

Empleo de floculantes inorgánicos en el tratamiento de efluentes lácteos

Inorganic Flocculants in the Treatment of Milky Waste

MSc. Yudith González-Díaz, yudith@fiq.uo.edu.cu, Dr. José Falcón-Hernández

Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Se realizó un estudio de la eficacia en el tratamiento del residual líquido del Combinado Lácteo Santiago, del proceso de floculación empleando sulfato férrico, sulfato de aluminio o el cloruro de polialuminio en combinación con sílice activada, carbón activo en polvo o carbonato cálcico precipitado. Los parámetros empleados para evaluar el proceso fueron el rendimiento de eliminación de la materia orgánica (expresada como demanda química y demanda bioquímica de oxígeno) y los sólidos en suspensión totales (SST). Se obtuvieron mediante la prueba de las jarras las condiciones óptimas para el proceso de floculación: dosificación del floculante, dosificación del coadyuvante y pH de la solución. El pH óptimo es 6 para el sulfato ferrico, 5 para el sulfato de aluminio y de 5-7 para el cloruro de polialuminio. Puede concluirse de este estudio que la utilización combinada de los floculantes con sílice activada, carbón activo en polvo o carbonato cálcico precipitado es un proceso útil en el tratamiento de las aguas residuales lácteas.

Palabras clave: floculación, floculantes, residuales lácteos, dosis óptima, tratamiento de residuales

Attempts were made in this study to examine the flocculation process effectiveness using ferric sulphate, aluminium sulphate or polyaluminum chloride and silica, activated carbon or calcium carbonate for the treatment of the Milky Factory liquid waste of Santiago de Cuba. Removal of organic matter (expressed as chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand) and total suspended solid (TSS) during flocculation process were investigated. Also, the optimum conditions for flocculation process, such as flocculant dosage, assistant dosage, and solution pH were investigated using jar-test experiment. The results revealed that in the pH tested range the optimal operating pH was 6 for ferric sulphate, 5 for aluminium sulphate and 5-7 for polyaluminum chloride. It can be concluded the combined use of flocculant and silica, activated carbon or calcium carbonate be a useful treatment process for the liquid waste treatment of the Milky Factory.

Key words: flocculation, flocculants, milky waste, optimal dosage, waste treatment.

Introducción

El incremento constante de la demanda de productos lácteos ha requerido un aumento de la productividad de este sector. En la actualidad la tendencia general en las industrias lácteas es hacia la construcción de pocas plantas pero más grandes.

Las consecuencias para el medio ambiente de estas fábricas pueden ser muy altas, especialmente debido a las grandes descargas de flujos de aguas residuales ricas en moléculas y alimentos orgánicos biodegradables y que generalmente contienen también altos niveles de grasa y proteínas con bajo coeficiente de biodegradabilidad. Además presentan una alta variabilidad del pH por el empleo en la limpieza de compuestos ácidos y alcalinos.

Para el tratamiento de los residuales lácteos se utilizan métodos de tratamientos físico químicos y

biológicos. La floculación es uno de los procesos más eficientes en el tratamiento de los residuales lácteos, sin embargo, es también uno de las 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.

Materiales y métodos

Toma de muestras y características medias del efluente

Los residuos de una láctea poseen una fuerte variabilidad horaria en función de los diferentes

procesos productivos, que se alternan con limpieza y esterilización de las líneas de trabajo. Los experimentales se realizaron con muestras del residual líquido del Combinado Lácteo

Santiago de Cuba colectados en igual volumen, punto de muestreo y a la misma hora. Las características medias de las muestras pueden observarse en la tabla 1.

Tabla 1
Características medias del residual a tratar

| Parámetros | Unidad | Combinado Santiago |
|-----------------------------------|--------|--------------------|
| DQO _{TOTAL} | mg/l | 2 500 |
| DBO ₅ _{TOTAL} | mg/l | 948,7 |
| SST | mg/l | 9 12,21 |
| NH ₄ ⁺ | mg/l | 5,57 |
| NO ₃ ⁻ | mg/l | 1,713 |
| PO ₄ ⁻ | mg/l | 7,50 |

Descripción de los ensayos de floculación

La selección de los floculantes y de las condiciones de operación se realizó combinando la experiencia con los datos referentes al tratamiento químico de efluentes residuales extraídos de la bibliografía. Los floculantes inorgánicos empleados fueron: sulfato de hierro, sulfato de aluminio y policloruro de aluminio (PAX-18) suministrados por Kemira Ibérica, SA.

