

71
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



ESTUDIO EXPERIMENTAL DE OPTIMIZACION DE
LA SECUENCIA D-CEP DE PULPAS
BLANQUEADAS DE BAGAZO
DE CAÑA

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARIA MENDOZA CRUZ

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO

QUE ES FUENTE DE SABIDURIA

A LA COORDINACION DE INGENIERIA QUIMICA

FACULTAD DE QUIMICA

A LOS LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL

SECCION DE MATERIALES CELULOSICOS.

LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE OPTIMIZACION
DE LA SECUENCIA D/CEP PARA
BLANQUEO DE PULPA DE BAGAZO DE CAÑA.

ING. MARIA MENDOZA CRUZ
ASESOR: ING. MARIO GUEVARA VERA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE OPTIMIZACION DE LA SECUENCIA
D/CEP PARA BLANQUEO DE PULPA DE BAGAZO DE CAÑA.

Codificación
Resumen

- I. Introducción.
- II. Antecedentes.
- III. Generalidades.
 - III.1. Celulosa
 - III.2. Breve descripción de las características del bagazo de caña.
 - III.3. Descripción del proceso de obtención de pulpas blanqueadas de bagazo de caña.
 - III.3.1 Pulpeo
 - III.3.1.1. Proceso convencional a la Sosa.
 - III.3.2. Blanqueo
 - III.3.2.1. Secuencia Tradicional (CEH)
 - III.4. Secuencia de Blanqueo no Tradicional:
 - III.4.1. Agentes oxidantes de blanqueo
 - III.4.1.1. Dióxido de cloro.
 - III.4.1.2. Peróxido de Hidrógeno
 - III.4.1.3. Oxígeno.
 - III.4.2. Condiciones de aplicación de los reactivos de blanqueo para la secuencia D/CEP.
 - III.4.2.1. Paso de dióxido de cloro.
 - III.4.2.2. Paso de cloración,
 - III.4.2.3. Extracción alcalina.
 - III.4.2.4. Paso de peróxido de hidrógeno.
 - III.5. Usos de pulpa blanqueada de bagazo de caña.
 - III.6. Equipo utilizado

Codificación

- IV. Estudio experimental.
 - IV.1. Objetivo de estudio.
 - IV.2. Programa.
 - IV.2.1. Diseño de experimentos.
 - IV.2.1.1. Exposición del diseño de experimentos.
 - IV.2.1.2. Establecimiento de variables.
 - IV.2.1.3. Codificación del diseño de experimentos.
 - V. Desarrollo experimental.
 - V.1. Preparación de licores de blanqueo y reactivos utilizados.
 - V.2. Preparación de materias primas.
 - V.3. Parámetros de blanqueo.
 - V.4. Blanqueos.
 - VI. Análisis de la ecuación de regresión.
 - VII. Análisis de resultados.
 - VIII. Análisis económico preliminar.
- Conclusiones.
Glosario.
Bibliografía.

CODIFICACION

C =	Cloro
D =	Dióxido de cloro
DC =	Dióxido - cloro secuencial
O =	Oxígeno
P =	Peróxido
H =	Hipoclorito
E =	Extracción
DTPA =	Sal del ácido dietilen Triamino pentacético
FR =	Factor de Rasgado
LR =	Largo de Ruptura
FD =	Factor de Doblez
FE =	Factor de Explosión
MPSE =	Materia Prima Seca a la Estufa
Tp =	Temperatura de operación del peróxido
PE =	Porcentaje de explicación
PMBC =	Pulpa Morena de Bagazo de Caña

R E S U M E N

RESUMEN:

El presente estudio tuvo como objetivo optimizar las condiciones de operación, en el blanqueo de pulpas de bagazo de caña utilizando la secuencia D/CEP (dióxido de cloro/cloro extracción-peróxido).

Las condiciones de operación fueron: Dosificación de dióxido de cloro (D), cloro (C), peróxido (P) y temperatura del peróxido (Tp).

Por medio de un estudio preliminar se seleccionó la secuencia D/CEP, tomando como base el rendimiento, la blancura y las propiedades fisicomecánicas.

Para el desarrollo de blanqueos se aplicó un diseño experimental rotativo central compuesto modificado, el cual consistió en la realización de 26 experimentos.

Las pulpas blancas obtenidas fueron evaluadas de acuerdo a su blancura, rendimiento y reactivos residuales.

Con los resultados obtenidos experimentalmente y las condiciones de operación de los 26 blanqueos, se obtuvo la ecuación de regresión tanto para blancura como para rendimiento.

Las condiciones de operación óptima fueron: Dosificaciones: Dióxido (D) 2.94 g. de Cl₂; Cloro (C) 1.89 g. de Cl₂, peróxido (P) 2.7 g. de Cl₂; Temperatura del peróxido (Tp) - 80° C. Sobre 100 g. de pulpa base seca.

