

## UTILIZACIÓN DE LA REFLEXIÓN DE LÁSER ENFOCADO PARA LA SELECCIÓN DE FLOCULANTES EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUALES LÁCTEOS

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

\*Universidad de Oriente, \*\*Universidad Complutense de Madrid, España

*Este artículo presenta una metodología para la selección óptima de floculantes en el tratamiento de los residuales líquidos de las industrias lácteas. La metodología para la selección y optimización del proceso de floculación consiste en tres etapas: selección preliminar del floculante, selección de la dosis óptima y comparación de los floculantes a la dosis óptima. La metodología se basa sobre el estudio de los procesos de floculación, y sobre las características de los flóculos formados, empleando la técnica de medida por reflexión de láser enfocado (FBRM).*

*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. La dosis óptima de Magnafloc LT-27 es de 5 mg/L.*

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

*This paper presents methodology for optimal flocculant selection in the treatment of the dairy wastewater. The methodology for flocculant selection and flocculation optimization consists of three stages: preliminary flocculant selection, optimization of the selected flocculant dosage is compared using the same dosage resulting from optimization. FBRM technique allows monitoring flocculation of particles and lactose colloids in milk industry wastewaters.*

*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. Optimal dosage of Magnafloc LT-27 was 5 mg/l as it induced the fastest and highest flocculation.*

**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, emisiones y vertidos que ésta genera. Este reto se pone de manifiesto en numerosos sectores industriales, donde el agua es una materia prima de elevado consumo: alimentación, tratamiento de superficies, curtición, textil, química, papelería y construcción.

La floculación es uno de los procesos más eficientes en el tratamiento de los residuales lácteos, 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

sobre conocimientos empíricos en relación con el funcionamiento de determinados floculantes.

Una de las principales dificultades que presenta el estudio de la floculación y de las propiedades de los flóculos es la frágil naturaleza de los agregados, lo que impide su clasificación mecánica por tamaños. Las técnicas de medida aplicables al estudio de los procesos de floculación se basaron, en un principio, sobre las propiedades eléctricas de las partículas, y actualmente están en auge las técnicas sustentadas sobre la medida del tamaño de partícula o de la concentración de partículas a través de las propiedades ópticas de éstas.

La metodología propuesta se ha utilizado en el estudio del proceso de floculación en la fabricación de papel (Blanco, 1994), en la fabricación de fibrocemento (Negro, 2006), en las suspensiones minerales (Yoon, Deng, 2004).

## Materiales y metodos

### 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. 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  $\mu\text{m}$  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.

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 cinco 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 de suspensión 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 cinco min, se aumentó la agitación bruscamente hasta 600 rpm, con el fin de destruir los flóculos formados. Al cabo de dos min, se disminuyó la agitación al nivel inicial de 205 rpm para observar el proceso de refloculación. El estudio de la cinética de los procesos de floculación, defloculación y refloculación conlleva a la suposición de que los cambios de agitación son instantáneos, por lo tanto, estos cambios deben realizarse lo más bruscamente posible, con el fin de minimizar el error introducido por dicha suposición. 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.

### Análisis y mediciones

Los experimentos se realizaron utilizando una suspensión modelo con la composición y pH promedio del residual de las plantas procesadoras lácteas. El perfil analítico del agua a tratar se muestra en la tabla 1.

Tabla 1  
Características de la muestra utilizada

Parámetro	Unidad	Valor
pH	Ud de pH	6,68
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	2,32
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	13,28
Cl <sup>-</sup>	mg/L	24
K <sup>+</sup>	mg/L	50,8
Total P	mg/L	51
DQO <sub>TOTAL</sub>	mg/L	2 800

En primer lugar, se estudió el comportamiento de una gama de floculantes proveídos por CIBA, que presentan, desde el punto de

vista teórico, diferentes mecanismos de floculación. De este modo, los floculantes utilizados fueron:

Denominación	Tipo de polímero	Peso molecular	Densidad de carga
MAGNAFLOC LT-27	Aniónico	Muy alto	Media
PERCOL E-10	Aniónico	Muy alto	Baja
PERCOL 155	Aniónico	Muy alto	Media
PERCOL LT-25	Aniónico	Alto	Media
PERCOL LT-26	Aniónico	Medio	Alta
PERCOL LT-22	Catiónico	Muy Alto	Media
PERCOL 728	Catiónico	Muy Alto	Bajo a medio
PERCOL LT-24	Catiónico	Media	Baja
PERCOL 721	Catiónico	Alto	Baja
PERCOL LT-20	No iónico	-	Alto
PERCOL 333	No iónico	-	Medio

El seguimiento de la evolución de la distribución de tamaño de cuerda mediante el FBRM, se centró en los dos parámetros estadísticos más representativos: el número de cuentas medidas por segundo y el tamaño medio de cuerda. Una vez seleccionado el floculante más efectivo para el tratamiento de los residuales lácteos a la dosis del estudio preliminar (25 mg/L), se procedió a la determinación de la dosis óptima mediante una secuencia de ensayos, y mediante un único ensayo en el que el floculante se añade gradualmente (método de adiciones sucesivas).

## Resultados y discusión

### Selección del mejor floculante

En la figura 1 se muestra la evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, la defloculación y la refloculación con los floculantes utilizados, realizando los ensayos en las condiciones indicadas. 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; cuando las fuerzas de cizalla aumentan, los flóculos se destruyen fácilmente, como evidencia la reducción en el tamaño medio de las partículas. Finalmente ocurre la refloculación cuando la fuerza de cizalla disminuye otra vez al valor inicial. El nivel de

refloculación que se alcanza para cada polímero es diferente.

En la figura se observa, que el mayor tamaño medio de cuerdas se obtiene al adicionar los dos floculantes aniónicos de muy alto peso molecular y densidad de carga media (Magnafloc LT-27 y Percol 155) los flóculos inducidos por el floculante aniónico de peso molecular alto y densidad de carga media Percol LT-25 les sigue en tamaño. Sin embargo, la utilización de floculantes de menor peso molecular o de densidad de carga alta o baja redujo considerablemente la eficacia de la floculación. Los floculantes catiónicos de muy alto peso molecular y densidad de carga media Percol 728 y Percol LT-22 son los que producen flóculos de tamaño intermedio, y con los no iónicos no se logra la floculación de la muestra.

La floculación de las aguas residuales fue posible tanto con polímeros aniónicos, como con polímeros catiónicos, si bien los últimos fueron menos eficaces.

Abia y Rodríguez (2002) llevaron a cabo un estudio similar, pero en presencia de un coagulante que fue añadido previamente a las aguas residuales. Ellos observaron que la utilización de polímeros aniónicos de densidad de carga media favorecía la floculación, pero que los polímeros catiónicos interaccionaban con el coagulante aumentando la densidad de carga catiónica y reestabilizando el sistema.

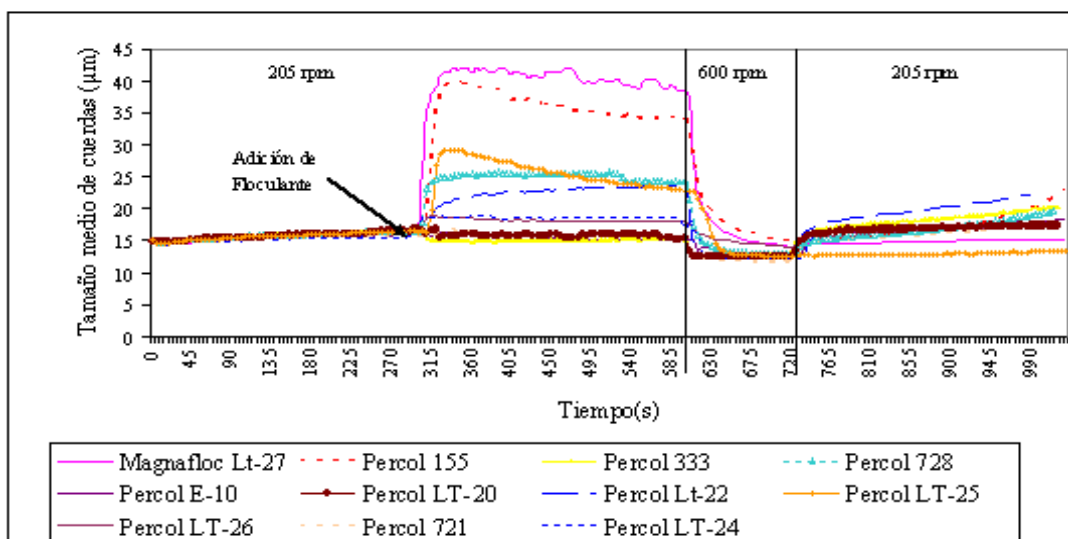


Fig. 1 Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, defloculación y refloculación de los flocculantes en la dosis de dosis 25 mg/L.