Para mejorar el proceso de floculación, a fin de conseguir una mejor calidad del efluente y una buena y rápida sedimentación, se emplearon los siguientes coadyuvantes: sílice activada (S.A), carbón activo en polvo (CAP) y carbonato cálcico precipitado (CCP). Una vez establecidas, utilizando los valores reportados en la bibliografía, la velocidad (200 r.p.m), tiempo de agitación (5 min.) y tiempos de sedimentación (60 min.), se procedió a determinar las restantes variables que influyen en el proceso. Las etapas a seguir fueron las siguientes:

- Con la dosis fija de floculante inorgánico (500 mg/L) se varió el pH en un rango de 4 a 9. El ajuste se realizó inmediatamente después de la adición del floculante.
- Con el pH seleccionado y la misma dosis de floculante, se varió la dosis del coadyuvante.
- Una vez determinada la dosis óptima de coadyuvante, se varió de nuevo el pH para

observar la influencia que causaba la adición del coadyuvante.

- A continuación se estudió la eficacia del proceso en función de la dosis del floculante.
- Finalmente, se estudió la influencia del tiempo de sedimentación en la altura de la zona de clarificación.

Evaluación de los rendimientos

Los parámetros escogidos para evaluar la efectividad del tratamiento fueron: los rendimientos de eliminación de la demanda química de oxígeno (η DQO), de la demanda bioquímica de oxígeno a los 5 d (η DBO₅) y de los sólidos en suspensión totales (η SST). Los métodos analíticos empleados para la determinación de la composición química del residual han sido extraídos de "Standard Methods for the examination of water and wastewater"/2/.

Resultados

Los resultados obtenidos en las experiencias a diferentes valores de pH con una dosis fija de floculante(500 mg/L), se representa en la figura 1. El valor óptimo de pH obtenido resulta ser 6 para el Fe₂(SO₄)₃, 5 para el Al₂(SO₄)₃ y para el PAX-18 existe un margen de pH óptimo de (5-7).

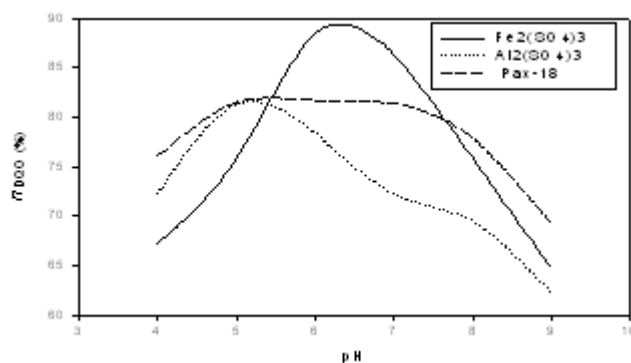


Fig. 1 Rendimiento de eliminación de DQO (η_{DQO}) frente al pH a la dosis de floculante de 500 mg/L.

Con el pH seleccionado y la dosis fijada (500mg/L) del floculante, la dosis óptima obtenida de cada uno de los coadyuvantes se muestra en la tabla 2.

Tabla 2
Dosis óptima de coadyuvante para cada floculante inorgánico

| Floculantes | $Fe_2(SO_4)_3$ | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | PAX-18 |
|--------------------|----------------|-----------------------------|--------|
| S.A(mg SiO_2/l) | 3 | 40 | -* |
| C.A.P (g/l) | 2 | 3 | 2 |
| C.C.P (g/l) | -* | 2,5 | 1 |

*Con la combinación de estos productos no se obtienen buenos resultados

Al variar el pH en un rango de 4 a 9 utilizando la dosis óptima del coadyuvante se obtienen los siguientes resultados:

Sulfato férrico: al variar el pH en un rango de 4 a 9 utilizando la dosis óptima del coadyuvante la evolución de la DQO presenta la misma tendencia para los tres casos: sin coadyuvante, con sílice activada y con carbón activo. El rendimiento aumenta con el pH hasta alcanzar un valor máximo y posteriormente disminuye.