Se determinaron y compararon los costos de la secuencia -
óptima (D/CEP) y la tradicional (CEH), resultando mayor
el costo de la secuencia no tradicional.

Se observa además la ventaja de aplicación del diseño de
experimentos a este tipo de investigaciones.

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Durante 1979 la industria de la celulosa y del papel afrontó varios problemas que limitaron su desarrollo, uno de ellos fué el deficiente e inestable abastecimiento de madera.

A pesar de que la industria productora de papel continuaba realizando inversiones para satisfacer las necesidades del país, se siguió importando la celulosa y el papel que por sus características o volúmenes no resultaba costeable producir en México.

En 1982 dada la crisis económica de nuestro país, las fábricas trabajaron por debajo de su capacidad de producción instalada, debido a la escasez de materias primas, particularmente las de importación.

Dada la problemática existente se ve la imperiosa necesidad de optimizar el aprovechamiento de los recursos disponibles en México, para fabricar celulosa.

El consumo de pulpa de bagazo de caña ha tenido en los últimos años un fuerte aumento como sustituto de la madera.

El bagazo de caña es un subproducto agrícola con que cuenta el país en abundancia.

Ocupa un lugar preponderante debido a su gran disponibilidad; una de sus características de especial importancia con respecto a otras fibras agrícolas; es que no presenta el problema de la recolección, ya que este proceso corre por cuenta de los ingenios, además la molienda y limpieza del material se realizan durante el proceso de extracción del azúcar.

Otro de los problemas que actualmente enfrenta la humanidad es el de la contaminación del medio ambiente como resultado del desarrollo industrial alcanzado en las últimas décadas.

Una de las industrias contribuyentes a incrementar el problema es el de la celulosa y del papel, principalmente en la etapa del blanqueo.

A nivel nacional la mayoría de las fábricas productoras de pulpa celulósica blanqueada, están utilizando secuencias de blanqueo que se conocen como tradicionales (CEH) aplicando, cloro, sosa (Hidroxido de sodio) e hipoclorito de sodio o de calcio en los procesos, los cuales producen contaminación con sus aguas residuales.

Generalmente se cree que una celulosa es mejor que otra, porque es más blanca, pero resulta innecesario obtener celulosas con blancuras excesivas (90-92° GE), pues lo que requieren las fábricas de papel es una materia prima con las propiedades acorde con el mercado, como son; propiedades físicas y químicas óptimas.

Actualmente con los sistemas de blanqueo convencionales es imposible llegar a esas blancuras

III. ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES

En los años de 1978 y 1979 se inició el proyecto de "Adaptación de Técnicas de Blanqueo a Pulpas Celulósicas", cuya propuesta y realización fue llevada a cabo en los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial.

Las actividades desarrolladas en este período sirvieron de base y justificación para continuar el estudio en el año de 1980.

Las actividades fueron divididas en dos etapas:

- 1.- Selección y comparación de las secuencias de blanqueo.
- 2.- Optimización de las secuencias seleccionadas.

En la primera etapa; se seleccionaron y compararon las secuencias de blanqueo adaptadas respecto a la tradicional - (CEH) (Fig. 1). Se evaluaron las pulpas (bagazo) en base a su rendimiento y blancura (Tabla 1) así como sus propiedades físico-mecánicas (Tabla 2, Gráficas 1, 2, 3 y 4).

En la segunda etapa las secuencias seleccionadas (Fig. 2) se optimizaron en base a un diseño experimental propuesto, el cual fué un diseño central compuesto girable de segundo orden modificado.

El objetivo de este estudio, es el desarrollo de esta segunda parte, pero aplicada a una de las secuencias seleccionadas que en este caso es la secuencia D/CEP (DIOXIDO/CLORO-EXTRACCIÓN-PEROXIDO).

Figura 1

 SECUENCIAS ADAPTADAS

C E D	(CLORO-EXTRACCION-DIOXIDO)
C E P	(CLORO-EXTRACCION-PEROXIDO)
O ₂ E P	(OXIGENO-EXTRACCION-PEROXIDO)
O ₂ E D	(OXIGENO-EXTRACCION-DIOXIDO)
DCEP	(DIOXIDO-CLORO-EXTRACCION-PEROXIDO)
DCED	(DIOXIDO-CLORO-EXTRACCION-DIOXIDO)
DCEO ₂	(DIOXIDO-CLORO-EXTRACCION-OXIGENO)
CEH	(CLORO-EXTRACCION-HIPOCLORITO)

