

Clarificación de un agua residual sintética de una industria cerámica mediante coagulación con poliDADMAC

Clarification of synthetic ceramic industry wastewater by coagulation using polyDADMAC

Freire-Rosero, Rosario del Pilar¹; Salazar, Franklin²; Rennola, Leonardo^{*3}

¹Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador

²Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

³Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (LMSSI),
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

[*leonardo@ula.ve](mailto:leonardo@ula.ve)

Resumen

Para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones sobre el vertido de aguas residuales al ambiente, es importante examinar nuevas tecnologías. El presente trabajo investiga la clarificación de un agua residual sintética con caolín del Estado Lara, Venezuela, utilizando poliDADMAC como agente coagulante-floculante. Se usaron dos polímeros de peso molecular medio (C-587) y muy alto (C-595). Para estudiar la clarificación se midió la turbidez del agua para diferentes concentraciones de polímeros utilizando un equipo de pruebas de jarras. La turbidez se redujo en un 97% con ambos polímeros, aunque la dosis de C-595 fue menor (0,15 vs 0,6 ppm). Adicionalmente, se llevaron a cabo mediciones de la adsorción de los dos agentes coagulantes donde resultó demostrado que el C-595 posee una capacidad mayor de adherirse a la superficie de las partículas de caolín que el C-587.

Palabras clave: clarificación, coagulación, cerámica, caolín, agua residual, poliDADMAC.

Abstract

In order to meet the increasingly strong regulations on wastewater discharges to the environment, it is important to examine new technologies. The present work investigates the clarification of a synthetic wastewater of kaolin of Lara State, Venezuela, using polyDADMAC as a coagulant-flocculant agent. There were used two polymers of medium molecular weight (C-587) and very high molecular weight (C-595). To study the clarification it was measured the water turbidity of the water for different concentrations of polymers using a jarrest equipment. Turbidity was reduced by 97% with both polymer, although the dose of C-595 was lower (0,15 vs 0,6 ppm). In addition, measurements of the adsorption of the two agents were carried out where it was shown that C-595 has greater capacity to adhere to kaolin particles surface than C-587.

Keywords: clarification, coagulation, ceramic, kaolin, wastewater, polyDADMAC.

1 Introducción

La industria cerámica está relacionada con todo lo que envuelve el caolín y la arcilla como materia prima. La fabricación de ladrillos y tejas, materiales refractarios, piezas sanitarias y artículos decorativos se pueden mencionar entre sus productos finales. La industria cerámica no escapa de la generación de aguas residuales. La

fuente principal de las aguas de desecho se origina en el lavado de equipos y lavado de la planta. La composición de las aguas residuales varía ampliamente, dependiendo del origen de la arcilla. Los contaminantes más importantes son los sólidos suspendidos, sólidos disueltos y electrolitos, así como algunos compuestos orgánicos presentes en los tintes (Moliner y col., 2010). Adicionalmente, se pueden

encontrar metales pesados como plomo, cadmio, hierro, cobre, manganeso y boro en concentraciones bajas (Dincer 2000, Chong y col., 2009, Martinez 2012).

El tratamiento de las aguas de la industria cerámica se realiza mediante diferentes tecnologías, entre las cuales se pueden mencionar los tratamientos físico-químicos (Domopoulou y col., 2015), la flotación por aire disuelto (Khalil y col., 2015, Englert y col., 2009), las membranas (Moliner y col., 2012, Sun y col., 2016), electrocoagulación (Cañizares y col., 2008). Todas estas técnicas requieren de tratamiento previo, donde el uso de coagulantes es indispensable. Entre los coagulantes más utilizados se tienen: sulfato de aluminio, cloruro férrico, sulfato férrico y ferroso, cloruro de polialuminio (PAC) (Mahmoudy col., 2016), polímeros orgánicos (Cengiz y col., 2008, Chong y col., 2009, Sun y col., 2016).