El pH óptimo se sitúa en torno a 6-7 sin adición de coadyuvante, desplazándose hacia pH= 6 para los dos coadyuvantes.

Variando la dosis de sulfato férrico entre 100 y 1 000 mg/L, con el fin de ver su influencia en el proceso de floculación, se obtuvo que, la eliminación de DQO y SST alcanzada es mayor al aumentar la concentración de Fe^{3+} , para los tres casos estudiados, sin coadyuvante, con S.A y con C.A.P (figura 2). La dosis óptima establecida fue de 500 mg Fe^{3+}/L .

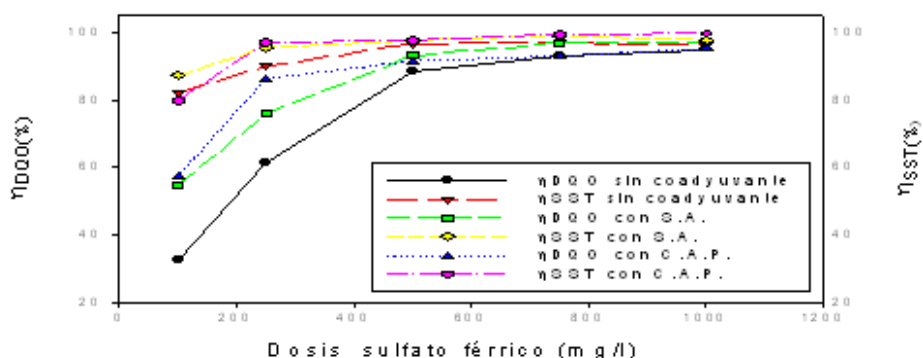


Fig. 2 Rendimientos de eliminación de materia orgánica (η_{DQO}) y en suspensión (η_{SST}) cuando se utiliza sulfato férrico como floculante pH=7.

Por último, la figura 3 muestra como se ve afectada la altura de la zona clarificada por el tiempo de sedimentación. Se observa claramente

como la velocidad de sedimentación es mayor para el caso en que se adicionan coadyuvantes, siendo las diferencias bastante notables a partir de los 15 min.

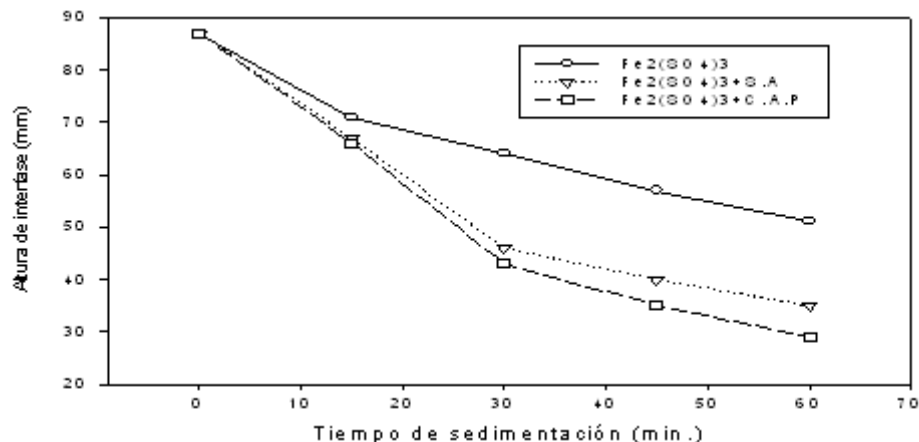


Fig. 3 Variación de la altura de la zona clarificada frente al tiempo de sedimentación cuando se utiliza sulfato férrico como floculante.

Sulfato de aluminio: al igual que en el caso del sulfato de hierro, al utilizar la dosis óptima de coadyuvante, la evolución de la DQO frente al pH presenta la misma tendencia para los cuatro casos, sin coadyuvante y con la dosis óptima determinada para los tres coadyuvantes. La eliminación de DQO es mayor para un

valor de pH= 5. Los mejores resultados se obtienen cuando el coadyuvante es el CAP.