Figura 2

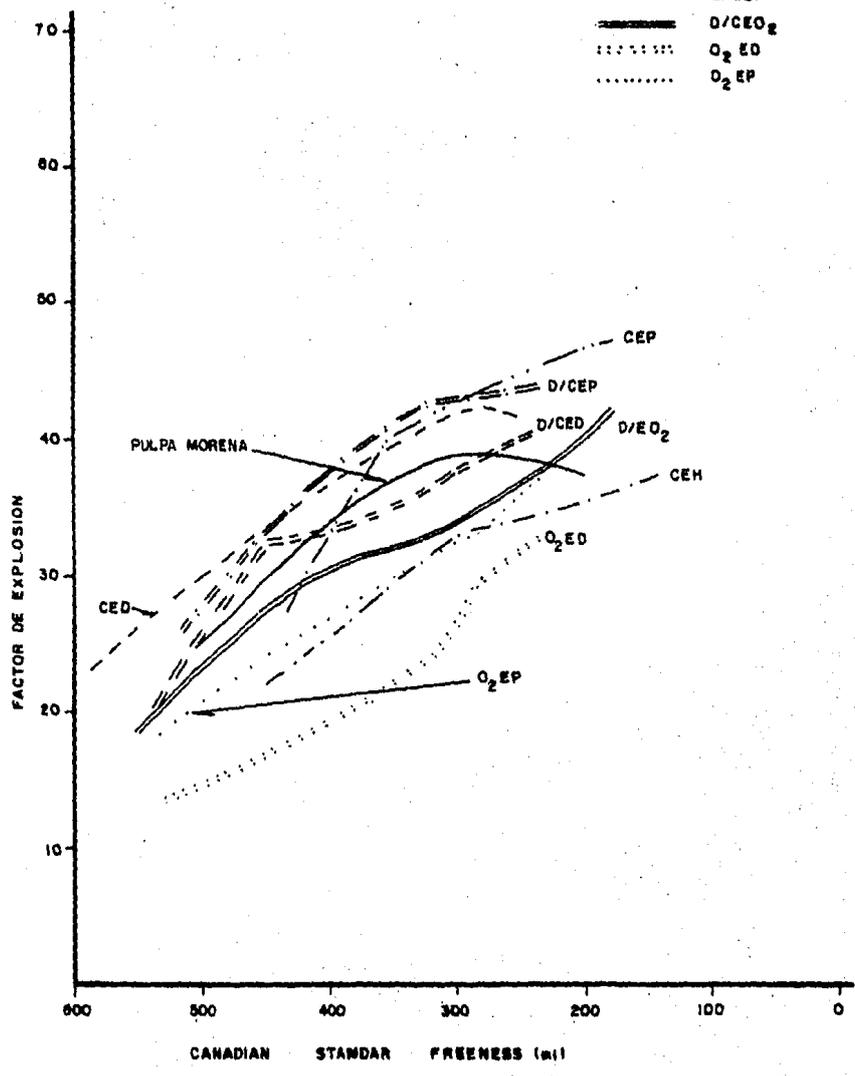
 SECUENCIAS SELECCIONADAS

D/C E P
 C E D
 D/C E D

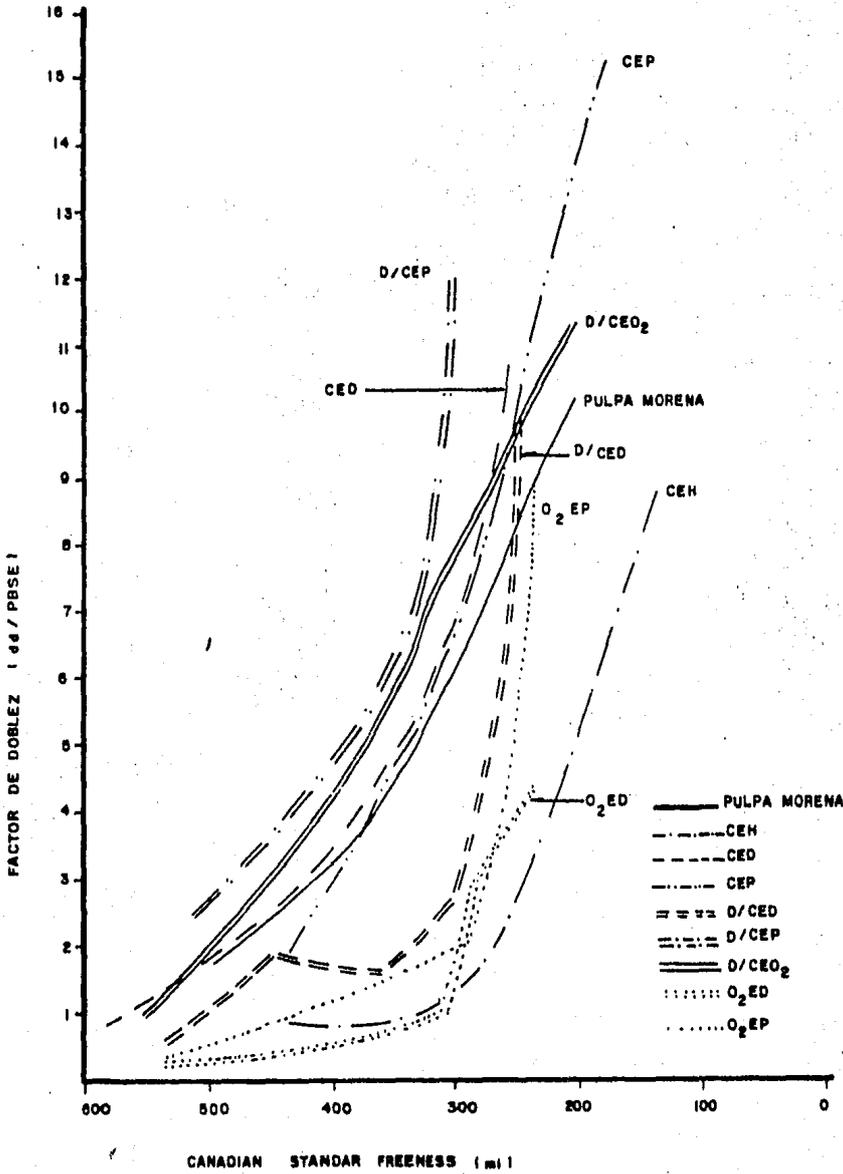
GRAFICA I

FACTOR DE EXPLOSION

- PULPA MORENA
- - - - - CEH
- · · · · CEP
- · — · — CED
- ≡ ≡ ≡ ≡ D/CED
- ≡ ≡ ≡ ≡ D/CEP
- · — · — D/CEO₂
- · · · · O₂ ED
- · · · · O₂ EP

