COAGULACION Y FLOCULACION DE CONTAMINANTES DEL AGUA.

Introducción.

El tratamiento de agua puede subdividirse en cuatro etapas: clarificación, desinfección, acondicionamiento químico y acondicionamiento organoléptico. En este trabajo se pretende explicar la etapa de clarificación, la cual consiste en la eliminación de partículas finas. Se subdivide en coagulación, floculación y sedimentación y/o filtración.

El agua consta de tres tipos principales de impurezas: físicas, químicas y biológicas. Desde el punto de vista físico se puede hablar que los sólidos totales que son impurezas del agua se pueden clasificar como partículas no filtrables o en suspensión, filtrables o disueltas y una tercera posibilidad es el caso intermedio que corresponde a los coloides. En general los coloides no tienen un límite fijo de tamaño y se suelen estudiar bajo un enfoque fisicoquímico desde el punto de vista de sus propiedades. Un material coloidal puede tardar 755 días en sedimentar por tanto es importante cambiar esta condición.

Para comprender mejor el estudio del proceso de clarificación del agua se introduce el concepto de turbiedad. Se entiende por turbiedad a la propiedad óptica de una muestra de diseminar y absorber la luz en lugar de transmitirla en línea recta. Existen dos tipos de equipos para medir turbiedad. En la primera clase de equipos están el turbidímetro de aguja de platino y la bujía de Jackson, los cuales son aptos para medir turbiedades altas. En la segunda clase de equipos está el turbidímetro Hach, que se utiliza para medir turbiedades bajas (nefelometría).

Además de turbiedad es posible también definir color. Se habla de color aparente si no se ha removido la turbiedad y de color verdadero del agua en caso contrario. En general el color se determina con tubos Nessler. El color del agua se debe principalmente a materia orgánica o minerales en suspensión o en estado coloidal. En general las sustancias liofílicas son responsables de la coloración del agua.

En cuanto a los coloides, se pueden clasificar en el rango de tamaño entre 1 mμ a 1000 mμ mediante un microscopio electrónico. Los coloides se pueden clasificar según varios aspectos. Pueden considerarse liofílicos si se estabilizan con capas de hidratación o bien liofóbicos si presentan repulsión por el solvente y por tanto son más inestables. También pueden clasificarse según sea su duración en Caduco (cambian rápidamente) o Diuturno (larga duración). Del punto de vista de la química hay dos clases: orgánicos o inorgánicos. Según sea el tipo de aglomerado que conforman se clasifican en moleculares (polímeros) y en miscelares. Por último bajo un punto de vista de su forma, se puede decir que los cilíndricos son más propensos a aglutinarse que los esféricos o poliedricos.

Propiedades de los coloides.

Los coloides pueden estudiarse bajo una serie de propiedades. Las principales se presentan a continuación:

a) Propiedades cinéticas:

i) Movimiento Browniano: movimiento constante e irregular de los coloides.

ii) Difusión: dispersión por alta energía cinética. Responde a la ley de Fick.

$$\frac{dm}{dt} = -AD\frac{dc}{dx} \quad donde:$$

A: *área*

D: *coeficiente de difusión*

m: *masa*

t: *tiempo*

c: *concentración*

x: *dirección de difusión*

iii) Presión Osmótica: Presión hidrostática que iguala dos medios (agua y sistema coloidal). El paso de agua iguala las concentraciones en ambos medios separados por una membrana semipermeable.

b) Propiedades ópticas:

i) Dispersión de la luz (efecto de Tyndall – Faraday): La dispersión de la luz es proporcional al tamaño de las partículas.

ii) Opalescencia: Las soluciones coloidales son incoloras generalmente. Sin embargo algunas pueden ser coloreadas. Esto depende de la diseminación de la luz y a la adsorción selectiva bajo cierta longitud de onda.

c) Propiedades de Superficie:

La superficie específica de los coloides en general es muy alta ya que las partículas son muy pequeñas. Esto permite que tengan una gran capacidad de adsorción de sustancias.

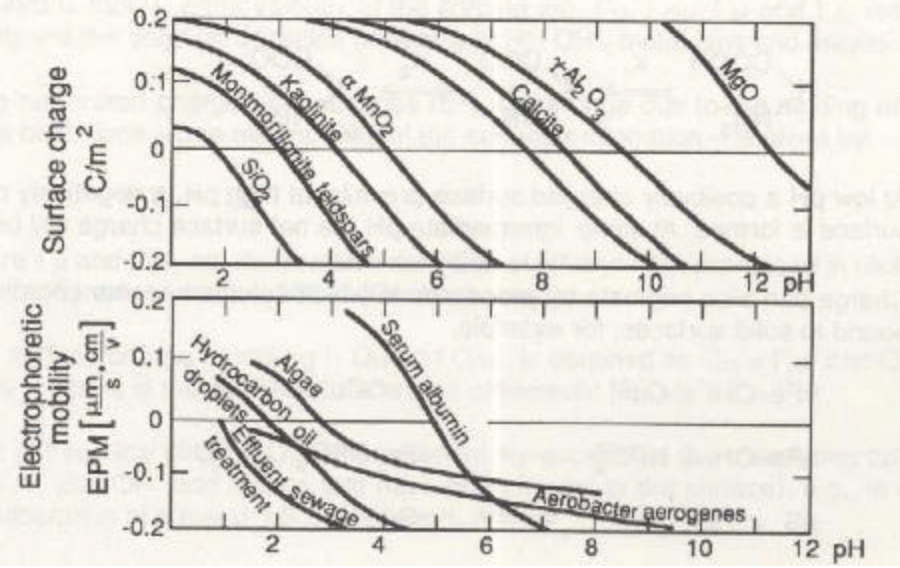
d) Propiedades electrocinéticas:

En este sentido se dice que los coloides en general tienen carga eléctrica y por tanto pueden ser afectados por campos eléctricos. Estas cargas pueden explicarse por la presencia de imperfecciones en la superficie de la estructura reticular. Puede también existir ionización y por tanto la superficie de los coloides puede ionizarse (los grupos funcionales probables de sufrir ionización son: -OH, -COOH, $-OPO_3H_2$ y –SH) y por último puede haber adsorción preferencial de iones en la superficie de los coloides o bien haber ligandos de coordinación. A bajos pH una carga positiva

superficial prevalece. A altos pH prevalece la negativa y a pH intermedios podría haber un valor cero.