La coagulación juega un rol muy importante en la remoción de las partículas coloidales y los sólidos disueltos presentes en las aguas residuales. La eficiencia de la coagulación depende del tipo de coagulante. El uso de polímeros se ha hecho frecuente y la síntesis de nuevos compuestos es cada vez más común. Aunque el PAC ha resultado muy eficiente, su estabilidad a resistir hidrólisis es superada por los polímeros orgánicos. El cloruro de polialuminio silicato (PASiC) es una muestra de ello y posee una capacidad de promover flóculos más grandes y densos (Yang y col., 2013). También se han utilizado mezclas de PAC con poliácridamidas catiónicas (PAM) para mejorar el rendimiento (Li y col., 2017, Wu y col., 2012). Yang y col. (2017) sintetizaron un floculante a partir de pulpa de celulosa de bambú y poliácridamida silicato, la cual resultó ser muy eficiente en la remoción de metales de una suspensión de caolín.

También se ha investigado el uso de surfactantes en conjunto con polímeros orgánicos y han resultado ser más eficientes. Se utilizaron poliácridamidas aniónica, catiónica y no iónica en combinación con dodecil sulfato de sodio, Triton-X 100 y bromuro de cetil trimetil amonio (Besra y col., 2002).

El cloruro de polidialdimetilamonio, conocido también como PoliDADMAC es un polímero catiónico orgánico soluble en agua, que es empleado ya sea como coagulante o más aún como coadyuvante de la floculación en el tratamiento de aguas, ya sea potable o residual. Su peso molecular está en el rango de cientos de miles de gramos por mol hasta un millón. Aunque se han reportado trabajos para el tratamiento de agua potable con poliDADMAC (Sun y col., 2016), no se encontraron publicaciones con su uso para aguas con caolín.

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar el efecto de la adsorción del PoliDADMAC (Superfloc 587 (C-587) y Superfloc 595 (C-595)) en la coagulación-floculación de un agua sintética con caolín y su eficiencia de separación. Se realizaron medidas de turbidez, volumen de lodo y

adsorción. Se determinará la concentración óptima de coagulante. Se construirán las isothermas de adsorción.

2 Procedimiento Experimental

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Caolín

El caolín fue suministrado por la empresa Arcillas Micronizadas C.A, Barquisimeto, Estado Lara, Venezuela. El mineral fue tamizado en malla No. 200 (75 micrómetros) y luego disperso en agua para separar fracciones pesadas de arena. En la Tabla 1 se muestran la composición química y las características físicas del caolín.

Tabla 1. Composición química y características físicas del caolín

Composición Química	%
Al ₂ O ₃	24,25
SiO ₂	66,81
TiO ₂	0,91
CaO	Trazas
MgO	0,27
Na ₂ O	0,65
K ₂ O	1,75
Fe ₂ O ₃	0,45
H ₂ O	0,3
Pérdida al rojo	4,61
Características físicas	
Humedad	1% max
Peso específico	2,60
Densidad aparente	0,7 g/ml
Color	Blanco crema
Barra Hegman	5,5

2.1.2 Coagulantes

Se utilizaron dos coagulantes poliméricos polidialdimetilamonio cuaternario (PoliDADMAC) pertenecientes a la Serie KEMIRA SUPERFLOC C-500. Son coagulantes líquidos, polímeros catiónicos de diferentes pesos moleculares. En la Tabla 2 se muestran sus características técnicas.

Tabla 2. Especificaciones de polímeros comerciales Superfloc serie C-500 utilizados

Nombre comercial	Superfloc 587	Superfloc 595
Carga	Catiónica	Catiónica
Peso molecular relativo	Medio	Muy alto
Densidad a 25 °C	1,01 -1,05	1,06 – 1,10
Sólidos totales %	19,0 – 21,0	39,0 – 41,0

La fórmula química del polímero PoliDADMAC es (C₈H₁₆NCl)_n y su estructura se muestra en la Figura 1.

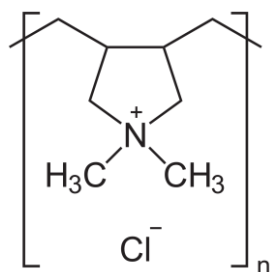


Fig. 1. Estructura del PoliDADMAC.

2.2 Estudio de coagulación-floculación

2.2.1 Preparación soluciones madre

Se preparó la solución madre de caolín (como simulación de un agua residual sintética de una industria cerámica) añadiendo 10 g en un vaso de precipitado con agua destilada. Luego se agitó suavemente con una varilla de vidrio. Después se trasvasa a un balón aforado y se rellena con agua destilada hasta completar un litro. Se deja en reposo por 24 h. Las soluciones de los coagulantes Superfloc587 y Superfloc595 se prepararon disolviendo 1g, 0,5g y 0,05g y luego completando hasta 100ml con agua destilada en balones aforados.