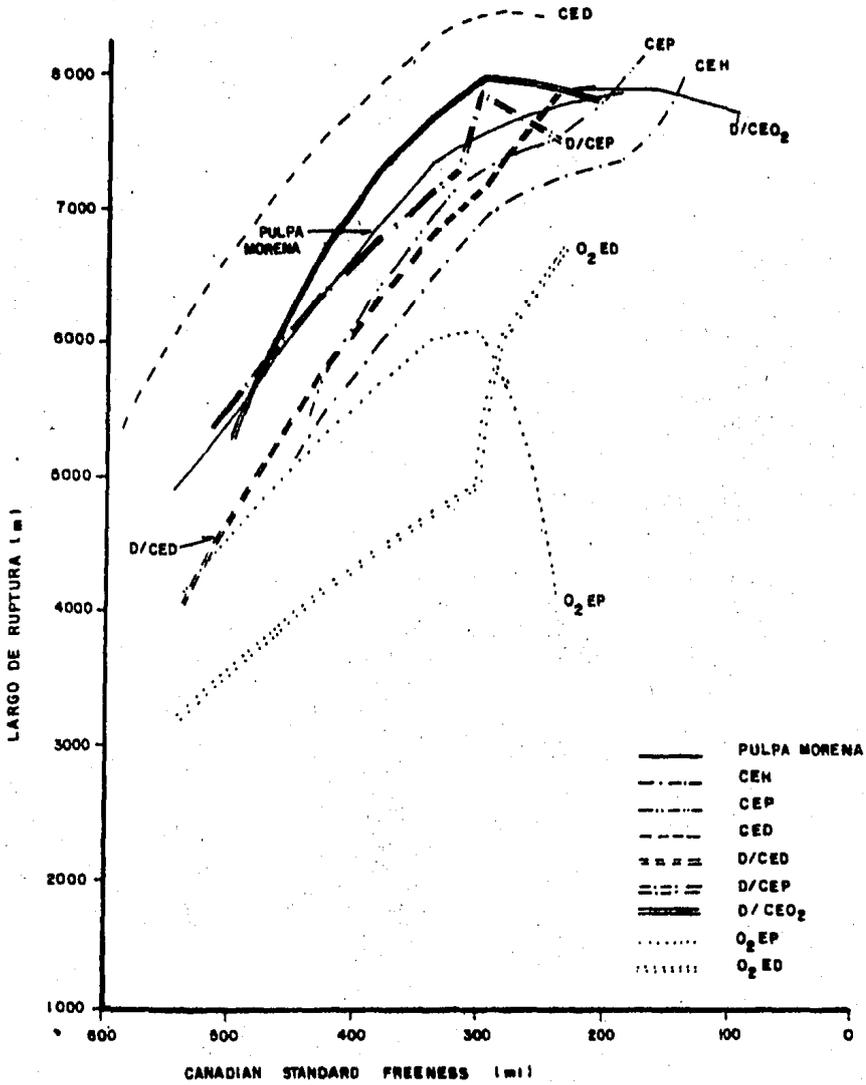


FACTOR DE DOBLEZ

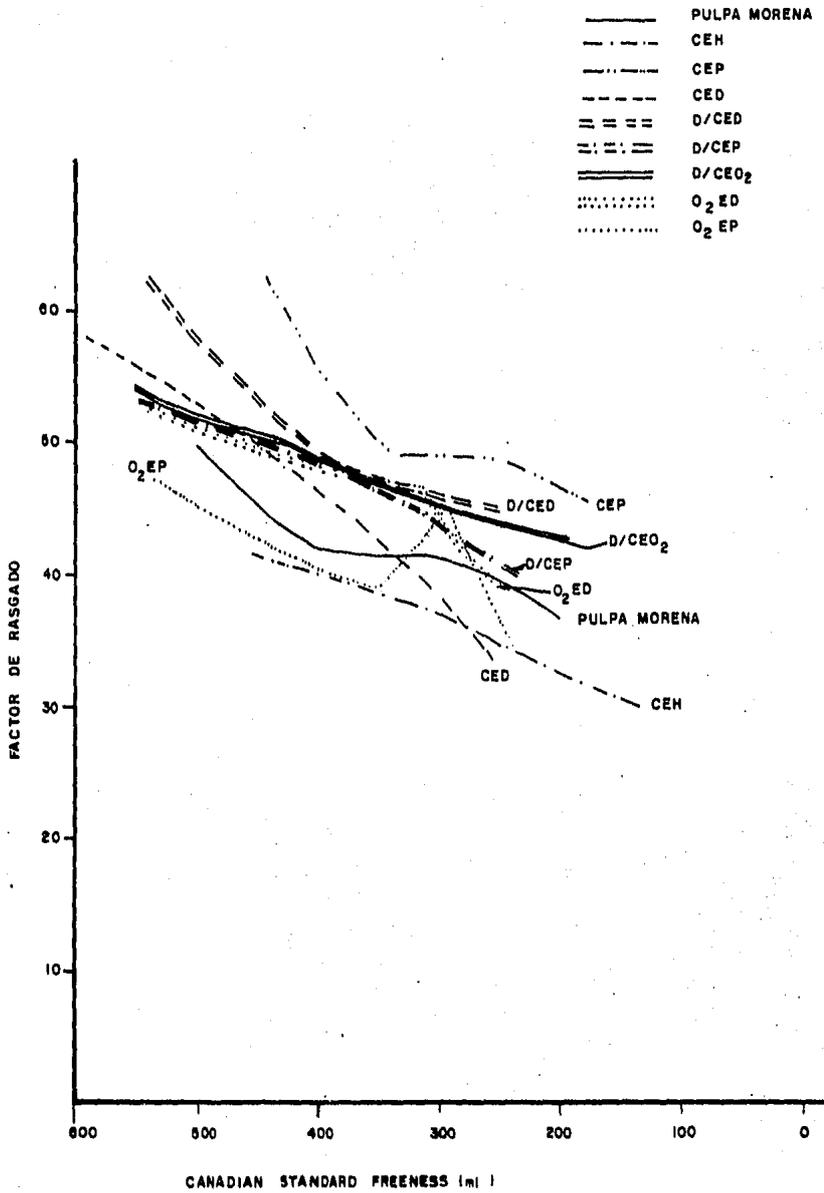


GRAFICA - 3

LARGO DE RUPTURA



GRAFICA - 4
 FACTOR DE RASGADO



T A B L A 1

Secuencia de Blanqueo	Rendimiento %	Blancura %
C E D	91	78
C E P	89	76
O ₂ E P	91	65.5
O ₂ E D	90	76.0
D/CE P	89	78
D/CE D	91	82
D/CE O ₂	91	64
C E H	88	78

RESISTENCIAS

FISICO

- MECANICAS

P R U E B A S		F I S I C O					M E C A N I C A S				
		S	E	C	U	E	N	C	I	A	S
		PM BG	CEH	CEB	CEP	D/CEB	D/CEP	DCEO ₂	O ₂ ED	O ₂ EP	
Canadian Std. Freeness	ml.	304	296	306	330	299	300	329	281	294	
Peso Base Acondicionado	gr/m ²	65.42	65.92	63.85	67.46	65.76	66.55	64.77	66.08	67.34	
Peso Base Seco a la estufa	g/m ²	61.51	61.50	59.55	62.99	61.16	61.63	60.08	61.27	62.36	
Resistencia a la Explosión	lb/m ²	2.39	1.99	2.47	2.59	2.30	2.61	1.93	1.80	2.03	
Factor de Explosión		38.86	32.45	41.48	41.17	37.57	42.43	32.20	29.40	32.66	
Resistencia a la Tensión	Kg.	7.29	6.42	7.50	6.62	6.49	7.24	6.64	5.58	5.69	
Largo de Ruptura	M	7900	6958	8396	7006	7117	7837	7367	6076	6082	
Resistencia al Rasgado	g.	24.0	23.12	23.77	31.31	22.11	26.85	28.06	26.10	25.26	
Factor de Rasgado		39.02	37.59	39.91	49.71	45.97	43.56	46.70	42.60	40.52	
Resistencia al Doblez	dd	357	80	383	329	164	736	398	172	155	
Factor de Doblez	dd/PBSF	5.8	1.30	6.43	5.22	2.70	11.94	6.62	2.79	1.85	
Volumen especifico Aparente	cm ³ /g	1.20	1.17	1.10	1.09	1.17	1.15	1.2	1.2	1.52	