Los resultados obtenidos confirman esta conclusión, ya que muestran que en ausencia de coagulante los flocculantes catiónicos pueden inducir la floculación de las aguas residuales.

Se determinó el carácter de las aguas residuales utilizando un detector de carga de partículas, y resultó ser ligeramente catiónica.

Esta característica dificulta la interacción de las partículas con los flocculantes catiónicos, y explica su baja eficacia.

La figura 2 muestra las constantes cinéticas de floculación y defloculación determinadas a partir de la ecuación modificada de Smoluchowski para los flocculantes a la dosis de 25 mg/L.

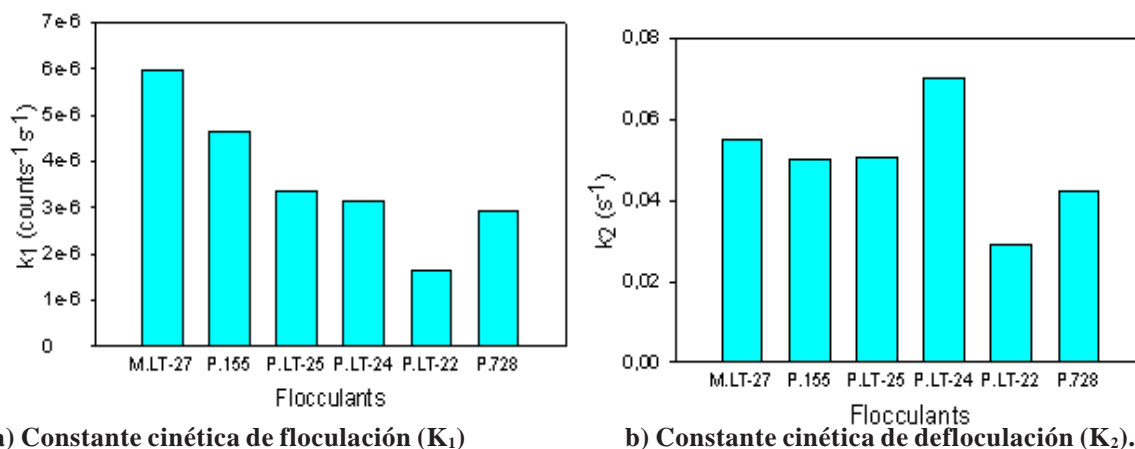


Fig. 2 Constantes cinética de de diferentes flocculantes a la dosis 25 mg/L.

La evolución del número de cuentas durante la floculación de la suspensión con Percol E-10, Percol LT-26 y Percol LT-20 no siguió el modelo de Smoluchowski. Por lo tanto, en estos casos se ajustó la parte lineal, lo que permite obtener el valor de la constante de floculación ( $k_1$ ), pero no el valor de la constante cinética de defloculación ( $k_2$ ). La floculación fue más rápida cuando se

llevó a cabo utilizando Magnafloc LT-27 seguida de los flocculantes Percol 155 y Percol LT-25, sin embargo, los valores de la constante de defloculación para estos tres flocculantes aniónicos prácticamente coinciden, es decir, a la dosis del análisis preliminar (25 mg/L) los flóculos formados presentan similar resistencia a las fuerzas de cizalla.

