

# Filtración de agua blanca proveniente de una máquina papelera utilizando membranas cerámicas de microfiltración. Uso de policloruro de aluminio como agente para mejorar la filtración.

*J C Salcedo, R Rojas, J. Bullón, A Cárdenas*

*Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial, Escuela de Ingeniería Química,  
Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela*

*Email: [antonioc@ula.ve](mailto:antonioc@ula.ve)*

## RESUMEN

En la industria de pulpa y papel la producción de efluentes que cumplan con las normas ambientales y la recuperación de agua para minimizar su consumo son dos objetivos que se pueden alcanzar utilizando la tecnología de membranas. El agua blanca proveniente de la máquina papelera posee fibras y compuestos en suspensión que pueden ser concentrados y reciclados al cabezal de la misma utilizando membranas, mientras se obtiene un filtrado de mejor calidad que puede ser usado en otro punto de la planta o enviado a un tratamiento posterior para descargarla al medio ambiente. En este trabajo se utilizaron membranas cerámicas de microfiltración de diferentes diámetros de poro (0,2, 0,6, 0,8, 1,2 y 1,4  $\mu\text{m}$ ) para tratar agua blanca. La influencia de variables operacionales como la velocidad tangencial y la presión fueron estudiadas. Los resultados indican que la membrana que opera mejor es la que tiene un diámetro de 0,6  $\mu\text{m}$ , debido a que no sufre el taponamiento que le ocurre a la de 1,2  $\mu\text{m}$  y tiene un flujo de filtrado mayor que la de 0,2  $\mu\text{m}$ . Al hacer el barrido de velocidades tangenciales con la membrana de 0,6  $\mu\text{m}$  se observa que el flujo de filtrado es similar a diferentes presiones cuando las velocidades son inferiores a 3,7 m/s. A velocidades superiores a 3,7 m/s el flujo de filtrado es diferente para cada presión para una misma velocidad. Este comportamiento se le atribuye a la formación de una "capa dinámica" de filtración que actúa como resistencia variable a velocidades menores a 3,7 m/s. A velocidades mayores a 3,7 m/s, la "capa dinámica" tiende a ser barrida y el comportamiento de la membrana cambia. El análisis de los filtrados muestra que la demanda química de oxígeno se reduce entre un 42 y 82% y la turbidez en un 98%. Para mejorar la filtración, se estudió el efecto de agregar policloruro de aluminio (PAC) como agente floculante y de esta manera disminuir el taponamiento encontrado con las membranas de diámetro de poro mayor. El estudio se realizó con membranas de 0,8 y 1,4  $\mu\text{m}$ . Los resultados indican que al agregar PAC mejora la filtración del agua blanca y se reduce el taponamiento. La retención de sólidos totales con y sin PAC para la membrana de 1,4  $\mu\text{m}$  es de 73 y 54% y para la membrana de 0,8  $\mu\text{m}$  de 77 y 56%.

## PALABRAS CLAVE

microfiltración, agua blanca, tratamiento de efluentes, agentes floculantes, membranas, policloruro de aluminio.

## INTRODUCCION

El agua se convierte cada día en un recurso más costoso y escaso por lo que existe una tendencia a minimizar su despilfarro. Una de las industrias que consume mayor cantidad de agua es la industria de pulpa y papel. Para producir una tonelada de papel se consumen aproximadamente unos 88,58  $\text{m}^3$  de agua de buena calidad [1]. La industria papelera también produce efluentes muy contaminantes, que deben ser tratados para cumplir con las regulaciones ambientales. Debido a las razones anteriores, el manejo del agua en la industria de pulpa y papel es cada vez más importante, tanto para minimizar el consumo de agua fresca como para disminuir la cantidad de efluentes que se producen. Para lograr esto existen muchos métodos, entre ellos el de la filtración con membranas que es capaz de producir agua con calidad suficiente como para ser recirculada al proceso, disminuyendo de esta forma el consumo de agua fresca, o para ser descargada al medio ambiente cumpliendo con las regulaciones ambientales [2]. Se han realizado muchos estudios relacionados con la utilización de

la filtración con membranas en la industria de pulpa y papel, como la filtración de licores negros [3-6], efluentes de blanqueo [7-10], la máquina papelera y el tratamiento de otros efluentes [2].

