estudio de los procesos de floculación en el tratamiento de los residuales lácteos no está aún desarrollada, por lo que se desconocen los mecanismos de captación por el floculante de los compuestos presentes en el residual, las propiedades de los flóculos formados, su resistencia a las fuerzas hidrodinámicas y su reversibilidad, información clave en el proceso de tratamiento del residual.

Materiales y métodos

Equipamiento experimental

Para el seguimiento en tiempo real de la evolución del proceso de floculación de las suspensiones se utilizó la técnica FBRM. Este equipo se basa en la medida de distribución de tamaños de cuerda de partículas o agregados.

El modelo utilizado para la experimentación ha sido el modelo de laboratorio M500 comercializado por la compañía Mettler Toledo (figura 1). El equipo genera un haz de luz láser de 791 nm de longitud de onda, que es enfocado mediante una lente, que gira a 2268 rpm, en un punto focal a 0,20 μm de la superficie exterior de la ventana de zafiro situada en el extremo de la sonda introducida en la muestra. El giro de la lente produce una traslación del punto focal en el plano paralelo a la superficie de la ventana en forma de movimiento circular uniforme.

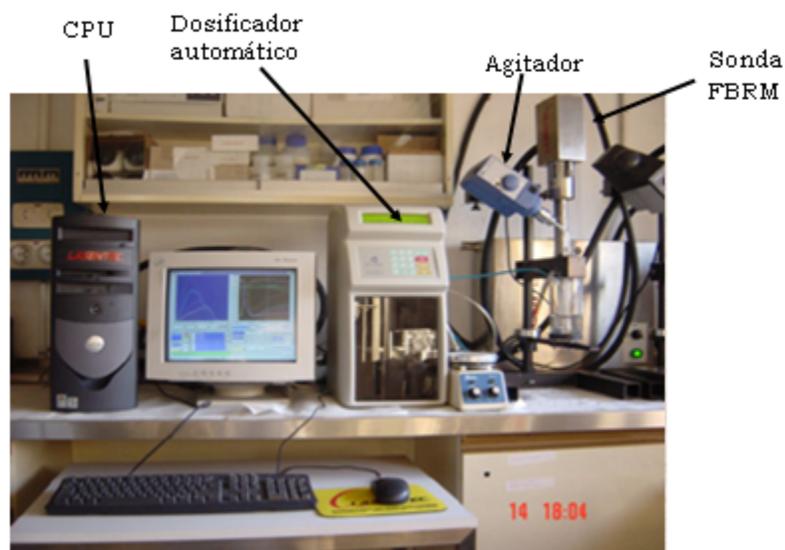


Fig. 1 FBRM Equipo de medida por reflexión de rayo enfocado.

Cuando una partícula intercepta la trayectoria del punto focal, la luz reflejada se conduce al detector, que recibe pulsos de luz que traduce a una corriente eléctrica amplificada, y la transforma en información digital que puede ser procesada y almacenada. La duración de los pulsos de luz permite calcular los tamaños de cuerda de las partículas. De esta forma, durante un determinado tiempo (duración de la medida), se recopilan longitudes de cuerda obteniendo al final de cada medida un histograma o distribución de tamaños de cuerda, característica de la forma, tamaño y concentración de las partículas en suspensión.

El equipo está ajustado para que proporcione una distribución cada 5 seg, ya que esta duración de la medida permite estudiar los procesos de floculación, defloculación y refloculación con una elevada estabilidad de los valores de los estadísticos estudiados, obteniendo distribuciones representativas de la población de partículas con una velocidad de respuesta muy alta.

Método experimental

Se introducen 200 mL del residual lácteo en el vaso de precipitados de 600 mL, donde se situó el sensor y el agitador del equipo FBRM en una posición fija. Se comenzó a realizar la medida del

tamaño medio de cuerda utilizando una velocidad de agitación de 205 rpm hasta la estabilización de la señal, o estado estacionario, alcanzado el cuál, se adicionó la dosis correspondiente de floculante. Transcurridos 5 minutos, se aumentó la agitación bruscamente hasta 600 rpm con el fin de destruir los flóculos formados. Al cabo de dos minutos se disminuyó la agitación al nivel inicial de 205 rpm para observar el proceso de refloculación. El procedimiento seguido se resume en el siguiente esquema:

- Tiempo = 0 min.: comienzo del experimento, agitación 205 rpm
- Tiempo = 5 min.: adición del floculante
- Tiempo = 10min: aumento de la agitación hasta 600 rpm.
- Tiempo = 12 min.: descenso de la agitación a 205 rpm
- Tiempo = 15 min.: fin del experimento.