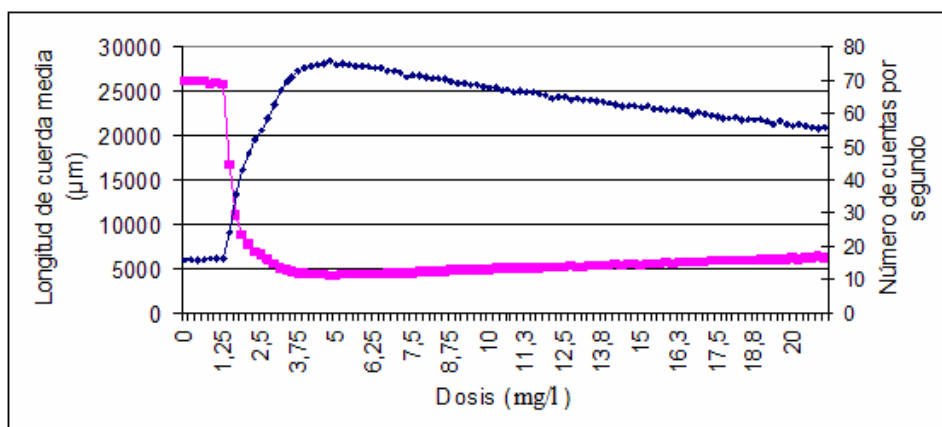
Se observa, que los mejores resultados se obtienen para floculantes aniónicos de muy alto peso molecular y densidad de carga media (Magnafloc LT-27 y Percol 155). En el caso del Percol E-10, a pesar de poseer muy alto peso molecular, no se obtienen buenos resultados durante el proceso de floculación porque al tener baja densidad de carga, la interacción entre el polímero y la superficie de las partículas es muy débil, siendo igualmente débiles el proceso de adsorción y los puentes formados entre las partículas.

Por lo antes expuesto podemos concluir que en los floculantes aniónicos la cinética de la floculación aumenta con el peso molecular del floculante y

que el efecto del peso molecular disminuye con la variación de la carga aniónica

### Selección de la dosis óptima

La eficacia de la floculación varía con la dosis de floculante de forma diferente según el mecanismo de floculación. Por lo tanto, se estudió el efecto de la dosis del floculante más eficaz a la dosis de 25 mg/L (Magnafloc LT-27). El máximo tamaño medio de cuerda alcanzado tras cada adición y el mínimo número de cuentas por segundo durante el ensayo de adiciones sucesivas se relaciona con la dosis de polímero añadido en la figura 3.



**Fig. 3** Evolución de la longitud de cuerda y del número de cuentas por segundo con la dosis en ensayo de adiciones consecutivas.

La adición del floculante produce la desestabilización del sistema y, a medida que se adiciona más floculante, el tamaño de cuerda aumenta, y el número de cuentas disminuye. Cuando la concentración de Magnafloc LT-27 es superior a los 5 mg/L, las posteriores adiciones disminuyen el tamaño medio de cuerda, y aumentan ligeramente el número de cuentas porque cuando la concentración del floculante supera la dosis óptima, las siguientes adiciones pueden tener el efecto opuesto, debido a que los flóculos ya han sido formados, y no hay partículas libres con superficie disponible para adsorber el polímero.

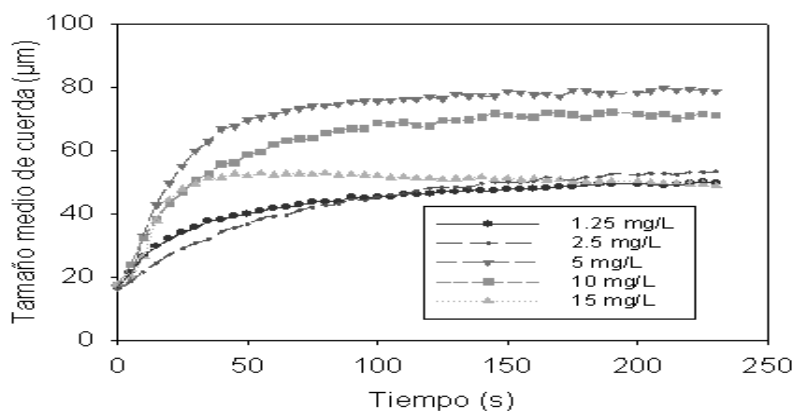
La dosis óptima de Magnafloc LT-27 para la floculación de la disolución determinada por el método de adiciones sucesivas es de 5 ppm,

expresadas como mg de producto seco por cada litro de suspensión. La evolución de la longitud de cuerda media de los ensayos para las dosis de 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10 y 15 mg/L se representa en la figura 4.