La siguiente figura muestra que muchos materiales suspendidos y coloides sólidos que se encuentran en agua, sedimentos y suelos tienen una carga superficial y que dicha carga puede ser fuertemente afectada por el pH.

Figura: pH versus carga superficial y versus electroforesis.



e) Estabilidad de los coloides:

Los coloides son normalmente estables en solución. En general priman los factores estabilizantes por sobre los desestabilizantes. Entre los factores estabilizantes se cuentan a todas las fuerzas o fenómenos que generan repulsión entre ellos y por tanto, las fuerzas electrostáticas y la hidratación son favorables. Las fuerzas de atracción, en cambio, cumplen un papel opuesto y desestabilizan. Entre ellas la gravedad, el movimiento Browniano y las fuerzas de Van der Waals. Obviamente algunos fenómenos afectan el sistema mucho más que otros. Por ejemplo la influencia de la gravedad es despreciable.

Coagulación y Floculación.

La Coagulación y Floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flocs tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar.

La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas.

La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre

partículas de modo que se forme una malla de coágulos, la cual sería tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un floc suficientemente grande y pesado como para sedimentar.

El término coágulo se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles. La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo.

Modelos Teóricos de la Coagulación y de La Floculación.

Existen dos modelos de la coagulación. El modelo físico o de la doble capa, basado en fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión. El otro modelo es químico, llamado "puente químico", que relaciona una dependencia entre el coagulante y la superficie de los coloides.

Para la coagulación existen también dos modelos. El primero es llamado ortocinético, el cual es promovido por agitación externa principalmente. Influye partículas de tamaño superior al micrón y tiene relación con los gradientes de velocidad del líquido. El segundo modelo se llama pericinético y se diferencia del primero en que su fuente de agitación es interna. Principalmente importarán el movimiento browniano y la sedimentación. Su efecto es principalmente sobre partículas de tamaño inferior a 1 micrón.

Modelos Físicos de la Coagulación.

a) Modelo de Helmholtz: Su fundamento se basa en dos superficies cargadas eléctricamente y separadas por una distancia 'd' constante. Esta situación se puede modelar como un condensador simple con potencial en la superficie de:

$$V = \frac{4\pi\sigma d}{D}$$

$con:$

$$\sigma = q / \text{sup}\,erficie$$

$$q = |q_1| - |q_2|$$

$q_1 : carga\ partícula$

$q_2 : carga\ que\ rodea\ a\ la\ partícula$

$d : distancia\ entre\ cargas\ de\ la\ partícula\ y\ la\ solución.$

$D : constante\ dieléctrica\ de\ la\ solución..$

b) Modelo de Gouy Chapman: Introduce el concepto de capa difusa. Para esto usa la ecuación de Poisson, lo que permite calcular las posiciones de equilibrio de los iones de la doble capa.

$$V = \frac{4\pi\sigma d}{D}$$

con :

$$\sigma = q / \text{sup}\, erficie$$

$$|q_1| = |q_3|$$

$q_1 : carga\ partícula\ coloidal$

$q_3 : carga\ de\ la\ capa\ difusa$

d : $distancia\ hasta\ donde\ decae\ el\ potencial$.

D : $constante\ dieléctrica\ de\ la\ solución$.

De acuerdo con la teoría de Gouy Chapman la densidad de carga superficial total en un coloide σ_p (Cm^{-2}) depende de:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS}$$

Donde:

σ_0: carga estructural permanente, usualmente para un mineral, causada por sustituciones isomórficas en minerales.

σ: carga neta de protones, y entonces, la carga de protones o hidroxilos ligados. (protones en la capa difusa no son incluidos en σ_H.

σ_{IS}: carga de la esfera interior del complejo.

σ_{OS}: carga de la esfera exterior del complejo.

Este carga superficial total del coloide se relaciona con el potencial en la superficie Ψ (volt) de modo que:

$$\sigma_p = \left(8RT\varepsilon\varepsilon_0 c \cdot 10^3\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right)$$

$$R = 8{,}314 \frac{J}{Kmol}$$

T : *Temperatura* (K)

ε : *constante dieléctrica del agua* : 78,5 *a* 25°*C*

ε_0 : *permitividad en vacío* : $8{,}854 \cdot 10^{-12}\, C^2 V^{-1} m^{-1}$

c : *concentración molar del electrolito* (M)

Z : *carga ionica.*

A un potencial bajo, la ecuación anterior se puede linealizar de modo que:

$$\sigma_p = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \Psi$$

donde :

$$\kappa = \left(\frac{2F^2 I \cdot 10^3}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}\right)^{1/2} \left[m^{-1}\right]$$

I : *fuerza iónica* $[M]$

A 25°*C* :

$$\sigma_p = 0{,}1174 \cdot c^{1/2} \cdot \sinh(Z \cdot \Psi \cdot 19{,}46) \quad \left[Cm^{-2}\right]$$

$$\sigma_p = 2{,}3 \cdot I^{1/2} \cdot \Psi \quad \left[Cm^{-2}\right]$$

c) Modelo de Stern: Señala que existe la posibilidad de coexistencia de ambas capas. Por tanto, es un modelo de doble capa eléctrica. Hay una capa fija de contraiones que está adherida a la superficie coloidal (en ella el potencial cae rápido). Parte de la capa difusa de contraiones está adsorbida a la superficie de la partícula coloidal y se mueve con ella.

La capa fija se compara al modelo de un condensador eléctrico. La superficie del coloide más el solvente adherido forman una placa con carga $/q_1/ + /q_2/$ y la capa difusa no adherida, la otra placa con carga q_3.

El potencial de la capa fija es:

$$V = \frac{4\pi\sigma d}{D}$$

con :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\sigma_1 = q_1 / \text{sup erficie} \qquad \sigma_2 = q_2 / \text{sup erficie}$$

q_1 : *carga partícula coloidal*

q_2 : *carga capa fija más carga solvente adherido* (*capa difusa adherida al coloide*).