Metodología para el estudio del proceso de floculación

Se adaptó el modelo cinético de Smoluchowski al estudio de los procesos de floculación, defloculación y refloculación. Esto permitió desarrollar una metodología en la que el estudio, control y optimización del proceso de floculación, se

lleva a cabo mediante la monitorización de la evolución de la distribución de tamaños de cuerda de las partículas en tiempo real, mediante un equipo de medida por reflexión de láser enfocado. Esta distribución contiene información sobre el tamaño y concentración de las partículas, cuya variación es inherente al proceso de floculación, con independencia del mecanismo por el que éste tenga lugar.

La metodología que se propone para el estudio de los procesos de floculación, defloculación y refloculación del residual lácteo se representa en la figura 2. La metodología consiste en estudiar la evolución del tamaño medio de cuerda con el tiempo, cuando se añade gradualmente un floculante mediante adiciones sucesivas, observando que tras cada adición se produce una perturbación que conduce a un incremento neto del tamaño medio de cuerda, hasta que la dosis de floculante supera la dosis óptima, entonces el valor del tamaño medio de cuerda oscila alrededor de un valor de equilibrio o incluso disminuye. Esto permite determinar la dosis óptima de floculante.

Además, se estudia el proceso de floculación desde el punto de vista de su cinética y de las propiedades de los flóculos formados. Tras la

adición de la dosis de floculante la evolución del número de cuentas medidas por segundo disminuye como consecuencia de la agregación de partículas para dar otras de mayor tamaño. Esta disminución puede ajustarse al modelo cinético modificado de *Smoluchowski* y así calcular su constante cinética de floculación, que indicará la eficacia del floculante. Cuando se incrementa la intensidad de agitación, tiene lugar la rotura de los flóculos formados, lo que produce un incremento del número de cuentas por segundo, que puede ajustarse al modelo cinético y obtener así la constante cinética de defloculación a esa intensidad de agitación, que permitirá conocer la resistencia de los flóculos en esas condiciones. Cuando la intensidad de agitación vuelve al nivel inicial, se puede producir la refloculación del sistema.

El ajuste de la evolución del proceso de refloculación al modelo de Smoluchowski se lleva a cabo de la misma manera que se ajustó el proceso de floculación, ya que, al reducir las fuerzas hidrodinámicas repentinamente, el proceso de floculación será el predominante durante un corto periodo de tiempo tras el cambio en las condiciones de agitación.