T A B L A - 2

III. GENERALIDADES

III. GENERALIDADES

III.1 CELULOSA

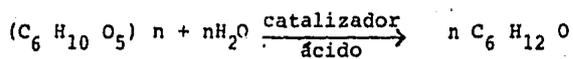
La naturaleza utiliza la celulosa como material de refuerzo, sostén y protección, la cual constituye un verdadero esqueleto en todas las plantas. La celulosa en el reino vegetal es la sustancia que proporciona rigidez a las paredes de las células vegetales y protege al protoplasma. Se encuentra casi pura en las fibras de algodón y asociada a una sustancia compleja denominada lignina, en las hojas, tallos, frutas y en la madera de los árboles.

La celulosa es una sustancia fibrosa insoluble en agua y en solventes como gasolina, aguarrás, acetona, alcohol, etc.

La celulosa está compuesta por tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno cuya combinación da lugar a las sustancias llamadas hidratos de carbono, entre los cuales están los diferentes tipos de azúcares y el almidón.

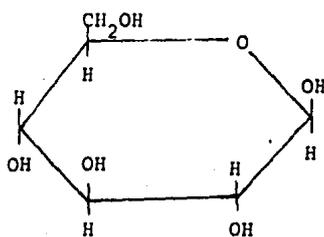
La celulosa corresponde a la molécula más grande y de mayor complejidad de los hidratos de carbono. Su estudio químico indica que se encuentra formada por moléculas de glucosa. Las moléculas de glucosa se unen unas con otras en gran número, que oscila entre 3000 y 5000 para dar lugar a una molécula de celulosa (Fig. 3).

Por medio de una hidrólisis ácida se establece la relación celulosa-glucosa, cuando es completa y cuando se ha empleado un ácido de concentración apropiada puede representarse por la ecuación siguiente:



Celulosa

Glucosa



D - glucosa

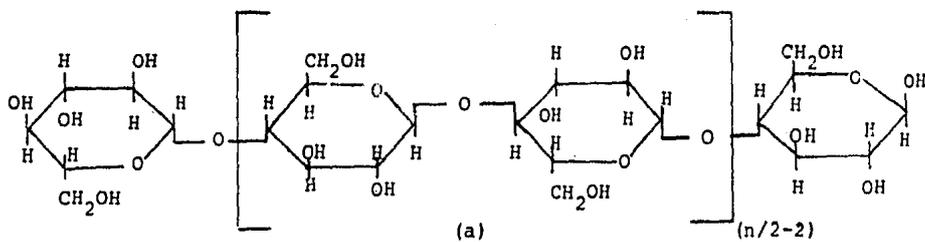


Fig. 3 (a) Celulosa

La celulosa y por consiguiente, el papel, se puede obtener de multitud de plantas, sin embargo no todas ellas son apropiadas para tal fin ya que depende enormemente de sus células. Las células son pequeñas unidades estructurales que en la Tecnología del Papel se conocen como fibras. Las plantas o las partes de ellas que se utilicen en la industria de la celulosa y del papel, deberán contener cantidades adecuadas de dichas fibras.

En la manufactura de las pulpas químicas las fibras son separadas por la acción de sustancias que reaccionan con el material que las mantiene unidas.

Al escoger las plantas de las que se obtiene la celulosa, se toman en cuenta factores como:

- El costo de colección
- Transporte
- Preparación
- Y tendencia que el material muestra al deteriorarse durante su almacenamiento.

En algunos lugares del mundo en donde los recursos de productos maderables son escasos, se utilizan hierbas y otras pequeñas plantas fibrosas, las cuales se tienen en cosechas anuales. Se pueden citar como ejemplo:

- Paja de cereales
- Bagazo de caña
- Yute
- Henequén
- Esparto

Cabe mencionar que en México uno de los materiales que después de la madera representan un potencial valioso para la obtención de pulpas es el bagazo de caña.

III.2 BREVE DESCRIPCION DE LAS CARACTERISTICAS DEL BAGAZO DE CAÑA.

El bagazo de caña es el residuo fibroso obtenido después de la molienda de la caña de azúcar.