La máquina papelera es un equipo que consume mucha agua y su sistema de agua blanca debe cumplir con algunos objetivos importantes: proveer suficiente cantidad y calidad del agua blanca para los diferentes servicios de la máquina, asegurar la calidad del contenido de la caja de cabecera y maximizar la reutilización de las aguas blancas para minimizar las pérdidas de fibra y de energía, además, de minimizar la carga de los efluentes [11]. Uno de los procesos que puede contribuir significativamente a lograr lo anterior es la filtración del agua blanca con membranas, con lo cual se puede recobrar y concentrar fibras a un nivel suficiente como para ser reutilizadas en la caja de cabecera, disminuyendo de esta forma la pérdida de fibras. El filtrado puede alcanzar una calidad como para ser reutilizado en otras partes de la planta, enviado a tratamiento biológico [8] o ser desechado al medio ambiente sin causarle perjuicios.

En este trabajo se filtró con membranas de microfiltración agua blanca de la máquina papelera utilizando diferentes membranas cerámicas. También se utilizó policloruro de aluminio con el objeto de mejorar las condiciones de filtración y la vida de las membranas.

## EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron utilizando un equipo cuyo esquema se muestra en la figura 1.

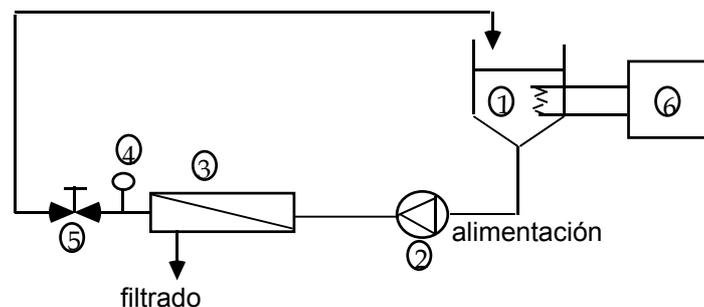


Figura 1. Piloto para realizar los experimentos. 1, tanque de alimentación, 2, bomba, 3, módulo con membrana, 4, medidor de presión, 5, válvula de control de presión y 6 termostato.

El sistema tiene una bomba de desplazamiento positivo Hidracell D-10 (Wanner Engineering, Estados Unidos) acoplada a un controlador de frecuencia ABB-ACS200 (Brown Boveri, Estados Unidos), que controla el flujo de alimentación. El tanque de alimentación tiene un termostato que controla la temperatura del fluido utilizado. Se utilizan dos módulos de filtración, uno con capacidad de albergar membranas cerámicas tubulares de 15 cm de largo y el otro para membranas de 25 cm de largo. El manómetro es de 0 a 200 psi y contiene glicerina (para amortiguar vibraciones), la válvula es una de tipo aguja y se utiliza para controlar la presión a través de la membrana.

Se utilizaron membranas tubulares de 15 y 25 cm de largo con un diámetro externo de 1 cm. Las de 15 cm fueron suministradas por Schumacher (Alemania), fabricadas de alúmina, con tres diámetros de poro diferentes: 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$  y 1,2  $\mu\text{m}$ , con un diámetro interno de 0,7 cm. Las membranas de 25 cm de largo fueron suministradas por TAMI Industries (Francia) y son fabricadas con alúmina (soporte) y óxido de zirconio o titanio como capa filtrante. Las membranas tienen tres canales y un área de filtración de 0,0094  $\text{m}^2$ . Se usaron membranas con diámetros de poro de 0.8  $\mu\text{m}$  y 1.4  $\mu\text{m}$ .