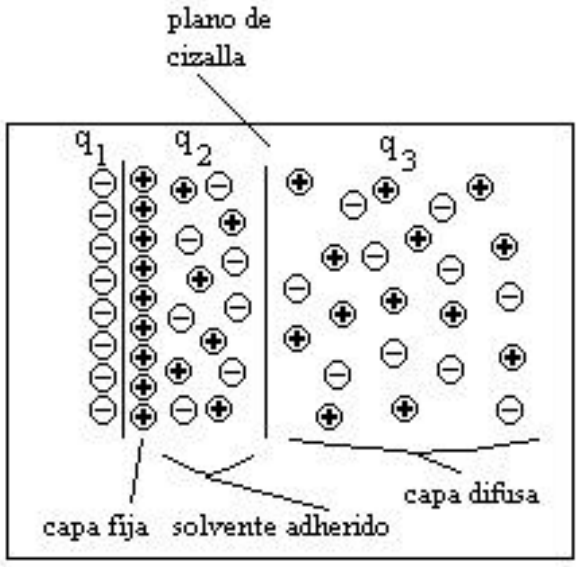
q_3 : *carga de la capa difusa no adherida*.

d : *distancia entre los baricentros de las cargas* $q_1 + q_2$ *y* q_3.

D : *constante dieléctrica de la solución*..

La figura que explica este modelo es el siguiente:

Modelo de la doble capa.



Existen tres potenciales de interés. El de superficie o de Nerst, el de la capa fija y el potencial zeta. Este último potencial es el que existe en el plano de cizalla y es calculable experimentalmente.

El interés práctico radica en que la coagulación se puede intensificar si se disminuye la resultante de la interacción de energía entre las fuerzas coulómbica de repulsión y las de atracción de Van der Waals (o sea, el potencial zeta). El potencial

electrocinético o zeta, es el potencial cae a través de la parte móvil de la doble capa que es responsable de los fenómenos electrocinéticos como la electroforesis (movimiento de partículas en un campo eléctrico a través de una solución estacionaria). El potencial superficial no es accesible por mediciones experimentales directas, esto puede ser calculado desde determinaciones de carga superficial. El potencial zeta se mide por mediciones de electroforesis. Típicamente es más bajo que el potencial de superficie, Ψ, calculado de la teoría de difusión de doble capa. El potencial zeta refleja la diferencia de potencial entre el plano de corte y la fase gruesa. La distancia entre la superficie y el plano de corte no puede precisarse rigurosamente.

Al acercar dos partículas con suficiente energía, como para vencer la barrera de energía, se favorece la acción de las fuerzas de atracción de Van der Waals y las partículas se unen. Esto sin embargo, es poco probable que suceda.

Si el potencial zeta disminuye a cero (punto isoeléctrico), los coloides pueden interactuar a una distancia menor a la establecida por la barrera de energía. Según sean los iones que rodean a la partícula, el potencial zeta puede disminuir por dos causas:

i) Por neutralización de la carga neta (carga partícula – carga de la capa que se mueve con la partícula). Un cambio de los iones adheridos por otros de mayor valencia, reduce en la superficie el potencial del coloide.

ii) Compresión de la doble capa: Al aumentar la concentración del electrolito se incorporan iones de signo contrario en la capa difusa, comprimiéndola, disminuyendo las fuerzas repulsivas y con ello el potencial zeta.

Para producir la desestabilización no es necesario que el potencial zeta llegue a cero, o lo que es lo mismo, logre el punto isoeléctrico. Este último hecho, sugiere que es necesario un modelo auxiliar que permita explicar esta observación y así, se presenta un modelo químico.

El potencial zeta es como ya se dijo una medida para determinar la carga del coloide. Para coloides en fuentes de agua natural con un pH de 5 a 8, el potencial zeta se encuentra entre los –14 y –30 milivolts; cuanto más negativo sea el número, tanto mayor será la carga de la partícula. A medida que disminuye el potencial zeta, las partículas pueden aproximarse cada vez más aumentando la posibilidad de una colisión. En un sistema convencional de clarificación con un pH de 6 a 8, los coagulantes proporcionan las cargas positivas para reducir la magnitud del potencial zeta. La coagulación se presenta de ordinario a un potencial zeta que es aun ligeramente negativo, de manera que por lo general no se requiere que la carga sea neutralizada por completo. Si se añade demasiado coagulante, la superficie de la partícula se cargará positivamente (un potencial zeta positivo), y la partícula volverá a dispersarse. Pueden necesitarse coagulantes en sistemas de tratamiento de agua con pH alto, como es el caso de ablandamiento con cal. Las partículas de carbonato de calcio también portan una carga negativa y pueden ser útiles coagulantes catiónicos para reducir la dureza residual coloidal. Las medidas del potencial zeta se han empleado con éxito para controlar las dosis de coagulantes en las plantas. Sin embargo, las lecturas del potencial zeta por sí solas no son confiables para seleccionar el mejor coagulante. Los resultados obtenidos en la prueba de la jarra continúan siendo los mejores para seleccionar al coagulante.

Relación entre pH, carga superficial y potencial de superficie.

Dzombak y Morel, en 1990, ilustran y resumen su modelo en la figura a continuación. La interdependencia de la energía de interacción coulómbica con pH y densidad de carga superficial a varias fuerzas iónicas para óxido de férrico hidratado en suspensión en que H^+ es solamente la determinación del ion. La influencia del pH y de la fuerza iónica sobre la interacción de energía coulómbica y sobre el factor de corrección coulómbico exp(-FΨ/RT) son calculados de acuerdo al modelo de doble capa. El panel (b) se obtiene de la teoría Gouy Chapman. La figura que ilustra esto es la siguiente:

Figura: relación entre pH, potencial de superficie, densidad de carga superficial y energía libre coulómbica para distintas fuerzas iónicas para óxido férrico.