Al variar la dosis de sulfato de aluminio, al igual que con el sulfato férrico se observa una disminución del contenido en materia orgánica y en suspensión al aumentar la dosis de floculante. La dosis óptima encontrada fue de 600 mgAl³⁺/L. Los resultados obtenidos se representan en la figura 4.

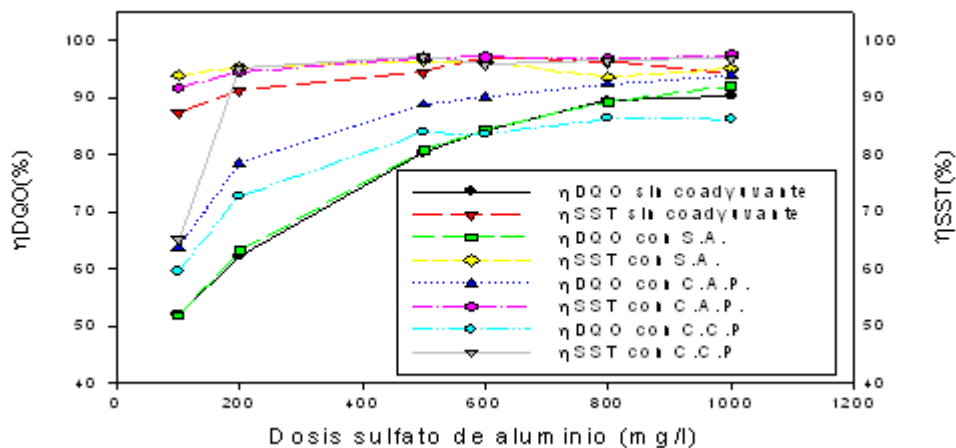


Fig. 4 Rendimientos de eliminación de materia orgánica (ηDQO) y en suspensión (ηSST) cuando se utiliza sulfato de aluminio como floculante pH=5.

La variación de la altura de sedimentación frente al tiempo de sedimentación puede observarse en la figura 5. La velocidad de sedimentación del sulfato de aluminio es lenta,

pero se incrementa con la adición de los coadyuvantes. La mayor altura de la zona de clarificación se obtendría para el carbonato cálcico y después para el carbón activo en polvo.

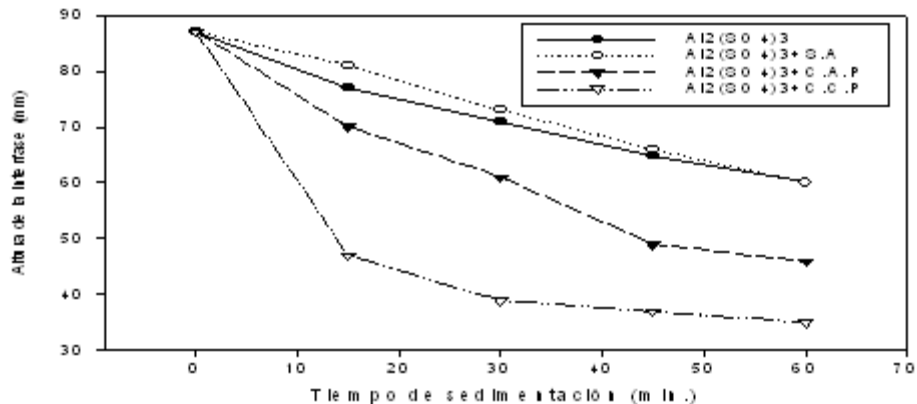


Fig. 5 Variación de la altura de la zona clarificada frente al tiempo de sedimentación cuando se utiliza sulfato de aluminio como floculante.