Las membranas nuevas se caracterizaron utilizando agua destilada. Para ello se fijó la velocidad de flujo a través de la membrana y la temperatura del sistema ( $29 \pm 1$  °C o  $42 \pm 1$  °C), se operó a una presión de 1,38 bares y se dejó que se alcanzara un flujo de filtrado constante. Una vez alcanzado este flujo estable se aumentó la presión a 2,8, 4,1 y 5,5 bares para obtener la relación entre la presión y el flujo de filtrado. La filtración del agua blanca se hizo de manera similar, pero en vez de utilizar agua destilada, se utilizó agua blanca proveniente de una máquina papelera de la empresa MANPA (Maracay, Venezuela) y se devolvió el filtrado al tanque de alimentación para mantener constante la calidad de alimentación a la membrana. Para las membranas de 0,6  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, se

estudió el efecto de la velocidad de flujo a través de la membrana con el flujo y la calidad del filtrado obtenido. También se estudió el efecto del policloruro de aluminio (PAC con 23,93 % de Al como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial sobre el comportamiento de la filtración para las membranas de 0,8  $\mu\text{m}$  y 1,4  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, siguiendo el mismo procedimiento. La concentración de PAC (Fanacor C.A. División Química, Venezuela) en el agua blanca que se filtró se determinó mediante una prueba con un medidor electrocinético (ECA 2100. Hemtrac Systems Inc, Estados Unidos) hasta obtener una carga de cero al agregar el PAC al agua blanca. También se midió el diámetro y distribución de diámetros de partículas para observar el efecto del PAC con un equipo de difracción laser (Malvern Mastersizer, Inglaterra). Otras medidas de tamaño de partículas del agua blanca se realizaron con un zetámetro Coulter Delsa 440 SX (Estados Unidos). También se hicieron medidas de demanda química de oxígeno, sólidos totales, cenizas y turbidez (Hach, Estados Unidos).

Una vez hecha la filtración del agua blanca, se realizaba una filtración de agua destilada con el objeto de comparar el flujo de filtrado con el obtenido al filtrar agua destilada con las membranas nuevas, para de esta forma tener un estimado del ensuciamiento de las membranas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Al hacer la caracterización de las membranas suministradas por Schumacher de 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$  y de 1,2  $\mu\text{m}$  con agua destilada a  $29 \pm 1$  °C, una presión de 5,52 bares y una velocidad tangencial de 2,5 m/s, se obtuvieron resultados esperados, a mayor diámetro de poro, mayor flujo y las permeabilidades fueron las siguientes: 81,4, 112,4 y 128,5  $\text{L/h.m}^2\text{bar}$ , respectivamente. Sin embargo, al filtrar el agua blanca a las mismas condiciones de temperatura, presión y velocidad utilizadas en la caracterización, se obtuvo un comportamiento como el mostrado en la figura 2.

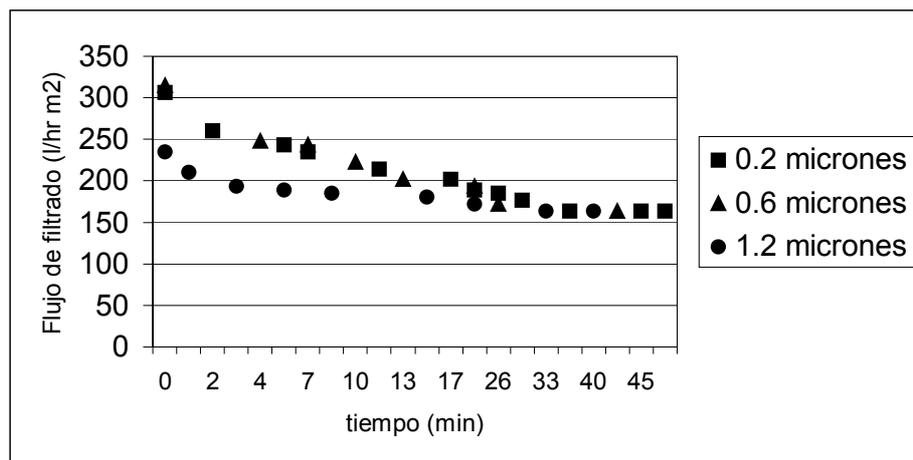


Figura 2. Flujo de agua blanca vs tiempo para tres tipos de membranas: 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$  y 1,2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro.