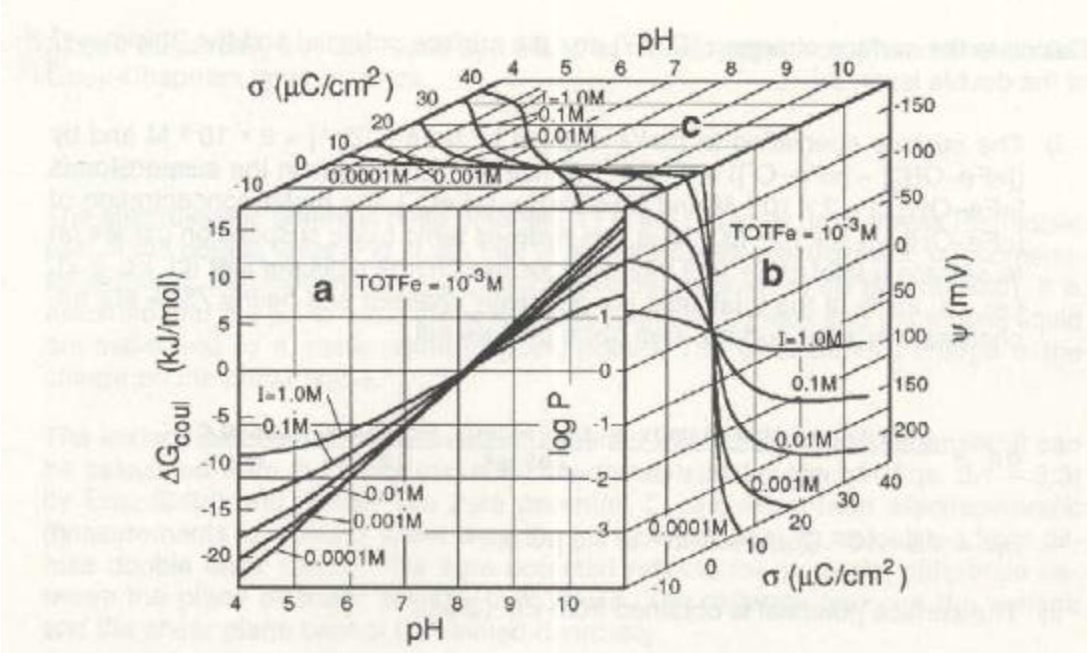


Figure 3.3

Relationship between pH, surface potential, ψ (or Coulombic term, log P, or Coulombic free energy, ΔG_{coul}), and surface charge density, σ (or surface protonation) for various ionic strengths of a 1:1 electrolyte for a hydrous ferric oxide surface (P = exp(−Fψ/RT).

a) dependence of the coulombic term and surface potential on solution pH; note the near-Nernstian behavior at low ionic strength;
b) ψ versus σ; these curves correspond to the Gouy-Chapman theory;
c) σ versus pH; these are the curves obtained experimentally

(From Dzombak and Morel, 1990)

Modelo Simplificado de la doble capa (Capacitancia Constante).

La estructura de doble capa más simple es suponer la carga superficial en un plano y el contador de carga en un plano similar paralelo. En una primera aproximación, la doble capa se puede visualizar como un condensador paralelo con distancia 'd' entre las dos placas que tiene una capacitancia 'C'. Se tiene:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \approx \varepsilon\varepsilon_0\kappa$$
$$\sigma = C\Psi$$

Este modelo se conoce como modelo de Helmholtz. Tiene validez cuando la carga total superficial es pequeña en magnitud absoluta o cuando la concentración del electrolito inerte es grande (compresión de la doble capa).

Modelo Químico de la Coagulación.

La carga de las partículas coloidales se produce por la ionización de grupos hidroxilo, carboxilos, fosfatos o sulfatos, los cuales pueden estar presentes en la superficie de los coloides. Estos grupos reaccionan con los iones metálicos de los coagulantes lo que genera la posterior precipitación. Así la desestabilización de los sistemas coloidales se ve mejor bajo el punto de vista químico.

Se presenta a continuación la teoría del puente químico formulada por La Mer: Esta teoría supone una molécula polimérica unida a la superficie del coloide en uno o más sitios mientras el resto de los sitios de adsorción están vacantes los que pueden ser ocupados por otros coloides generando así un puente químico. Esto genera un aumento de tamaño y consigo, precipitación.

Sea:

P_0:	concentración del polímero añadido.
P:	concentración del polímero residual después de la adsorción.
$P_0 - P$:	concentración adsorbida.
$(P_0 - P)N$:	número de moléculas concentradas en la interfase (N: N° avogadro)
b:	número de segmentos adsorbidos por la molécula.
$b(P_0 - P)N$:	número de sitios cubiertos.

La fracción de sitios cubiertos en una superficie es:

$$\theta = \frac{b(P_0 - P)N}{sS_0}$$

Con:

s: número de sitios de adsorción por unidad de área.
S_0: área de la superficie de los coloides.

La posibilidad de que los coloides se unan y floculen es proporcional a θ y a (1-θ). Por lo tanto si se considera la tasa de formación de flocs o la disminución del número de partículas sin flocular se tiene:

$$-\frac{dn_0}{dt} = K_1 n_0^2 \theta(1-\theta)$$

con :

n_0 : $N°\ de\ partículas\ sin\ flocular$

$n_0\theta$: $\text{sup}\ erficie\ total\ cubierta\ con\ po\text{lím}\ ero$

$n_0(1-\theta)$: $\text{sup}\ erficie\ total\ no\ cubierta\ con\ po\text{lím}\ ero$

K_1 : $constante\ de\ eficiencia\ de\ formación\ de\ flocs \quad (0 \le K_1 \le 1)$

La tasa es máxima cuando θ es igual a 0,5. En exceso de coagulante, los sitios de adsorción quedan cubiertos lo que reestabiliza las partículas. Esto sucede cuando θ vale uno.

Este modelo relaciona bastante bien la cantidad de superficie de coloide versus la cantidad de coagulante requerida para abatir estos contaminantes.

Tanto el modelo físico como el químico no son capaces de brindar una explicación completa pero si ayudan a la comprensión del fenómeno en estudio.

Algunos antecedentes importantes sobre coagulantes.

En general los coloides hidrofílicos requieren mayor cantidad de coagulante que los hidrofóbicos, que no reaccionan químicamente con el coagulante.