La composición de la caña difiere según la variedad, método de cultivo y otros, sin embargo se puede considerar que en promedio contiene:

* Composición	%
Fibra	15.06
Sacarosa	11.39
Agua e Impurezas (lodo, tierra, etc.)	73.55

* Zafra 1981 (Ingenios Mexicanos) (2)

Anualmente se producen en México 10,097,700 TON/AÑO de bagazo de caña, de las cuales el 8% es consumido por las industrias de la celulosa y del papel, el resto se emplea como combustible o como:

- Materia prima para la manufactura de planchas aislantes, no combustibles, para la construcción.

- Materia prima para la manufactura de diversos solventes que se emplean en la industria.

La cantidad de bagazo que se obtiene de 100 partes de caña puede calcularse (ec.3.1) igualmente el peso de la fibra que entra a los molinos con el peso que sale.

$$100 f = B. F \quad \dots\dots\dots 3.1$$

$$B = 100 \frac{f}{F}$$

F = fibra de bagazo

La cantidad de bagazo varfa entre 24 y 28 % del peso de la caña (aproximadamente $\frac{1}{4}$). De esta manera puede calcularse que la cantidad de bagazo que puede esperarse de una tonelada de caña es de aproximadamente 250 Kg.

Desde un punto de vista papelero la calidad del bagazo depende de una gran cantidad de factores entre los que se pueden citar:

- Edad de corte
- Condiciones de cultivo
- Localización geográfica
- Sistema de extracción y molienda
- Cantidad de cenizas, etc.

La composición del bagazo que sale de los ingenios varfa ampliamente dependiendo de la eficiencia de la extracción del azúcar. A continuación se muestra la composición típica del bagazo de caña:

* COMPOSICION DEL BAGAZO INTEGRAL	%
Fibra	43.50
Humedad	51.90
Solubles (sacarosa, residual)	3.43

* Se tomó el promedio de las composiciones de 69 ingenios azucareros (2).

Un aspecto fundamental del bagazo de caña como materia prima para fabricar pulpa es su estructura heterogénea. El tallo de la caña está constituido básicamente por un conjunto de fibras vasculares, parénquima ó médula y corteza.

Cada uno de los componentes mencionados, poseen diferentes características morfológicas que tienen gran influencia en su comportamiento durante el proceso de pulpeo.

Especial atención requiere el parénquima ó médula ya que es la que contiene el jugo de la caña. Cuando la caña se muele las células del parénquima explotan extrayéndose el jugo; una vez fuera de la presión ejercida por el molino, la célula recupera su forma original; sin embargo, debido a la pared rota, la célula se llena de aire, hecho que tendrá consecuencias de gran importancia. Cuando la célula del parénquima se sujeta a un tratamiento químico (proceso de cocimiento), la solución activa se introduce a la célula del parénquima a través de la pared rota, atacando la pared celular, tanto interior como exteriormente; esta gran superficie de contacto

entre célula y licor lleva un consumo muy grande del elemento activo del licor produciéndose ataques muy severos contra este material, resultando un producto (pulpa) de muy baja calidad, además de costosa.

La presencia de la médula en el proceso de pulpeo del bagazo tiene por consecuencia:

- Un incremento en el consumo de productos químicos.
- Una disminución en el rendimiento.
- Una pulpa de calidad muy pobre.
- Causa problemas al aumentar el tiempo de drenado en la malla de la máquina de papel.
- Forma espuma.
- No contribuye en forma alguna a las resistencias de la hoja de papel.

Desde el punto de vista industrial, la materia fibrosa del bagazo se divide en dos grandes porciones: fibra y médula. El contenido de médula es del orden del 15% al 35% en el bagazo integral, pero puede variar considerablemente.

COMPOSICION QUIMICA DEL BAGAZO Y MADERA.

Composición %	Bagazo	Coníferas	Maderas Duras
Cenizas	2-5	1.0	1.0
Lignina	15-22	26-30	18-25
Pentosanas	27-32	10-15	20-25
Celulosas	26-38	40-45	38-49

III.2.1. ALMACENAMIENTO DEL BAGAZO.

Debido a que la zafra en México no es continua, es necesario almacenar el bagazo para poder mantener una planta de celulosa operando en forma continua.

Básicamente existen dos formas de almacenamiento; en pacas y suelto ó granel.

III.2.1.1. ALMACENAMIENTO EN PACAS.

El bagazo se embala en el ingenio con una humedad del 50% formándose pacas de un tamaño promedio de 45 X 50 X 75 cm. con un peso aproximado de 100 Kgs. en húmedo o su equivalente en seco de 50 Kgs.

Las pacas son almacenadas formando estibas de un número variable de pacas que puede ser de 10000 a 20000; con un peso de 500 a 1000 toneladas de bagazo por estiba. Un factor importante en la construcción de las estibas son las reglas de seguridad que deben seguirse para asegurar una buena ventilación y una buena protección contra incendios. Se estima que el área requerida para almacenar una tonelada de bagazo seco es del orden de 2.7 a 3.0 m².