La figura 2 muestra un descenso del flujo de filtrado hasta alcanzar un valor constante para las tres membranas de aproximadamente  $163,8 \text{ L/h.m}^2$  a los 35 minutos. Al inicio de la operación, la membrana que presentaba mayor flujo fue la de 1,2  $\mu\text{m}$ , pero dicho flujo descendió muy rápidamente por lo que no se observa en la gráfica. Este comportamiento se puede atribuir a la formación de la capa de polarización y al comienzo del ensuciamiento de la membrana. Un comportamiento similar, pero menos rápido se observó con la membrana de 0,6  $\mu\text{m}$ . La membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  presentó una caída menos brusca del flujo de filtrado. Este comportamiento se repite también a presiones de 4,42 bares. En general se podría esperar que la membrana con poros de mayor tamaño produjese el mayor caudal de filtrado, pero en la práctica, el caudal de filtrado es aproximadamente igual para todas las membranas cuando alcanzan el estado estacionario. Esto se puede atribuir a la existencia de una membrana "dinámica" de características similares para los tres casos y formada por las fibras y sólidos que contiene el agua blanca de alimentación.

Una vez realizada la filtración del agua blanca, se procedió a caracterizar a las membranas con agua destilada y se obtuvo que la membrana de 1,2  $\mu\text{m}$  tenía un flujo un poco menor que la de 0,6  $\mu\text{m}$ . La membrana de 0,6  $\mu\text{m}$  tenía un flujo muy similar al de la misma membrana nueva. Estos resultados

indican que hubo un ensuciamiento importante de la membrana de 1,2  $\mu\text{m}$  y muy poco en la de 0,6 $\mu\text{m}$ . Esto se puede atribuir a que las partículas presentes en el agua blanca tenían una distribución que comenzaba con muy pocas partículas entre 0,2 y 0,59  $\mu\text{m}$  (0,12 %) que eventualmente pueden ocluir los poros de la membrana de 0,6  $\mu\text{m}$ , pero son muy pocas y por consiguiente el ensuciamiento de esta membrana es despreciable en el tiempo considerado. En el caso de la membrana de 1,2  $\mu\text{m}$ , la cantidad de partículas de diámetro inferior al tamaño del poro es mayor (0,7 % para partículas menores a 1,26  $\mu\text{m}$ ), por lo que el ensuciamiento de esta membrana es mucho mayor. La membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  no presentó ensuciamiento, ya que no se detectaron partículas menores a 0,2  $\mu\text{m}$  en el agua blanca. Los resultados anteriores sugieren que el ensuciamiento ocurre cuando las partículas entran y tapan los poros y no es del tipo superficial, ya que se ensucian las membranas de mayor tamaño de poro. Esto parece indicar que la materia suspendida en el agua blanca tiene poca adherencia sobre la superficie de alúmina de las membranas.

Se estudió el efecto de la velocidad tangencial sobre la filtración con la membrana de 0,6  $\mu\text{m}$ , que es la que presenta mayor flujo con poco taponamiento (la de 0,2  $\mu\text{m}$  no se taponan, pero tiene un flujo de filtrado pequeño). Esto se realizó a diferentes presiones y los resultados se muestran en la figura 3.