2.2.2 Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares para encontrar el rango de concentración adecuada de polímero que evidencie agregación y sedimentación de partículas.

Se realizaron tres pruebas preliminares con un equipo de prueba de jarras marca Phipps & Bird. El coagulante utilizado fue solo el Superfloc 587. Para cada una de las pruebas se realizó lo siguiente: Se preparó una suspensión de 0,1% de caolín. Se midió el pH y temperatura de la suspensión. Se añadió la cantidad de coagulante a cada recipiente de acuerdo a la concentración predeterminada. Se procedió a una mezcla rápida durante 5 min a 120 rpm. Se siguió con una mezcla lenta durante 20 min a 40 rpm. Se dejó en reposo 5 min. Se midió la turbidez del sobrenadante de los recipientes de las pruebas de jarra, con un colorímetro HACH DR/890 y la absorbancia. Se midió la cantidad de lodos usando conos Imhoff, luego de 45 min en reposo. Cada prueba se llevó a cabo por duplicado. Las concentraciones de coagulante utilizadas para la primera prueba preliminar fueron: 0,6,25ppm, 12,5 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 250 ppm. Para la segunda prueba preliminar fueron: 0,1,25 ppm, 2,5ppm, 5 ppm, 10 ppm y 12,5 ppm. Para la tercera prueba preliminar fueron: 0,0,125 ppm, 0,375 ppm, 0,75 ppm, 1 ppm y 1,25 ppm.

2.3 Estudio de adsorción

La adsorción de los floculantes en la superficie de las partículas de caolín se estimó mediante su agotamiento en solución. El sobrenadante, de la sedimentación de los conos de Imhoff de las muestras que previamente fueron

sometidas a las pruebas de jarra, se centrifugó durante 15min a 5000 rpm, para separar los sólidos suspendidos. Se usó una centrifuga de Digi system Laboratory Instruments, INC. La concentración de floculante se determinó por titulación con polivinilsulfonato de potasio (PVSK 0.001N) y n-hexametil p-roanilina, (Masadome, 2003; López y col., 2012) en un espectrofotómetro (590 nm) GENESYS 10S UV-Vis, Thermo Scientific™. Se usaron curvas de calibración para relacionar la concentración de floculante con la absorbancia. La diferencia entre la cantidad de floculante añadida inicialmente y lo remanente en el sobrenadante se consideró el floculante adsorbido.

3 Resultados y Discusión

Las pruebas preliminares se realizaron para afinar el rango óptimo de desempeño de los floculantes.

La adición del floculante permite notar claramente el aumento de la velocidad de sedimentación al observar la clarificación de la suspensión de caolín. Lo que es más complejo es precisar la concentración considerada óptima y por esta razón se requiere realizar las pruebas preliminares.

En la Figura 2 se muestran los resultados de la primera prueba preliminar.

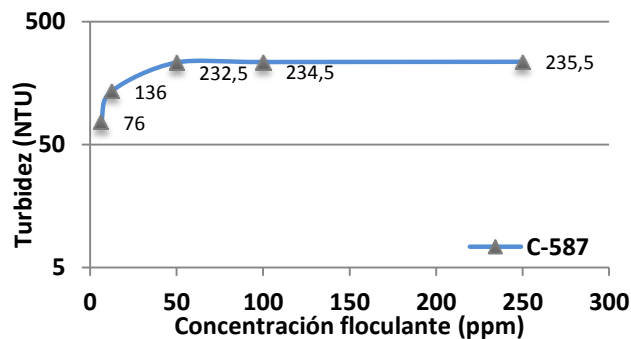


Fig.2. Primera prueba preliminar.

Esta primera prueba es la que permite tener una idea inicial del orden de magnitud de las concentraciones requeridas para remover el máximo de caolín. La Figura 1 muestra que la concentración de floculante óptima debe estar por debajo de 0,005% (232,5 NTU), ya que en ese lugar se presenta una zona de inflexión y cualquier cantidad de floculante adicional no baja la turbidez.