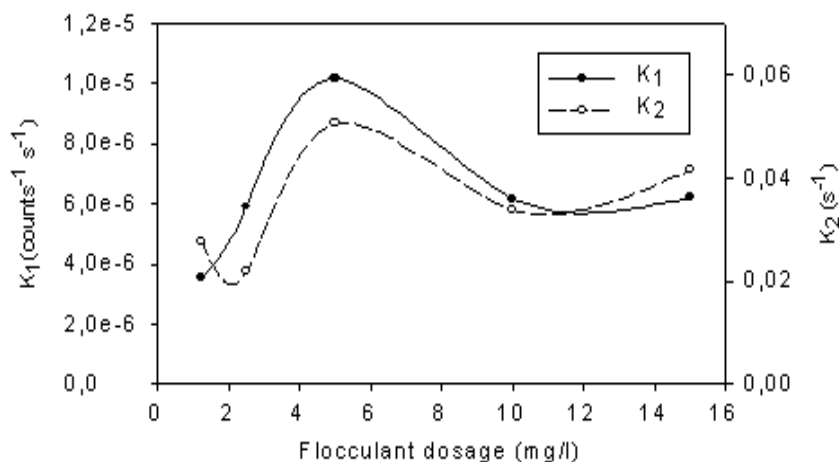
El mayor tamaño medio de cuerda indica que la concentración de flóculos tras la adición de Magnafloc LT-27 fue mayor cuando se añadió la dosis óptima de floculante (5 mg/L), y la concentración de partículas libres tras la floculación fue menor porque al existir un defecto del polímero, éste no es capaz de desestabilizar totalmente la suspensión, debido a que el número de puentes entre cadenas es insuficiente para que el flóculo aguante una mínima cizalla, de manera que el flóculo formado sería muy pequeño; sin embargo, al adicionar la dosis óptima de Magnafloc LT-27,

se cubre la mitad de los puntos de adsorción de las partículas y la existencia de sitios de adsorción libres permiten que una misma molécula se pueda adsorber a un mismo tiempo en varias partículas agregándose obteniéndose flóculos de gran tamaño, y en los casos en que existe un exceso de polímero, las partículas se aíslan devolviendo la

estabilidad a la suspensión coloidal. La evolución del número de cuentas para los procesos de floculación, defloculación y refloculación para las diferentes dosis estudiadas, se ajustó a la ecuación cinética propuesta, obteniendo los valores de la constante cinética de floculación y de defloculación, representados en las figura 5.



**Fig. 4** Evolución de la longitud de cuerda a diferentes dosis de Magnafloc LT-27.

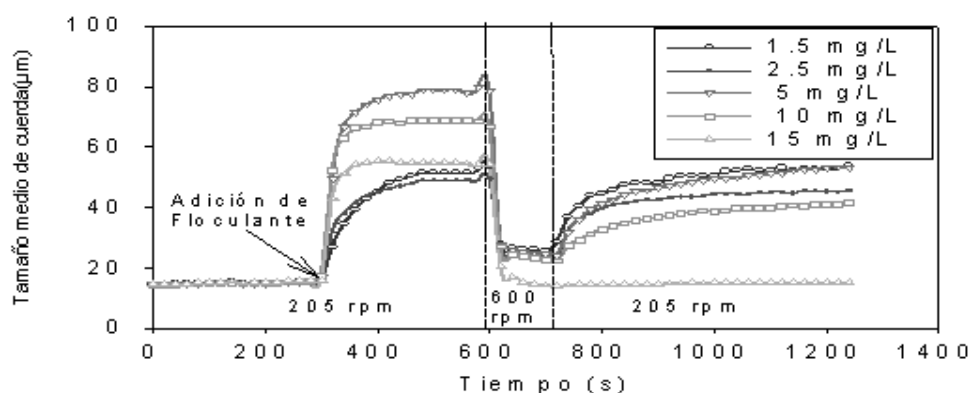


**Fig. 5** Constantes cinéticas de floculación y defloculación de las distintas dosis de Magnafloc LT-27.

El valor de la constante cinética de formación de flóculos aumenta con la dosis de Magnafloc LT-27 hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir. La dosis óptima obtenida a partir de la variación de la constante cinética de floculación es de 5 mg/L. La constante de defloculación muestra que para esta dosis la defloculación también es más rápida, lo que significa que los flóculos obtenidos son menos resistentes a las fuerzas de cizalla, debido a que los flóculos que se forman a esta dosis son de mayor tamaño, lo que aumenta su sensibilidad a la fuerza de cizalla.