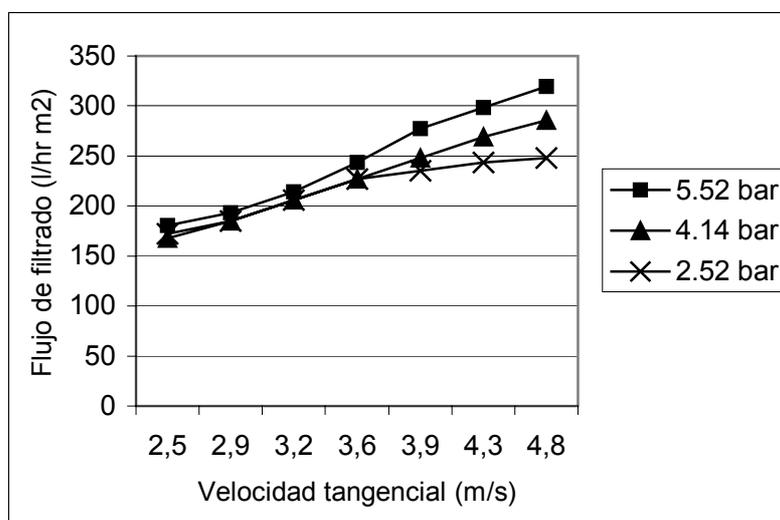


Figura 3. Flujo de filtrado vs velocidad tangencial para la membrana de 0,6  $\mu\text{m}$  a diferentes presiones.

La figura 3 muestra que a bajas velocidades el flujo es similar para las tres presiones aplicadas a través de la membrana, lo que indica que el flujo es independiente de la presión. Esto sugiere la presencia de una membrana “dinámica” sobre la superficie filtrante de la membrana cerámica. Esta membrana dinámica es compresible y al aumentar la presión se comprime haciendo que el tamaño de sus poros disminuya. Este efecto compensa el del aumento de la presión y por consiguiente no deja que se incremente el flujo al aumentar la presión en el rango de velocidades tangenciales menores 3,7 m/s. La ecuación siguiente muestra este efecto:

$$J = \frac{k\Delta P}{(R_m + R_g)\mu}$$

J es el flujo de filtrado,  $\Delta P$  es el gradiente de presión a través de la membrana,  $R_m$  es la resistencia intrínseca de la membrana,  $R_g$  es la resistencia de la capa de polarización, donde se puede incluir a la membrana “dinámica” y  $\mu$  es la viscosidad del filtrado. A medida que aumenta el  $\Delta P$ , aumenta también el  $R_g$  y de esta forma la membrana “dinámica” compensa los cambios de gradiente de presión. Sin embargo, se observa un incremento del flujo de filtrado al aumentar la velocidad de flujo tangencial, que se podría atribuir a la disminución del espesor de la membrana “dinámica” sin destruirla. Al aumentar la velocidad tangencial por encima de 3,7 m/s, una parte o toda la membrana “dinámica” se remueve por el efecto de un mayor cizallamiento y el comportamiento del flujo de filtrado se hace dependiente de la presión; a mayor presión, mayor flujo de filtrado.

También se observa que cuando aumenta la velocidad tangencial del agua blanca (alimentación) por encima de 3,7 m/s, aumenta el flujo de filtrado, pero a su vez disminuye la eficiencia de la membrana, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Influencia de la velocidad tangencial sobre la calidad del filtrado.

	Alimentación a 2.5 m/s	Filtrado	Porcentaje de disminución (%)	Alimentación a 4.3 m/s	Filtrado	Porcentaje de disminución (%)
Turbidez (NTU)	183.1	2.7	98.5	103.8	7.5	92.8
DQO (ppm)	24.5	4.3	82.4	19.2	6.4	66.7
Cenizas	425.5	269.0	41.4	410.8	239.5	41.7

Este comportamiento se debe a la presencia de la membrana “dinámica” que contribuye en la separación de las partículas que se encuentran en el agua blanca. Al aumentar la velocidad tangencial y retirar parte o toda la membrana “dinámica”, la capacidad de filtración de la membrana de  $0,6 \mu\text{m}$  disminuye, y desmejora la separación. El cambio más importante es en la demanda química de oxígeno (DQO) que de 82,4 % pasa a 66,7 % a mayor velocidad tangencial. En cuanto a la turbidez, la reducción es importante en ambos casos, siendo el valor reducido de 98,5 % con la presencia de la membrana “dinámica” y de 92,8 % sin la membrana. Con respecto a las cenizas, la reducción es similar en ambos casos y una explicación posible es que como las cenizas son sales de bajo peso molecular, no son retenidas por la membrana. Sólo aquellas que pueden estar asociadas a otras moléculas (por ejemplo adsorbidas sobre la fibra) son retenidas por la membrana y esto explica la reducción que se observa al filtrar el agua blanca.