Tomando en consideración la información suministrada por la primera experiencia, se realiza la segunda prueba preliminar, donde se utilizan concentraciones por debajo de 0,005%. La Figura 3 muestra los resultados de la turbidez en función de las nuevas concentraciones de floculante.

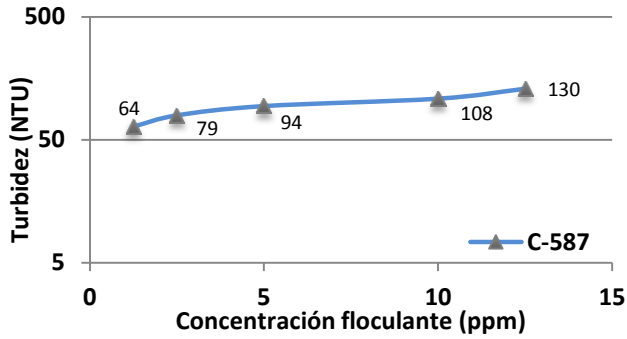


Fig.3. Segunda prueba preliminar

Las nuevas concentraciones contempladas todavía no revelan un valor óptimo evidente, ya que la curva es creciente. Los valores de turbidez se encuentran en un rango de 64 a 130 NTU. Por lo tanto, se realizó una tercera prueba preliminar con concentraciones por debajo de 2 ppm%.

La Figura 4 muestra la tercera prueba preliminar.

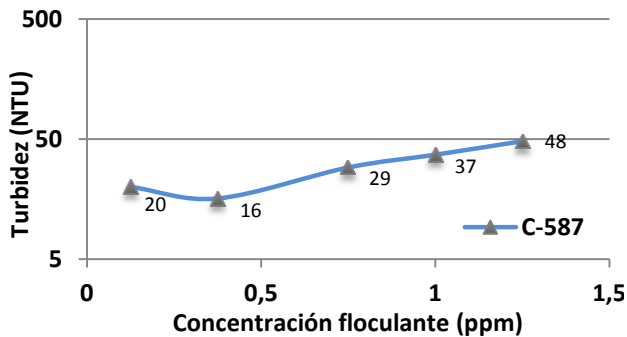


Fig.4. Tercera prueba preliminar

En la Figura 4 se puede observar claramente un mínimo del valor de la turbidez para una concentración alrededor de 0,375 ppm. Con el fin de confirmar el rango de concentración para el cual se produce una turbidez mínima, se procedió a evaluar la cantidad de sedimentos en puntos cercanos. La cantidad de lodos se midió utilizando los conos Imhoff.

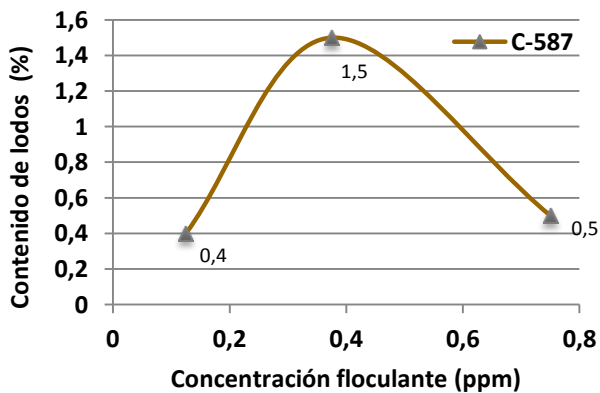


Fig.5. Cantidad de lodos tercera prueba preliminar

En la Figura 5 se puede observar que para la concentración de 0,375 ppm de floculante se obtiene la mayor cantidad de lodos. Así pues, de esta forma queda confirmado que la concentración óptima se encuentra alrededor de 0,4 ppm para el caso del floculante C-587.

Con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se procedió a realizar las pruebas definitivas que permitirán comparar los dos floculantes PoliDACMAC C-587 y C-595. Para ello se llevaron a cabo pruebas de jarra siguiendo la metodología antes mencionada con un rango de concentración de floculante entre 0,125 y 1,5 ppm. La Figura 6 muestra los valores de turbidez vs. concentración para los dos floculantes estudiados.