Policloruro de aluminio: al variar el pH utilizando la dosis óptima del coadyuvante se observa que cuando se usa únicamente el PAX-18, existe un margen de pH óptimo de actuación del coagulante (5-7). Este margen es más amplio que el encontrado para los dos floculantes estudiados anteriormente. La existencia de un rango de pH más grande donde se consiguen buenos resultados, es debida a que en este floculante las especies polinucleares ya están presentes y la cadena polimérica está parcialmente hidrolizada, teniendo lugar, por tanto, el proceso

de floculación con relativa independencia del pH. La adición de los coadyuvantes inorgánicos mejora sensiblemente los rendimientos obtenidos con el PAX-18. Por una parte, se observa un aumento del margen de pH óptimo y por otra, la reducción de materia orgánica conseguida es mayor.

Variando la dosis de policloruro de aluminio, al igual que con los floculantes inorgánicos anteriores, se observa un gran aumento de los rendimientos de eliminación de materia orgánica y en suspensión al aumentar la concentración de Al^{3+} , siendo en este caso la dosis óptima de $857 \text{ mgAl}^{3+}/\text{L}$. En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos.

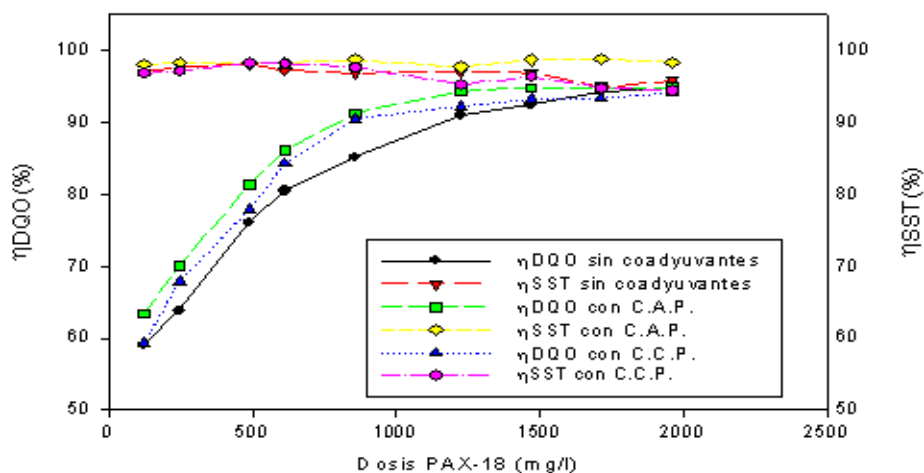


Fig. 6 Rendimientos de eliminación de materia orgánica (η_{DQO}) y en suspensión (η_{SST}) cuando se utiliza policloruro de aluminio como floculante pH= 6.

evolución de la altura de la zona clarificada frente al tiempo de sedimentación puede observarse en la figura 7. La adición de los dos

coadyuvantes provoca un aumento en la velocidad de sedimentación de los flóculos formados, siendo el incremento mayor para el carbón activo.

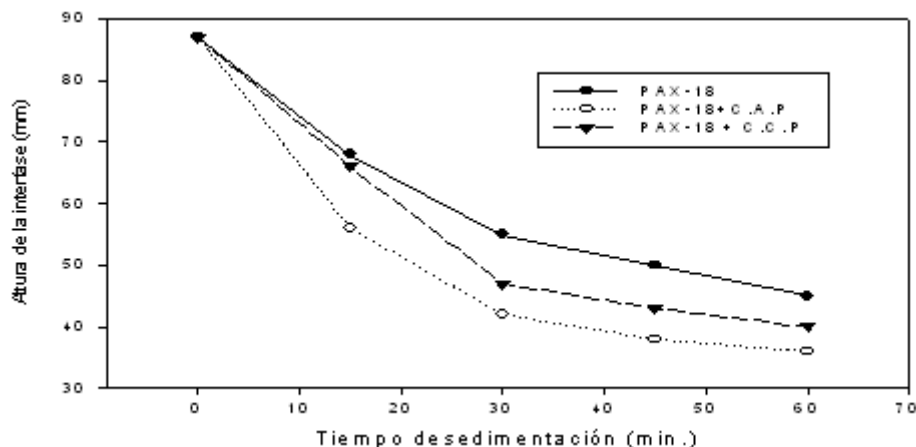


Fig. 7 Variación de la altura de la zona clarificada frente al tiempo de sedimentación cuando se utiliza policloruro de aluminio como floculante.