Para mejorar la retención de las partículas contenidas en el agua blanca se hicieron una serie de experimentos agregando policloruro de aluminio al agua blanca para filtrarla con membranas de 25 cm de largo, 1 cm de diámetro externo y tamaño de poros de  $0,8 \mu\text{m}$  y  $1,4 \mu\text{m}$ . Para ello se hizo pasar agua destilada a través de las membranas, luego agua blanca con PAC, después agua destilada, luego se filtró agua blanca sin PAC y finalmente se hizo pasar nuevamente agua destilada a través de las membranas. La figura 4 muestra los resultados de estas filtraciones.

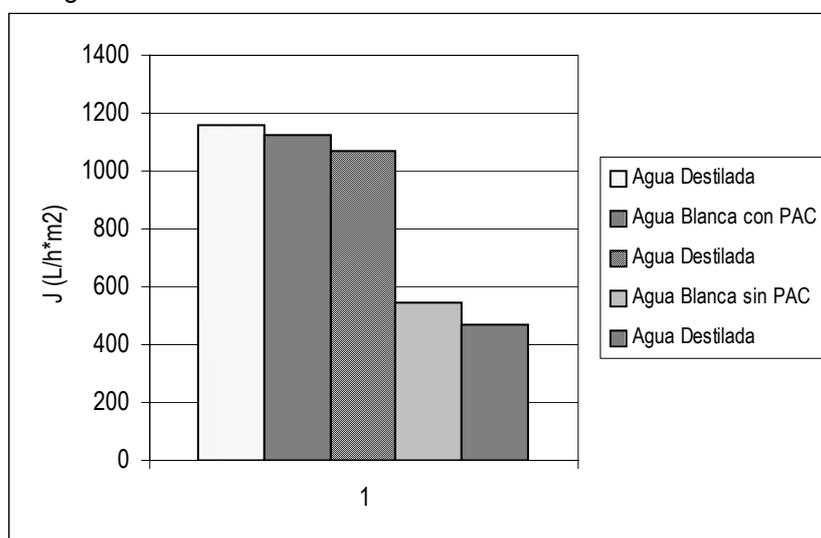


Figura 4. Flujos de filtrado a una velocidad tangencial de 3,5 m/s, 5,52 bares de caída de presión y una temperatura de 42°C para la membrana de  $0,8 \mu\text{m}$

La figura 4 muestra que al filtrar agua blanca con PAC el flujo de filtrado es muy similar al del agua destilada con la membrana limpia. Al realizar la caracterización de la membrana con agua destilada una vez que se terminó de filtrar el agua blanca con PAC se obtiene un flujo un poco menor que el obtenido con el agua blanca, lo que indica poco ensuciamiento de la membrana. En la filtración del agua blanca sin PAC, el flujo disminuye significativamente y al hacer la caracterización con agua destilada (última columna a la derecha), el flujo es menor al del agua blanca y mucho menor al de la caracterización inicial (primera columna a la izquierda) lo que indica un ensuciamiento importante. Hay dos aspectos que se deben destacar con el uso del PAC, uno es el aumento del flujo de filtrado con respecto a la filtración sin PAC ( $1161 \text{ L/hm}^2$  contra  $506 \text{ L/hm}^2$ ), lo que contribuye a disminuir el área de filtración en una planta y por ende el costo de instalación y operación. La otra consideración

es que el PAC disminuye significativamente el taponamiento de las membranas. Esto se puede explicar porque al usar PAC se produce la aglomeración de partículas y la distribución de tamaño de las partículas tiende hacia valores mayores (diámetro promedio Sauter de 38  $\mu\text{m}$  con PAC y de 10  $\mu\text{m}$  sin PAC), lo que hace que haya menos posibilidades de que las partículas entren en los poros y los tapen. Un comportamiento similar se encontró con la membrana de 1,4  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro. Sin embargo, en este caso el ensuciamiento fue un poco mayor debido al mayor tamaño de poro.