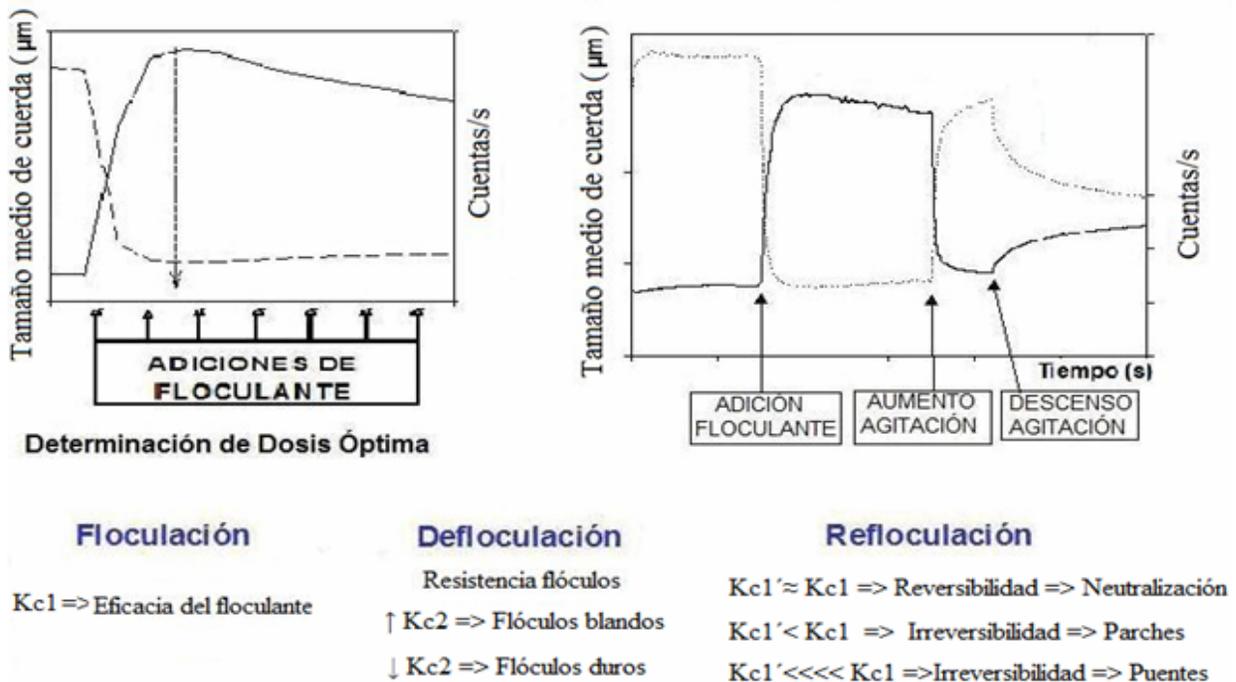


Fig. 2 Metodología para el estudio del mecanismo de floculación y las propiedades de los flóculos.

La comparación de las constantes cinéticas de refloculación y floculación permite determinar la reversibilidad de los flóculos, que es indicativa, a su vez, del mecanismo de floculación que tiene lugar.

Análisis de los resultados

En la figura 3 se muestra la evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, la defloculación y la refloculación con 5 mg/L de los floculantes utilizados. Previa a la adición de los

floculantes, la medida del FBRM era constante, indicando que la muestra se encontraba en estado de equilibrio. Al adicionar el floculante se produce la desestabilización del sistema. Al aumentar la intensidad de agitación a 600 rpm se evidencia la reducción en el tamaño medio de cuerda por la destrucción de los flóculos (proceso de defloculación). Finalmente cuando la fuerza de cizalla disminuye otra vez al valor inicial, ocurre un pequeño incremento en el tamaño medio de cuerda indicando que el nivel de refloculación que se alcanza para cada polímero es diferente.

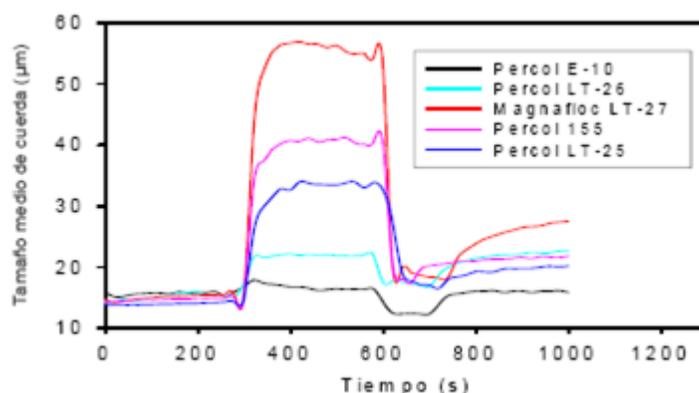


Fig. 3 Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación-defloculación-refloculación inducida por floculantes. Dosis de floculante = 5 mg/L.

En la figura 4 se muestran las constantes cinética de floculación (kc_1) y defloculación (kc_2) determinadas a partir de la ecuación modificada de Smoluchowski para los floculantes aniónicos a la dosis de 5 mg/L.

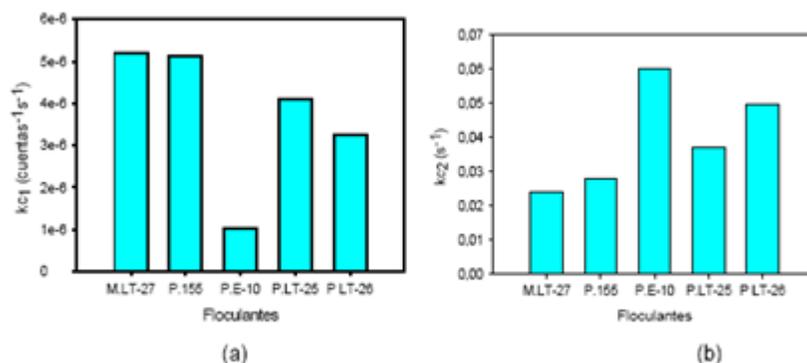


Fig. 4 Constante cinéticas de diferentes floculantes a 5 mg/L y 205 rpm. a) Constante cinética floculación (kc_1), b) Constante cinética defloculación (kc_2).