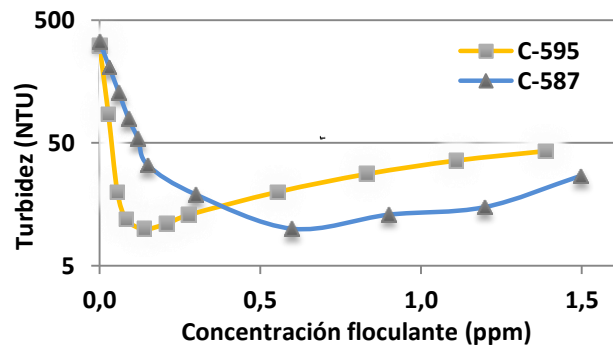


Fig.6. Turbidez de la suspensión de caolín vs. concentración de PoliDACMAC.

La Figura 6 muestra que aunque el valor de la turbidez mínima obtenida por ambos floculantes es casi la misma, la concentración de floculante C-595 requerida es menor. El hecho que el C-595 es un polímero de mayor peso molecular, permite atrapar mayor cantidad de partículas y de esta manera significa en el uso de menor cantidad del compuesto.

La reducción de la turbidez con ambos floculantes es del orden de 97%, lo que es indicativo de la eficiencia del poliDACMAC en la clarificación de aguas con caolín. La explicación de tan alta eficiencia puede ser por un efecto combinado de neutralización de cargas y creación de puentes de hidrógeno.

Como puede observarse en la Figura 7, los floculantes catiónicos C-587 y C-595 muestran la forma típica de las curvas tipo Langmuir, lo que significa una adsorción en forma de monocapas sobre la superficie del caolín, lo que es común en la mayoría de los fenómenos de adsorción de polielectrolitos (Besra y col., 2002).

Adicionalmente, la Figura 6 muestra que la pendiente de la curva del C-595 es mayor que la del C-587, lo que significa que el C-595 se adsorbe más rápidamente en la superficie del caolín. Por otro lado, al ser alcanzado el plateau de la curva, para una misma concentración de floculante, el C-587 tiene una adsorción mayor. Esto pudiera ser explicado por la habilidad del C-595 de adsorberse mejor a bajas concentraciones por poseer un

peso molecular mayor y por ende sus moléculas pueden adherirse más fácilmente a las partículas de caolín. A concentraciones mayores las moléculas de C-595 serían menos eficientes por las mayores interacciones entre ellas mismas.

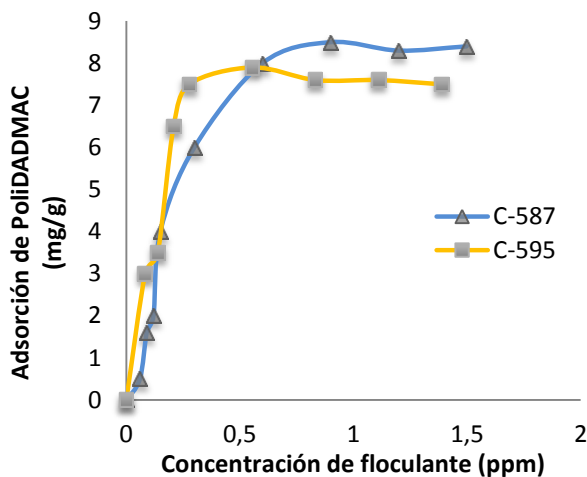


Figura 7. Adsorción del PoliDACMAC en función de la concentración de polímero.

4 Conclusiones

Las pruebas preliminares son indispensables para la ubicación adecuada de la concentración óptima de poliDACMAC a aplicar.

La selección de un floculante puede llevarse a cabo mediante la medición de la turbidez para diferentes concentraciones aplicadas. La escogencia final del floculante será de acuerdo a una relación eficiencia y costo del polímero.

Las medidas de adsorción permiten verificar la eficiencia de clarificación de los floculantes.

El C-595 es más eficiente que el C-587 en la remoción de turbidez en una suspensión sintética de caolín en agua.

Referencias

Besra L, Sengupta DK, Roy SK, 2002, Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants, *Int. J. Miner. Process.* 66, pp. 183–20.

Cañizares P, Martínez F, Rodrigo MA, Jiménez C, Sáez C, Lobato J, 2008, Modelling of wastewater electrocoagulation processes: Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 60, 2, pp.155-161.