Al utilizar el PAC se mejora la retención de cenizas y de sólidos totales por las membranas. En la tabla 2 se puede observar el efecto de agregar el PAC al agua blanca.

Tabla 2. Sólidos totales y cenizas para los filtrados obtenidos con las membrana de tamaño de poro de 0,8  $\mu\text{m}$  y 1,4  $\mu\text{m}$  con y sin PAC en el agua blanca (alimentación).

Membrana 0,8 $\mu\text{m}$					
	Alimentación	Filtrado Usando PAC	Porcentaje de Retención	Filtrado Sin PAC	Porcentaje de Retención
Sólidos Totales (ppm)	1350	310,5	77	594	56
Cenizas (ppm)	338	145	57	213	37
Membrana 1,4 $\mu\text{m}$					
Sólidos Totales (ppm)	1350	365	73	621	54
Cenizas (ppm)	338	162	52	216	36

Temperatura 42 °C, presión 5,52 bares, velocidad tangencial 3,5 m/s.

El aumento de la retención en ambas membranas utilizando el PAC es similar. El PAC contribuye a un mejor funcionamiento de las membranas al filtrar el agua blanca.

## CONCLUSIONES

Las membranas de microfiltración utilizadas mostraron capacidad para tratar al agua blanca de la máquina papelerera. Se observó que a bajas velocidades tangenciales se forma una membrana "dinámica" que mejora las propiedades del filtrado. A velocidades tangenciales mayores a 3,7 m/s, la membrana "dinámica" es removida parcial o totalmente debido al cizallamiento.

Agregar PAC al agua blanca que se somete a filtración mejora las características del filtrado y la eficiencia de operación de las membranas. El PAC también contribuye a disminuir significativamente el taponamiento de las membranas.

## AGRADECIMIENTOS

Se le agradece al CDCHT de la Universidad de los Andes el financiamiento de este proyecto. También agradecemos al FONACIT por el financiamiento del Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial, al profesor Orlando Rojas por su valiosa ayuda con el zetámetro, a la profesora María I Briceño por sus valiosos comentarios y al ingeniero Franklin Salazar por su ayuda en la parte experimental.

## BIBLIOGRAFIA

- 1- S. Chandra, Effluent minimization: A little water goes a long way, Tappi Journal, 80, 12 (1997) 37-42.
- 2- E. Muratore, M. Pichon, C. Masurel, Techniques á membranes. Leur utilisation dans l'industrie papetière, La technique moderne, 5-6, (1994) 11- 15.
- 3- I. Bansal, A. Wiley, Membrane processes for the fractionation and concentration of spent sulfite liquors, Tappi, 58 (1975) 125-130.
- 4- S. De, K. Bhattacharya, Recovery of water and inorganic chemicals from black liquor using membrane separation processes, Tappi, 79 (1996) 103-111.
- 5- C. Bhattacharjee, P. K. Bhattacharya, Prediction of limiting flux in ultrafiltration of kraft black liquor, J. Membrane Science, 72 (1992) 137-147.

- 6- C. Bhattacharjee, P. K. Bhattacharya, Flux decline analysis in ultrafiltration of kraft black liquor, *J. Membrane Science*, 82 (1993) 1-14.
- 7- A. Zaidi, H. Buisson, S. Sourirajan, H. Wood, Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry, *Water Science and Technology*, 25, 10 (1992) 263-276.
- 8- W. Yao, K. Kennedy, C. Tam, J. Hazlett, Pre-treatment of Kraft pulp bleach plant effluent by selected ultrafiltration membranes, *Canadian Journal Chemical Engineers*, 72 (1994) 991-999.
- 9- M. Rosa, M. Pinho, The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents, *J Membrane Science*, 102 (1995) 155-161.
- 10- V. Geraldes, M. Pinho, Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process, *J. Membrane Science*, 102 (1995) 209-221.
- 11- G. Smook, *Handbook for pulp and paper technologists*, second edition, Angus Wilde Publications, Vancouver, 1994.