La floculación fue más rápida (valores mayores de kc_1) cuando se llevó a cabo utilizando los floculantes aniónicos de muy alta masa molecular y densidad de carga media Magnafloc LT-27 y

Percol 155, seguida del polímero de masa molecular alta y densidad de carga media Percol LT-25. La constante de defloculación de estos floculantes es mucho menor que las del Percol E-10 y Percol

LT-26. Hecho que indica su mayor resistencia a las fuerzas de cizalla y que corresponde a un mecanismo de floculación por formación de puentes /3, 4, 6/.

El valor de la constante de floculación, tras someter al sistema a un aumento de las fuerzas hidrodinámicas, y posteriormente volverlas nuevamente a su valor inicial, disminuye en todos los casos. El aumento de las fuerzas hidrodinámicas provoca la rotura de los flóculos, al ser la constante de defloculación mayor en dichas condiciones, esta rotura se da mayoritariamente por rotura del enlace entre la cadena de polímero, la superficie de la partícula y el cambio en la configuración del polímero, que pasa a tener una conformación plana, lo que no le permite mantener su interacción con otras partículas al no poder superar la doble capa eléctrica.

Si la intensidad de las fuerzas de cizalla es suficientemente elevada, puede producirse también la rotura de las cadenas de polímero.

Tras la defloculación, la conformación de gran parte de las cadenas de polímero será demasiado plana o estas cadenas serán demasiado cortas como para poder formar puentes entre las partículas, por lo que la refloculación tendrá lugar mayoritariamente mediante interacciones electrostáticas. Por lo tanto, cuando el floculante sea un polímero típicamente formador de puentes, estos polímeros tienen una densidad de carga baja o nula, la refloculación mediante interacciones electrostáticas no será posible o su extensión muy limitada/2, 7, 13/. Este hecho se reflejará en un valor de la constante de refloculación, $kc1'$, muy bajo comparado con el de floculación, $kc1$, como se representa en la figura 5.

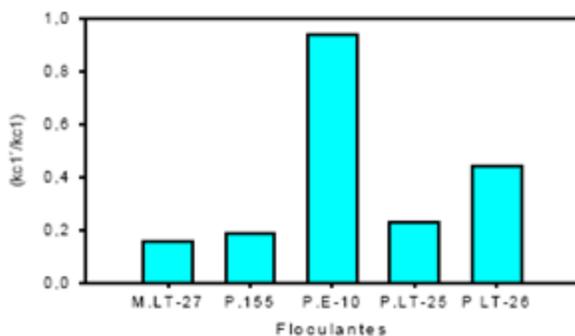


Fig. 5 Relación entre las constantes cinéticas de floculación ($kc1'$ / $kc1$) de diferentes floculantes a 5 mg/L y 205 rpm.

La constante de defloculación durante el proceso de refloculación disminuye también, como consecuencia del nuevo mecanismo de floculación. La constante de defloculación correspondiente al proceso de refloculación representa las propiedades de los flóculos formados, que parecen ser más resistentes a las fuerzas de cizalla que los formados durante la primera etapa de floculación. Los flóculos formados por el Magnafloc LT-27, Percol 155 y Percol LT-25 siguen siendo los más resistentes a las fuerzas de cizalla, como indican los valores de $kc2'$.

El caso opuesto lo representa el Percol E-10, cuyas constantes de floculación y refloculación apenas difieren. Este hecho indica que el mecanismo de floculación actúa mediante neutralización de la carga eléctrica superficial de las partículas. El

aumento de la intensidad de agitación provoca la rotura de los flóculos, al ser la constante de defloculación mayor en dichas condiciones, esta rotura se da mayoritariamente por rotura del enlace entre la cadena de polímero, y la superficie de la partícula y el cambio en la configuración del polímero, que pasa a tener una conformación plana, lo que no le permite mantener su interacción con otras partículas al no poder superar la doble capa eléctrica. Si la intensidad de las fuerzas de cizalla es suficientemente elevada, puede producirse también la rotura de las cadenas de polímero. Comparando los valores de $kc2'$ se puede observar que los flóculos formados por el Percol E-10 son los más blandos, como corresponde al proceso de neutralización.