En la figura 6 se representa la evolución del tamaño medio de cuerda durante los procesos de floculación, defloculación y refloculación para el Magnafloc LT-27 a las diferentes dosis analizadas.

Al estudiar el comportamiento de éstos flóculos en dosis cercanas a la dosis óptima, se observa que a 600 rpm se produce la defloculación y que, cuando la intensidad de agitación vuelve al estado inicial, los flóculos no pueden volver a formarse fácilmente, alcanzándose un grado de refloculación bastante lejano del grado de floculación que existía previamente a las fuerzas de cizalla.



**Fig. 6 Evolución del tamaño medio de cuerdas para los procesos de floculación, defloculación y refloculación para las diferentes dosis estudiadas de Magnafloc LT-27.**

Para cada dosis se alcanza un nivel de refloculación diferente. La evolución del número de cuentas en el proceso de refloculación, se ajustó a la ecuación cinética propuesta, obteniendo los valores de la constante cinética de floculación

y de defloculación, a partir de los cuales se determinan las relaciones de velocidad y tamaño entre la refloculación y la floculación para las diferentes dosis de Magnafloc LT-27 que se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2**  
Relaciones de velocidad y tamaño entre la refloculación y la floculación para diferentes dosis de Magnafloc LT-27

Dosis (mg/L)	Relación velocidad (%)	Relación tamaño (%)
1,25	76,90	52,37
2,5	89,95	64,90
5,0	20,50	44,49
7,5	15,01	31,66
10,0	14,84	30,96
15,0	11,31	2,51

Se observa, que a dosis inferiores a la óptima las relaciones de velocidad y tamaño alcanzan los valores más elevados, y aumentan con la dosis debido, a que estas relaciones son inversamente proporcionales a los bajos valores de  $K_1$  y de incremento del tamaño medio de cuerda obtenidos durante el proceso de floculación, y a que cuando hay poco floculante, aunque con el tiempo éste evolucione hacia una conformación plana, queda superficie de partícula sin cubrir, así, al disminuir el grado de agitación tras la defloculación, el polímero puede conectar aún ciertas partículas formando flóculos mediante parches.

A la dosis óptima (5 mg/L) se obtiene el mayor tamaño medio de cuerda durante el proceso de refloculación pero bastante alejado del grado de floculación inicial. Esto se debe a que tras la defloculación, si el polímero ha sido dañado actua-

ría como un polímero de menor peso molecular, y en vez de formarse los puentes previamente existentes, el mecanismo de refloculación sería por parches, y si su conformación ha evolucionado hacia una conformación plana, la floculación habría de llevarse a cabo mediante la reducción del potencial electrocinético.

A dosis superiores a la óptima se obtiene una disminución de las relaciones de velocidad y tamaño ya que a estas dosis quedan pocas superficies de partículas sin polímero adsorbido, y cuando la intensidad de agitación aumenta, algunos flóculos no son lo suficientemente resistentes, y se produce su defloculación. Mientras se mantiene esta intensidad de agitación, se alcanza un nuevo estado en el que algunos flóculos se mantienen resistentes a la elevada intensidad de las fuerzas hidrodinámicas, y otros han sido destrui-

dos, y las partículas que los formaron están libres en el medio, junto con las cadenas de polímero que no se adsorbieron en un principio, que también están libres. La adsorción de estas cadenas en la superficie de las partículas libres es ahora posible. Como consecuencia, las partículas adsorben más cadenas de polímero hasta que se satura su superficie. Cuando la intensidad de agitación vuelve al nivel inicial, las partículas están completamente cubiertas de polímero, por lo que su refloculación está impedida por la repulsión estérica de las partículas, por ello la reversibilidad disminuye con la concentración del polímero. El valor de la dosis óptima obtenida a partir de ambos métodos coincide,

indicando la posibilidad de utilizar el método de adiciones consecutivas, más rápido y menos costoso, para la optimización de la dosis de polímeros.