Entre los coagulantes, el más usado es el sulfato de aluminio (o alumbre). Esta sustancia presenta las siguientes reacciones:

a) $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 3SO_4^{-2}$

Esta reacción va disminuyendo su pH a medida que la reacción se lleva a cabo hasta un punto en que se detiene. Si el agua contiene bicarbonatos, el pH puede mantenerse relativamente constante, ya que estos actúan como amortiguadores. La reacción se puede ver en (b).

b) $Al_2(SO_4)_3 * 14H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6CO_2 + 14H_2O + 3CaSO_4$

El CO_2 puede producir corrosión y por lo tanto suele neutralizarse con cal. La reacción origina endurecimiento del agua y según los requerimientos podría ser posteriormente tratado este asunto. Para producir la coagulación el agua requiere de cierta alcalinidad natural. Si esta alcalinidad no se posee, se debe agregar algún tipo de sustancia que la asegure como es el CaO, $Ca(OH)_2$, NaOH o $NaCO_3$. Existe un pH óptimo de coagulación según el tipo de agua. Este punto se tendrá en el punto isoeléctrico, donde el potencial zeta es mínimo. En dicho punto también se cumple que el gasto de coagulante es mínimo.

Productos de la Hidrólisis.

Se pueden obtener producto de la hidrólisis iones hidratados con un pH inferior a 4 los que son del tipo: $\{Al(H_2O)_6\}^{+3}$. También es posible generar monómeros y productos poliméricos con un pH entre 4 y 7. Los monómeros se forman según la reacción:

$$\{Al(H_2O)_6\}^{+3} \rightarrow \{Al(H_2O)_5(OH)\}^{+2} + H_3O^{+}$$

Los cuales son inestables. Estas reaccionan entre sí y forman las siguientes especies:

$\{Al_8(OH)_{20}\}^{+4}$; $\{Al_7(OH)_{17}\}^{+3}$; $\{Al_{13}(OH)_{34}\}^{+5}$; $\{Al_6(OH)_{15}\}^{+3}$

En cuanto a la velocidad de formación de las sustancias, el hidróxido de Aluminio se forma lentamente. Su importancia en el proceso es que genera un barrido al sedimentar. Los iones hidratados se forman muy rápido. Su efecto más importante es que comprimen y neutralizan la doble capa. Esto está muy ligado a lo que se explicó bajo la perspectiva de un modelo físico. Por su parte, las moléculas poliméricas se forman rápidamente y su efecto más importante es la formación de puentes químicos haciendo adsorción de coloides, lo cual se explicó bajo un enfoque químico. Una agitación lenta favorece este proceso.

La impureza liofoba es más fácil de precipitar que una liofílica. En cuanto al número de impurezas se obtiene una mejor coagulación con un número mayor de impurezas.

Respecto al tipo de coagulante se pueden encontrar además de las sales de aluminio, las de hierro y los polielectrolitos. En general los coagulantes con mayor valencia actúan mejor debido a su mayor capacidad de intercambio de carga. El Al^{+3} es muy efectivo.

Según el tipo de agua que se tenga es tipo de mecanismo de coagulación que más influye. En aguas poco turbias, la coagulación es principalmente por hidróxidos metálicos. Su efecto es el del barrido. En aguas muy turbias en cambio se tiene gran participación también de los otros mecanismos y las relaciones de dosis de coagulante y coloides son prácticamente estequiométricas.

Otros coagulantes comerciales son el sulfato de aluminio, aluminato de sodio, sales de fierro, cloruro férrico y el sulfato ferroso.

Los coagulantes metálicos se polimerizan en solución. Los polielectrolitos (poliacrilamida, algianato de sodio) son polímeros en sí. Actúan ambos de igual forma.

Respecto de la dosificación de los coagulantes está puede ser en seco o en solución. Si se desea dispersar los coagulantes es conveniente una mezcla rápida. Si lo que se desea es la aglutinación de partículas es adecuada una mezcla lenta.

Los polielectrolitos pueden ser de tres tipos: no iónicos, aniónicos y catiónicos. En el primer grupo está el polivinil alcohol, las policrilamidas y el óxido de polietileno. En el segundo grupo se encuentra el sulfonato de poliestireno, la parcialmente ionizada poliacrilamida y el poliacrilato. En el tercer grupo se encuentra la polivinil piridina y la polietilen imina.

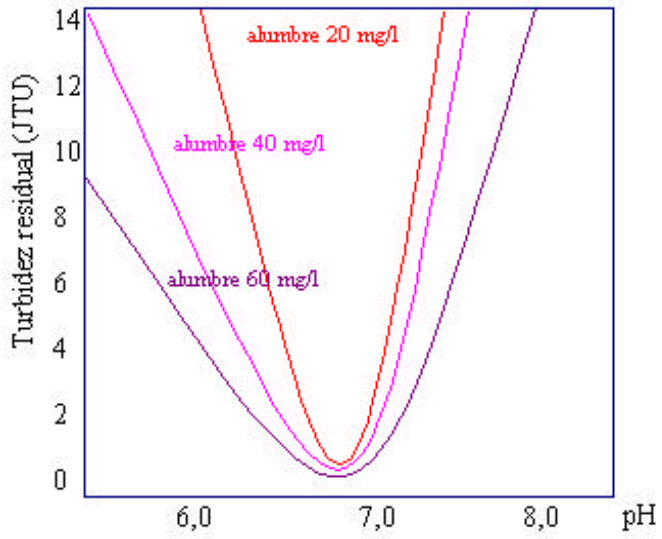
La dosis de coagulante tiene gran relación con el intervalo de pH sobre el cual se maneja la dosis y por supuesto según el nivel de turbidez. En general a mayor dosis, mayor es el rango de pH donde tiene efecto el coagulante El caso de la turbidez marca un comportamiento parabólico respecto a pH. Sin embargo el valor óptimo de pH permanece casi constante.

Dosificación de Coagulante versus turbiedad y pH.

Los coagulantes metálicos (alumbre: $Al_2(SO_4)_3 14H_2O$ y sales de hierro), han sido los más empleados en la clarificación del agua. Estos productos actúan como coagulantes y floculantes a la vez. Añadidos al agua forman especies cargadas positivamente en el intervalo de pH típico para la clarificación que va entre 6 y 7. Como ya se vio esta reacción produce aluminio gelatinoso insoluble o hidróxido férrico.

Los coagulantes metálicos son muy sensibles al pH y a la alcalinidad. Si el pH no está dentro del rango adecuado, la clarificación es pobre y pueden solubilizarse el hierro o el aluminio. Cuanto menor sea la dosis de coagulante, tanto mayor será la sensibilidad del flóculo a cambios en el pH. La figura que se presenta a continuación explica este comportamiento.