Análisis de resultados

El pH óptimo encontrado para el Fe^{3+} está situado entre 6 y 7. La adición de S.A y CAP proporciona una mejora de rendimientos y sobre todo de la velocidad de sedimentación, que es de influencia fundamental para la posterior etapa de separación, aunque debe considerarse que en ese caso se incrementa el consumo de reactivos para esta operación.

Los resultados óptimos estimados para el sulfato de aluminio fueron pH=5 y 600 mg/L Al^{3+} . En este caso, los coadyuvantes que mejoran el proceso provocando un aumento de la velocidad de sedimentación de los flóculos formados son el CAP y el CCP.

La sílice activada no actúa eficazmente como coadyuvante con el sulfato de aluminio y el policloruro de aluminio. No proporciona buenos resultados ni en lo que se refiere a la velocidad de sedimentación ni a la eliminación de materia orgánica y en suspensión.

En general los rendimientos obtenidos con el sulfato de aluminio son peores que con el sulfato férrico. Esto se considera que puede deberse a los siguientes factores:

- Los sulfatos de hierro son más efectivos cuando hay presentes en los vertidos una considerable

cantidad de proteínas, lo que concuerda con lo obtenido por Nemerow (1991).

- Hay que considerar que los flóculos formados por las sales de aluminio son más débiles, ligeros y lentos que los resultantes de las sales de hierro según lo reportado en los trabajos de Hanson (1990), Dielia (1992), Stephenson (1996).
- Otra ventaja que poseen los floculantes de hierro sobre el aluminio es el amplio margen de valores dentro de los cuales precipitan los compuestos de hierro como lo reporta Sheppard (1970).

Las condiciones óptimas determinadas para el policloruro de aluminio son pH=6 y 857 mg Al^{3+} /L. Este floculante ofrece una ampliación del margen de pH óptimo. Este hecho se traduce en un eficaz comportamiento frente a las características cambiantes del residual e incluso se puede evitar la etapa de ajuste del pH. La adición de CAP y CCP provoca un aumento en la velocidad de sedimentación de los flóculos formados, siendo el incremento mayor para el carbón activo.

La adición de los coadyuvantes puede aumentar la velocidad de sedimentación, lo que repercute en la disminución del área de sedimentación requerida, pero a la hora de utilizar alguno de los coadyuvantes estudiados será necesario tener en cuenta la influencia de los productos y su consumo en el costo del proceso.

En las condiciones óptimas de tratamiento con los tres floculantes, los valores de DQO, DBO₅ y SST y los rendimientos de eliminación obtenidos se presentan en la tabla 3. En todos los casos se observa un alto rendimiento de eliminación de la

materia orgánica y en suspensión, y la relación DBO/DQO del agua tratada indica la fácil biodegradabilidad de esta. Es claro que un tratamiento biológico posterior al físico-químico permitirá mejorar la calidad del agua tratada.

Tabla 3
Resultados del tratamiento con floculantes inorgánicos

| | DQO (mg/l) | ηDQO (%) | DBO ₅ (mg/l) | ηDBO ₅ (%) | SST (mg/l) | ηSST (%) | DBO ₅ /DQO |
|--|---------------|-------------|----------------------------|--------------------------|---------------|-------------|-----------------------|
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 285,5 | 88,5 | 83,48 | 91,2 | 136 | 96,7 | 0,29 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ +S.A | 172,5 | 93,1 | 74,95 | 92,1 | 94,8 | 97,7 | 0,43 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ +C.AP | 212,5 | 91,5 | 71,15 | 92,5 | 90,7 | 97,8 | 0,33 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | 390 | 84,4 | 117,6 | 87,6 | 119,5 | 97,1 | 0,30 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ +S.A | 392,5 | 84,3 | 104,3 | 89,0 | 131,9 | 96,2 | 0,27 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ +C.AP | 247,5 | 90,1 | 73,0 | 92,3 | 119,5 | 97,1 | 0,29 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ +C.C.P | 422,5 | 83,6 | 143,2 | 84,9 | 177,25 | 95,7 | 0,34 |
| PAX-18 | 370 | 85,2 | 121,4 | 87,2 | 127,78 | 96,9 | 0,33 |
| PAX-18+C.A.P | 217,5 | 91,3 | 72,1 | 92,4 | 53,58 | 98,7 | 0,33 |
| PAX-18+C.C.P | 237,5 | 90,5 | 106,3 | 88,8 | 94,81 | 97,7 | 0,45 |