Nomenclatura

FBRM: Focused Beam Reflectant Measurement

kc1': Constante cinética de floculación del proceso de refloculación en forma de variación del número de cuentas (cuentas-1s-1).

Kc2': Constante cinética de defloculación del proceso de refloculación en forma de variación del número de cuentas (s-1).

kc1: Constante cinética de floculación en forma de variación del número de cuentas (cuentas-1s-1).

Kc2: Constante cinética de defloculación en forma de variación del número de cuentas (s-1).

M.LT-27: Magnafloc LT-27

P. LT: Percol LT

P.E-10: Percol E-10.

Bibliografía

1. Abia L., Rodríguez M., *Tratamiento físico químico de aguas residuales de las industrias lácteas (II)*, Ingeniería Química 391, págs. 148-153, 2003.
2. Blanco A., Negro C., Fuente E., Tijero J., *Study of flocculation mechanisms and floc properties based on flocculation and deflocculation kinetics*, 5th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Montreal, Canada, 16-19 Junio, págs. 141-144, 2003.
3. Cortes N., *Efecto de la estructura del floculante en el mecanismo de floculación y en el comportamiento reológico de las suspensiones de pasta*, Tesis Maestría, UCM, Madrid, España, 2007.
4. Das K. K., Somasundaran P., *A kinetic investigation of the flocculation of alumina with polyacrylic acid*, Journal of Colloid and Interface Science 271(1), págs. 102-109, 2004, <http://www.elsevier.com/locate/jcis>.
5. Demirel B., Yenigun O., Onay T. T., *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*, Process Biochemistry 40 (8), págs. 2583-2595, 2005, <http://www.elsevier.com/locate/procbio>.
6. Fuentes E., *Mecanismos y cinética de los procesos de floculación en la fabricación de papel*, Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 2004.
7. Fuentes E., Blanco A., Negro C., Pelach M.A., Mutje P., Tijero J., *Study of filler flocculation mechanisms and floc properties induced by polyethylenimine*, Industrial Chemical Engineering Research 44 (15), págs. 5616-5626, 2005.
8. González Y., *Utilización de floculantes en el tratamiento de los residuales lácteos*, Tesis Doctoral, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba, 2008.
9. Ince O., *Performance of two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater*, Water Research. 32 (9), págs. 2707-2713, 1998.
10. Jian J. Q., Maung O., Kekre K. A., *Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility*, Separation and Purification Technology, 56 199-203, 2007, <http://www.elsevier.com/locate/seppur>
11. Negro C., Blanco A., Fuente E., Sánchez L. M., Tijero J., *Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the Hatschek process*, Cement and Concrete Research 35, págs. 2095 - 2103, 2005.
12. Negro C., Blanco A., San Pío I., Tijero J., *Methodology for flocculant selection in fibre-cement manufacture*, Cement & Concrete Composites 28, 90-96, 2006, <http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp>
13. Peng S. J., Williams R. A., *Direct measurement of floc breakage in flowing suspensions*, Journal Colloid Interface Science 166, págs. 321-332, 1994.
14. San Pío I., *Metodología para la optimización de la floculación en la fabricación de fibrocemento sin amianto*, Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 2003.
15. Sengil I. A., Ozacar M., *Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes*, Journal Hazardous materials 137 (2), págs. 1197-1205, 2006, <http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>.
16. Sirianuntapiboon S., Jeeyachok N., Larplai R., *Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater*, Journal of Environmental Management 76, págs. 177-183, 2005, <http://www.elsevier.com/locate/jenvman>
17. Swift J. D., Simic K., Johnston R. R. M., Fawell P. D., Farrow J. B., *A study of the polymer flocculation reaction in a linear pipe with a focused beam reflectance measurement probe*, International Journal of Mineral Processing 73(2-4), págs. 103-118, 2004, <http://www.elsevier.com/locate/ijminpro>.
18. Zayed G., Winter J., *Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from the dairy industry by denitrification*, Applied Microbiology and Biotechnology 49, 469-474, 1998.
19. Zeeman G., Sanders W. T. M., Wang K. Y., Lettinga G., *Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge-application of an up flow anaerobic solid removal (UASR) reactor for the removal and pre-hydrolysis of suspended COD*, Water Science. Technology 35, págs. 121-128, 1997.