Figura: Efecto de la dosificación del coagulante sobre las limitaciones en el intervalo de pH.



Una observación destacable radica en ver que el valor óptimo de pH permanece casi constante, pero el intervalo de pH es menos limitante a medida que aumenta la dosificación de coagulante.

Floculación.

La floculación es el proceso mediante el cual las moléculas ya desestabilizadas entran en contacto, agrandando los flocs de modo de facilitar la precipitación.

La floculación puede presentarse mediante dos mecanismos: floculación ortocinética y pericinética, según sea el tamaño de las partículas desetabilizadas (en general todas las partículas se ven afectadas por ambos mecanismos). Las partículas pequeñas (< 1um) están sometidas a floculación pericinética, motivada por el movimiento browniano, mientras que las que presentan un tamaño mayor, están afectadas principalmente por el gradiente de velocidad del líquido, predominando en ella la floculación ortocinética.

Floculación Ortocinética.

Se realiza un análisis por el método de Von Smoluchowsky, el cual supóne tan solo dos grupos de partículas esféricas en suspensión en el líquido, con diámetros d_1 y d_2. Supone además que el líquido presenta un gradiente de velocidad no nulo entre uno y otro tipo de partículas. Supone además que el contacto entre estos dos distintos tipos de partículas genera la floculación, quedando a una distancia R entre sus centros:

$$R = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

El número de choques entre las partículas por unidad de volumen y por unidad de tiempo depende del caudal de la suspensión acuosa que fluye a través de la superficie circular de radio R.

Si se considera la velocidad relativa entre las partículas ‘u’ y el gradiente de velocidad en la dirección ‘y’ como ‘du/dy’, el que puede considerarse constante entre los centros de las partículas, debido a su pequeña magnitud, es posible suponer una variación lineal de la velocidad mediante:

$$\frac{u}{y} = \frac{du}{dy}$$

Para el caudal en la sección se tiene:

$$Q = \int_S dq$$

$$dq = u \cdot 2 \cdot a \cdot dy$$

$$a = \left(R^2 - y^2\right)^{1/2}$$

$$reemplazando:$$

$$Q = \frac{1}{6}\frac{du}{dy}(d_1 + d_2)^3$$

Si existen 'n_1' partículas de diámetro 'd_1' y 'n_2' partículas de diámetro 'd_2' por unidad de volumen y estás son cantidades fijas y el gradiente de velocidad constante en toda la masa líquida, se puede expresar el número de choques entre los dos tipos de partículas por medio de:

$$\frac{dN_1}{dt} = n_1 Q \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{6} n_1 G(d_1 + d_2)^3$$

$$con \quad G = du/dy$$

En caso que G no es constante se puede asumir un valor promedio de este y con tal definición la expresión anterior se valida para todos los casos.

El número de choques de las 'n_2' partículas con las 'n_1' partículas será:

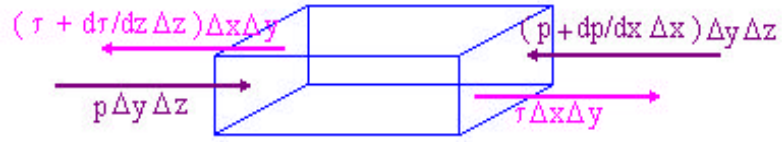
$$\frac{dN_2}{dt} = n_2 Q = \frac{1}{6} n_2 G(d_1 + d_2)^3$$

Y el número total de choques es por tanto:

$$\frac{dN_1}{dt} n_2 = \frac{dN_2}{dt} n_1 = \frac{1}{6} G n_1 n_2 (d_1 + d_2)^3$$

Que nos indica que el número de choques es proporcional a la concentración de las partículas, al gradiente de velocidad y al tamaño de estas. A medida que aumenta el tamaño de las partículas debido a choques entre ellas, su número disminuye, por lo que en definitiva disminuye el número de choques posibles. Además a medida que los flocs crecen se hace posible una posible ruptura de ellos por fuerzas de corte existentes en el líquido, lo cual limita por una cota superior el valor de '*G*'.

Capm y Stein propusieron un esquema para comprender mejor la expresión de gradiente de velocidad 'G'. Ellos consideran un pequeño cubo de agua, de dimensiones dx, dy y dz, sobre el cual actúan fuerzas de corte por acción de la velocidad supuestas en la dirección 'x' y fuerzas de presión como se muestra en la figura:



Igualando las fuerzas se tiene:

$$\frac{d\boldsymbol{t}}{dz} = -\frac{dp}{dx}$$

Suponiendo que el cubo puede girar por efecto de la cupla, se origina una potencia con valor:

$$P = \boldsymbol{t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \frac{du}{dz}$$

y la potencia por unidad de volumen:

$$\frac{P}{V} = \boldsymbol{t}\frac{du}{dz}$$

$$\boldsymbol{t} = \frac{\textit{fuerzas de vis}\cos\textit{idad}}{\sup\textit{erficie}} = \frac{m_s \dfrac{du}{dz}}{S} = m\frac{du}{dz}$$

por definición:

$$G = \frac{du}{dz}$$

$$\frac{P}{V} = m\left(\frac{du}{dz}\right)^2 = mG^2$$

Luego:

$$G = \sqrt{\frac{P}{mV}}$$

Este factor G es sobre el cual uno puede actuar en la floculación y de ahí su importancia. Camp estimó el valor de G para varias plantas en Estados Unidos y concluyó que su valor se mueve en el rango de 20 – 74 seg^{-1}.

Se considera un valor inferior de G ya que mientras mayor es G hay mayor probabilidad de floculación y por otro lado se toma un valor superior debido a que un valor muy grande de G puede generar ruptura de los flocs ya formados por la acción de fuerzas de corte del líquido. Así cada tipo de agua contiene un valor de G dependiendo del tipo de partículas contenidas en ellas.

Floculación Pericinética.

La floculación pericinética se realiza mediante la unión de partículas pequeñas, motivada por efecto térmico lo que se traduce en movimiento browniano, que provoca la difusión uniforme de partículas en la solución.