Cengiz I, Sabah E, Ozgen S, Akyildiz H, 2009, Flocculation of Fine Particles in Ceramic Wastewater Using New Types

of Polymeric Flocculants, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.112, pp. 1258–1264.

Chong MF, Lee KP, Chieng HJ, Binti IZ, 2009, Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption–flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer, *Water Research*, 43, 3326–3334.

Dincer AR, Kargi F, 2000, Characterization and biological treatment of ceramic industry wastewater, *Bioprocess Engineering*, 23, pp. 209-212.

Domopoulou AE, Gudulas KH, Papastergiadis ES, Karayannis VG, 2015, Coagulation/Flocculation/Sedimentation Applied to Marble Processing Wastewater Treatment, *Modern Applied Science*, Vol. 9, No. 6, pp. 137-144.

Englert AH, Rodrigues RT, Rubio J, 2009, Dissolved air flotation (DAF) of fine quartz particles using an amine as collector, *Int. J. Miner. Process.*, 90, pp. 27–34.

Khalil KH, Ibrahim OH, 2015, Enhancing Ceramic Industry Effluent Wastewater Quality for Reuse, *International Journal of Engineering Research and Development*, Volume 11, Issue 11, pp. 42-53.

Li R, Gao B, Sun J, Yue Q, 2018, Coagulation behavior of kaolin-anionic surfactant simulative wastewater by polyaluminum chloride-polymer dual coagulants, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8, pp. 7382–7390.

López EA, Ochoa A, Oropeza MT, 2012, A Multiparameter Colloidal Titrations for the determination of Cationic Polyelectrolytes, *Journal of Environmental Protection*, 3, pp. 1559-1570.

Mahmoud TZ, Ebrahimi A, Ghaneian MT, Mokhtari M, Salmani MH, Talebi P, 2016, Performance Evaluation of Tile Wastewater Treatment with Different Coagulants, *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 1,(1), pp. 22-32.

Martínez C, Eliche D, Pérez L, Iglesias FJ, Corpas FA, 2012, Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry, *Journal of Environmental Management*, 95, pp. S343-S348.

Masadome T, 2003, Determination of cationic polyelectrolytes using a photometric titration with crystal violet as a color indicator, *Talanta*, 59, pp. 659-666.

Moliner-Salvador R, Deratani A, Palmeri J, Sánchez E, 2012, Use of nanofiltration membrane technology for ceramic industry wastewater treatment, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, Vol 51, 2, pp. 103-110.

Sun S, Gao B, Yue Q, Li R, Song W, Bu F, Zhao S, Jia R, 2016, Comparison of epichlorohydrin–dimethylamine with other cationic organic polymers as coagulation aids of polyferric chloride in coagulation–ultrafiltration process, *Journal of Hazardous Materials*, 307, pp. 108-118.

Yang X, Zhang L, Jin X, Liu L, Zhang Y, Ni Q, Yao J, 2017, Synthesis of hydrophobically modified cellulose-based flocculant and its application in treatments of kaolin

suspension and machining wastewater, *Cellulose*, 24, pp. 5639–5647.

Yang Z, Liu B, Gao B, Wang Y, Yue Q, 2013, Effect of Al species in polyaluminum silicate chloride (PASiC) on its coagulation performance in humic acid–kaolin synthetic water, *Separation and Purification Technology*, 111, pp. 119-124.

Wu L, Zheng D, Zhu S, 2012, Optimization of kaolin wastewater treatment processes research via response surface methodology, *Advanced Materials Research Vol 366*, pp. 361-365.

Recibido: 10 de abril de 2018

Aceptado: 20 de octubre de 2018

Freire-Rosero, Rosario del Pilar: Ingeniero Químico y Maestría en Protección Ambiental en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo ESPOCH (2002 y 2012) Maestría en Ingeniería Química de la Universidad de los Andes (2017). Correo electrónico: pilarfreirer@yahoo.es.

Salazar, Franklin: Ingeniero Químico y Maestría en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (2000; 2006). Es profesor de la Escuela de Ingeniería Química de la ULA Correo electrónico: fsalazar@ula.ve.

Rennola-Alarcón, Leonardo.: Ingeniero Químico de la Universidad Simón Bolívar (1978), Maestría en Ingeniería Química y Agrícola en Colorado State University (EE UU, 1980). Es profesor de la Escuela de Ingeniería Química de la ULA..