Una vez obtenida la mejor dosis para el floculante que obtuvo los mejores resultados en los análisis preliminares, se procede a verificar si efectivamente el Magnafloc LT-27 es el más efectivo para la floculación de la solución objeto de estudio. En la figura 7 se representan los tamaños medios de cuerda de los floculantes aniónicos a la dosis de 5 mg/L. Se demuestra que el floculante más efectivo es el Magnafloc LT-27.

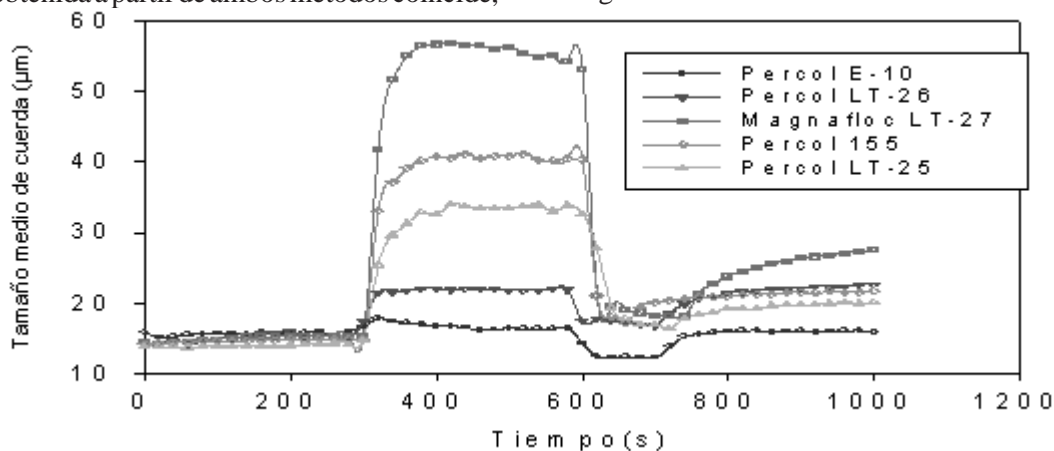


Fig. 7 Evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación, defloculación y refloculación de los floculantes aniónicos en la dosis de 5 mg/L.

## Conclusiones

- La medida por reflexión de rayo enfocado puede ser aplicada al estudio del comportamiento de los floculantes en el tratamiento de los residuales lácteos.
- Los floculantes no iónicos no inducen el proceso de floculación en el residual lácteo.
- Con el modelo cinético de Smoluchowski se puede explicar el comportamiento del sistema, permitiendo la comparación de la eficacia de los diferentes floculantes.
- La evolución del tamaño medio de cuerda durante la floculación aumenta con el incremento del peso molecular de los floculantes aniónicos, y el efecto del peso molecular disminuye con la carga aniónica del floculante.
- Se recomienda la utilización del floculante aniónico Magnafloc LT-27 de muy alto peso molecular en una dosis de 5 mg/L. El mecanismo predominante es el mecanismo de floculación por formación de puentes.

## Bibliografía

1. Abia L., Rodríguez M., "Tratamiento físico químico de aguas residuales de las industrias lácteas", Ingeniería Química 391, págs. 100-104, 2002.
2. Blanco A, Fuente E, Negro C, Tijero J., "Flocculation Monitoring: Focused Beam Reflectance Measurement as a Measurement tool", Canadian Journal of Chemical Engineering 80 (4), págs. 734-740, 2002
3. Blanco A., "Estudio de la floculación en la fabricación de papel", Tesis Doctoral, UCM, Madrid, España, 1994.
4. Negro C., Blanco A., San Pío I., Tijero J., "Methodology for Flocculant Selection in Fibre-cement Manufacture", Cement & Concrete Composites 28, págs. 90-96, 2006a. <http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp>
5. Yoon S.Y., Deng Y., "Flocculation and Reflocculation of Clay Suspension by Different Polymer Systems Under Turbulent Conditions", Journal of Colloid and Interface Science 278, págs. 139-145, 2004, <http://www.elsevier.com/locate/jcis>.