Si se suponen partículas esféricas que chocan entre sí según la ley de Fick, se tiene que el número de choques por unidad de volumen y tiempo a los que está sometida una partícula en un sistema de partículas es:

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi DR^2 \frac{dn}{dr}$$

donde :

D : *constante de difusión*

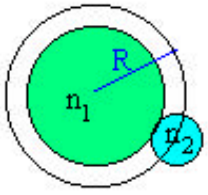
R : *distancia entre los centros de las partículas*

$\frac{dn}{dr}$: gra *diente de concentración de las partículas*

Suponiendo que el gradiente de concentración de partículas por unidad de volumen varía linealmente, con la distancia se tiene que:

$$\frac{dn}{dr} = \frac{n}{r}$$

Figura: Relación de partículas y R.



En $t = t_0$ habrá n_0 partículas del sistema que estarán a una distancia R y se tendrá:

$$\left.\frac{dN}{dt}\right|_{t=t_0} = 4\pi RDn_0$$

Para dos sistemas de partículas se tendrá 'n_1' y 'n_2' se tiene:

$$D = D_{12} = D_1 + D_2$$
$$N_0 = n_1 * n_2$$

Luego:

$$\frac{dN}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot R \cdot D_{12} \cdot n_1 \cdot n_2$$

Esta expresión es la ecuación de Von Smoluchowsky, que se presentó en 1918 para la teoría de la floculación pericinética.

Importancia relativa de ambas formas de floculación.

Si se efectúa el cuociente entre el número de choques resultante de la agregación de partículas sin ruptura entre la floculación ortocinética y pericinética se tiene:

$$\frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_o}{\left(\frac{dN}{dt}\right)_p} = \frac{\frac{1}{6}Gn_1n_2(d_1+d_2)^3}{4\pi RD_{12}n_1n_2}$$

$$como \quad R = \frac{(d_1+d_2)}{2} \quad y \quad D_{12} = \frac{2KT}{3\pi\mu R}$$

K : *constante de Boltzmann* $(1{,}36 \cdot 10^{-16}\, erg/K)$

T : *temperatura* (K)

μ : *viscosidad* $(gr/cm \cdot seg)$

Se puede escribir :

$$\frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_o}{\left(\frac{dN}{dt}\right)_p} = \frac{\mu GR^3}{2KT}$$

Para condiciones normales de operación, la razón entre las floculaciones ortocinética y pericinética es mucho menor que 1 por la gran influencia de las dimensiones de las partículas. Por tanto, la floculación ortocinética predomina por sobre la pericinética. Esto es trascendente para partículas de radio inferior a 10 μm.

Bibliografía.

"Investigación sobre procesos de coagulación. Floculación de aguas en plantas de tratamiento", Enrique Causa &Carlos Pinto, Santiago, Chile, 1974.

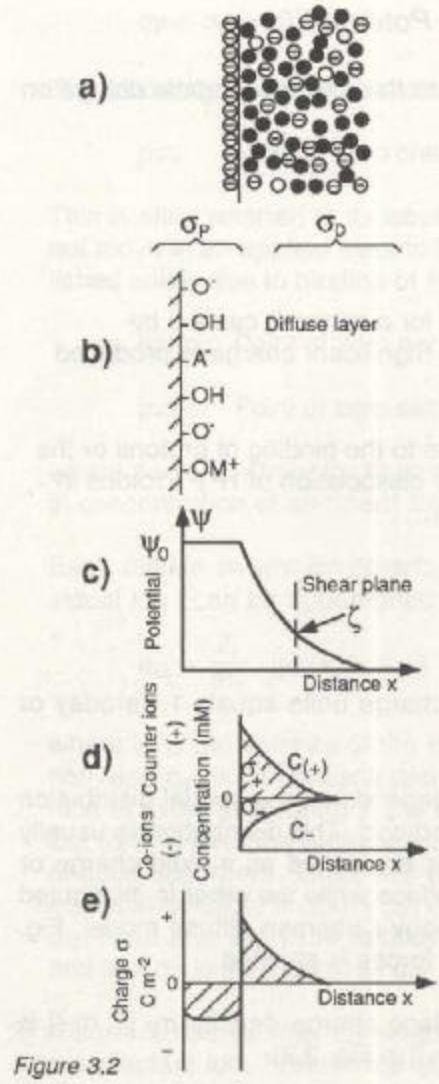
"Flocculation, Sedimentation & Consolidation", editores Brij M. Moudgil, 1986.

"Chemistry of the solid water interfase", Werner Stumm, 1992.

"Manual del Agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", F. Kemmer & J. McCallion, Mc Graw Hill, USA, 1979.

Anexos.

1) El Modelo de doble capa. Ejemplo ilustrativo.



$$\sigma_P = \frac{F}{As}\left[\{S\text{-}OH_2^+\}+\{S\text{-}OM^+\}-\{S\text{-}O^-\}-\{S\text{-}A^-\}\right] \quad \text{(i)}$$

$$\sigma_P + \sigma_D = 0 \quad \text{(ii)}$$

approximately

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa d) \quad \text{(iii)}$$

$$C_+ = C_{x=\infty} \exp\left(\frac{-zF\psi}{RT}\right) \quad \text{(iv)}$$

$$C_- = C_{x=\infty} \exp\left(\frac{zF\psi}{RT}\right) \quad \text{(v)}$$

$$\sigma_P = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 Cx10^3)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{zF\psi}{2RT}\right) \quad \text{(vi)}$$

Figure 3.2

The diffuse double layer

a) Diffuseness results from thermal motion in solution.
b) Schematic representation of ion binding on an oxide surface on the basis of the surface complexation model. s = specific surface area $m^2\ kg^{-1}$. Braces refer to concentrations in mol kg^{-1}.
c) The electric surface potential, ψ, falls off (simplifjed model) with distance from the surface. The decrease with distance is exponential when $\psi < 25$ mV. At a distance κ^{-1} the potential has dropped by a factor of (1/e). This distance can be used as a measure of the extension (thickness) of the double layer (see Eq. 3.8c). At the plane of shear (moving particle) a zeta potential can be established with the help of electrophoretic mobility measurements.
d) Variation of charge distribution (concentration of positive and negative ions) with distance from the surface (Z = charge of the ion).
e) The net excess charge.