Conclusiones

Partiendo del análisis de los resultados obtenidos con la utilización de los floculantes: sulfato férrico, sulfato de aluminio y policloruro de aluminio y los coadyuvantes: sílice activada, carbón activo en polvo y carbonato cálcico precipitado, para el tratamiento de un efluente lácteo se proponen las siguientes conclusiones:

- La dosis óptima de sulfato de hierro es de 500 mgFe³⁺/L, el pH óptimo es 6 y las dosis óptimas de coadyuvantes son: 3 mg SiO₂/L de sílice activada y 2 g/L de carbón activo en polvo.
- La dosis óptima de sulfato de aluminio es de 600 mgAl³⁺/L, el pH óptimo es 5 y las dosis óptimas de coadyuvante son: 40 mg SiO₂/L de sílice activada y 3 g/L de carbón activo en polvo y 2,5 g/L de carbonato cálcico precipitado.
- La dosis óptima de policloruro de aluminio es de 857 mgAl³⁺/L, existe un rango de pH más amplio (5-7) donde se consiguen buenos resultados y las dosis óptimas de coadyuvantes son: 40 mg

SiO₂/L de sílice activada y 3 g/l de carbón activo en polvo y 2,5 g/L de carbonato cálcico precipitado.

- En las condiciones óptimas de tratamiento los valores de DQO, DBO₅ y SST obtenidos se encuentran por debajo de los límites de vertido al sistema de alcantarillado, pero no el del cauce de los ríos que marca la norma cubana NC 27/1999.
- La acción principal de los coadyuvantes es aumentar la velocidad de sedimentación de los flóculos formados, que resulta de especial interés para la posterior etapa de separación.

Bibliografía

- 1 AMUDA, O. S., ALADE, A. "Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater", en *Desalination* 196. Págs. 22–31, 2006. <http://www.elsevier.com/locate/desal>.
- 2 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition, Ed. APHA, Washington, 1995.
- 3 AYOLA, DENTEL, S.K, FILIBELI, A. "Dual Polymer Conditioning of Water Treatment Residuals",

-
- Journal of Environmental Engineering 131(8). Págs. 1132-1138, August 2005.
- 4 BLANCO, A.; NEGRO, C.; FUENTES, E.; TIJERO, J. "Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and floc properties", en *Industrial Chemical Engineering Research* 44(24). Págs. 9105-9112. 2005.
 - 5 DELIA, M., ISOLATI, A. "Observed synergistic effects of aluminium and iron salts in nutrients removal", en *Chemical Water Wastewater Treatment II Proc. Gathenburg Symposium 5th*. Págs. 389-400. 1992.
 - 6 GONZÁLEZ, T.; DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN, J.; GARCÍA, H. M.; SÁNCHEZ-LAVADO, F. "Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit", *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, <http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>. 22 septiembre de 2006.
 - 7 HANSON, A. T.; CLEASBY, J. L. The effect of temperature induced changes in the carbonate buffer system on adsorption/destabilization flocculation of kaolinite with alum or iron. *Fluid/Part Separation Journal* 3(2). Págs. 110-114, 1990.
 - 8 HUERGA, E. *Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes*", en Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, España, 2005.
 - 9 NEMEROW, N. L.; Dasgupta, A., *Industrial and hazardous waste treatment*, Cap. 11, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York. Págs. 141-148, 1991.
 - 10 SHEPPARD, T. P., *Acondicionamiento de aguas para la industria*, Cap. 3. Ed. Limusa-Wilwy S.A., México, 1970.
 - 11 STEPHENSON, R. J.; DUFF S, B. "Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. Removal of carbon, colour and turbidity", en *Water Research* 30(4). Págs. 791-792, 1996.