2)

Appendix

A.3.1 The Gouy-Chapman Theory

Table A.3.1 gives a brief derivation of the equations. The theory is based on the validity of the Poisson equation for distances measured over molecular dimensions. Furthermore, the theory depends on the following assumptions (Sposito, 1984):

i) The surface from which x is measured is a uniform infinite plane of charge;
ii) the charged species in the solution are point ions; these ions interact with themselves and with the surface only by Coulomb force;
iii) the water in the solution is a uniform continuum characterized by the dielectric constant;
iv) the (inner) potential, ψ, at a distance x is proportional to the average energy, $W_i(x)$, required to bring a ion i from infinity to the point x in the solution.

$$W_i(x) = Z_i F \psi(x) \qquad (i)$$

The limitations imposed on this theory, have been discussed (see for example Sposito, 1984).

Table A.3.1 Gouy-Chapman Theory of Singlet Flat Double Layer [a)]

I. Variation of Charge Density in Solution

Equality of electrochemical potential, $\bar{\mu}$ ($= \mu + zF\Psi$) of every ion, regardless of position

Electrochemical Potential: $\bar{\mu}_{+(x)} = \bar{\mu}_{+(x=\infty)}, \quad \bar{\mu}_{-(x)} = \bar{\mu}_{-(x=\infty)}$ (1)

$$zF(\Psi_{(x)} - \Psi_{(x=\infty)}) = -RT \ln \frac{n_{+(x)}}{n_{+(x=\infty)}} = RT \ln \frac{n_{-(x)}}{n_{-(x=\infty)}} \qquad (2)$$

Cations: $$n_+ = n_{+(x=\infty)} \exp\left(\frac{-zF\Psi_{(x)}}{RT}\right) \qquad (3)$$

Anions: $$n_- = n_{-(x=\infty)} \exp\left(\frac{zF\Psi_{(x)}}{RT}\right) \qquad (4)$$

Space Charge Density: $q = zF(n_+ - n_-)$ (5)

(if $z_+ = z_-$)

Table A.3.1 (continued)

II. Local Charge Density and Local Potential

Ψ and q are related by Poisson's equation:

Poisson's Equation
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{6}$$

Combining (3), (4), and (5) with (6) and considering that $\sinh x = (e^x - e^{-x}) / 2$ gives the

Double-Layer Equation:
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{\kappa^2 \sinh(zF\Psi/RT)}{(2\ F/RT)} \tag{7}$$

where κ is the reciprocal thickness of the double layer (the reciprocal Debye length)

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\right)^{1/2} \quad (cm^{-1}) \tag{8}$$

For convenience the following substitutions can be made:

$$y = \frac{zF\Psi}{RT}; \qquad \bar{z} = \frac{zF\Psi_d}{RT}; \qquad \zeta = \kappa x \tag{9}$$

Considering (9), (8) becomes the

Substituted Double-Layer Equation:
$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} = \sinh y \tag{10}$$

For boundary conditions, if $\zeta = \infty$, $dy/d\zeta = 0$ and $y = 0$

first integration:
$$dy / d\zeta = -2 \sinh(y/2), \text{ or} \tag{11}$$

$$d\Psi / dx = -\frac{RT}{zF} 2\kappa \sinh(y/2) \tag{11a}$$

and for boundary conditions, if $\zeta = 0$, $\Psi = \Psi_d$ or $y = \bar{z}$

second integration:
$$e^{y/2} = \frac{e^{\bar{z}/2} + 1 + (e^{\bar{z}/2} - 1)e^{-\zeta}}{e^{\bar{z}/2} + 1 - (e^{\bar{z}/2} - 1)e^{-\zeta}} \tag{12}$$

Table A.3.1 (continued)

Simplified Equations for Ψ_d << 25 mV:

Instead of (7) $$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2\Psi \qquad (7a)$$

Instead of (12) $$\Psi = \Psi_d \exp(-\kappa x) \qquad (12a)$$

III. Diffuse Double-Layer Charge and Ψ_d

Surface Charge Density: $$\sigma = -\int_0^\infty q\,dx = \varepsilon\varepsilon_0 \int_0^\infty \left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right) dx$$

$$= -\varepsilon\varepsilon_0 \left[\frac{d\Psi}{dx}\right]_{x=0} \qquad (13)$$

Inserting (11a), $$\sigma = (8\varepsilon\varepsilon_0 n_s kT)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2\,RT}\right) \qquad (14)$$

$$= 0.1174\, c_s^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2\,RT}\right) (\text{C m}^{-2}) \quad (\text{at } 25^\circ\text{ C}) \qquad (14a)$$

If Ψ_0 << 25 mV, $\sigma \approx \varepsilon\varepsilon_0 \kappa\Psi_d$, or $\sigma = 2.3\, I^{1/2} \Psi_d$ (14b)

---

a) $\underline{\mu}$ = chemical potential;
μ = electrochemical potential;
Ψ = local potential (V);
Ψ_d = diffuse double-layer potential (V);
q = (volumetric) charge density (C cm^{-3});
σ = diffuse surface charge (C cm^{-2});
x = distance from surface (cm);
n_+ = local cation concentration (mol cm^{-3});
n_- = local anion concentration (mol cm^{-3});
$n_{(x=\infty)}$ = bulk ion concentration (mol cm^{-3});
n_i = number of ions i per cm^3 [$Nn_{(x=\infty)}$] (cm^{-3});
n_s = number of ion pairs (cm^{-3});
c_s = salt concentration (mol $liter^{-1}$ or M);
N = Avagadro's number, 6.03×10^{23} mol^{-1};
I = ionic strength (mol $liter^{-1}$);
z = valence of ion;
κ = reciprocal thickness of double layer (cm^{-1});
e = charge of electron (elementary charge), 1.6×10^{-19} C;
k = Boltzmann constant, 1.38×10^{-23} J K^{-1};
kT = Boltzmann constant times absolute temperature, 0.41×10^{-20} V C at 20° C;
RT = $N \times kT = 2.46 \times 10^3$ V C mol^{-1} at 20° C;
ε = relative dielectric permittivity (dimensionless) (ε = 78.5 for water at 25° C);
ε_0 = permittivity in vacuum, 8.854×10^{-14} C V^{-1} cm^{-1};
F = Faraday = $6 \times 10^{23} \times e = 96.490$ C eq^{-1};
$F\Psi/RT$ = $e\Psi/kT$ = 1 for Ψ = 25 m V at 20° C