Debido al proceso de fermentación de la sacarosa residual en el bagazo, se presenta en la etapa inicial de almacenamiento un incremento de la temperatura en el interior de cada paca que puede alcanzar valores hasta de 60° y 70° C.

El diseño de las estibas es de primordial importancia, puesto que es necesario disipar el calor producido, por medio

de una ventilación adecuada, ya que de otra forma, el calor generado puede llevar a la combustión espontánea y provocar incendios.

El incremento de temperatura se considera que es favorable para el proceso de secado; generalmente el contenido de humedad del bagazo en las pacas se reduce del 50% al 25%.

Este período de secado debe durar de 6 a 8 semanas, con objeto de que se alcance la humedad deseada y la temperatura haya disminuido; es posible almacenar el bagazo por largo tiempo una vez seco.

La pérdida de material durante el almacenamiento puede variar considerablemente como resultado tanto de una degradación química como del manejo del bagazo. Para una operación bien llevada, valores de 10% de mermas pueden considerarse como aceptable.

III.2.1.2 ALMACENAMIENTO DE BAGAZO SUELTO.

Existen varias técnicas en uso para el almacenamiento del bagazo suelto ó granel, entre ellos se describe el Sistema Ritter que es el más común.

Este sistema consiste esencialmente en almacenar el bagazo suelto y mantener las pilas de bagazo húmedo con un licor biológico para prevenir el deterioro del material fibroso. El proceso consiste en la preparación de una bacteria especial en ácido láctico e inyectando una solución al 10% de bacterias, en la melaza para desarrollar el cultivo a través de procesos de fermentación. Generalmente el PH del licor

fermentado varía de 4.2 a 4.5 y este medio ácido favorece la multiplicación de bacterias y previene el crecimiento de otros microorganismos indeseables en las pilas de bagazo. Se ha reportado un consumo promedio de melazas (contenido de azúcar 40%) de 2l por tonelada de bagazo seco.

La relación de licor fermentado rico en bacteria a bagazo es de $1\text{m}^3/\text{TON}$ de bagazo seco.

El bagazo seco o parcialmente desmedulado se mezcla con el licor biológico y con agua recirculada de las pilas de bagazo se forma una suspensión del 4% de consistencia que se lleva a las áreas de almacenamiento. El piso de estas áreas está cruzado por varios canales que facilitan la recolección del líquido para su recirculación en el bagazo de entrada.

Se requiere de un período mínimo de 3 meses para asegurar que las propiedades sean uniformes para la manufactura de pulpa.

En este proceso se produce también un aumento de temperatura, siendo la temperatura promedio de almacenamiento de aproximadamente 40°C .

III.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PULPAS BLANQUEADAS DE BAGAZO DE CAÑA.

El proceso para obtención de pulpas blanqueadas de bagazo se divide en dos partes: Pulpeo y Blanqueo.

III.3.1. PULPEO

Los procesos principales para la fabricación de pulpa han sido desarrollados para ser aplicados a la madera, sin embargo, también han sido utilizados con el bagazo.

El proceso que ha tenido más éxito a escala comercial, es el proceso a la sosa. (Sistema Convencional - Peadco).

Con el Sistema Convencional (Peadco), se obtienen pulpas químicas (con un rendimiento cercano al 40%) blanqueadas (80° - 81° GE).

El tipo de pulpas estudiadas en este trabajo, se trataron con el sistema convencional.

III.3.1.1. PROCESO A LA SOSA CONVENCIONAL.

El proceso de pulpeo de bagazo de caña prácticamente se inicia cuando el bagazo integral, procedente de los ingenios azucareros, llega a la planta de pulpa. El proceso se divide en las siguientes etapas. (Diagrama - D - 1) :

- Acondicionamiento del bagazo
- Impregnación
- Digestión
- Lavado y Fraccionamiento.

Acondicionamiento del Bagazo.

La importancia fundamental de esta etapa radica en la eliminación de la médula y de otros materiales extraños que acompañan al bagazo y contribuyen a la excesiva demanda de reactivos en las etapas de impregnación, digestión y blanqueo.

Además las pulpas que contienen apreciable cantidad de médula son suficientes en propiedades de resistencia y en blancura y aunque la médula contribuye a un mejor rendimiento aparente, cuando está cocida es gelatinosa y provoca baja drenabilidad en la pulpa; por lo que la eficiencia de los equipos de lavado, depurado, espesado y de las máquinas de papel se reduce considerablemente, de aquí que la eliminación de la médula de las fibras de bagazo sea esencial para la calidad y la economía del proceso de pulpeo. La secuencia que se usa para el desmedulado del bagazo es la siguiente:

Las pacas son alimentadas primero al rompacas en donde el bagazo se desmenuza, ya desmenuzado es llevado por un transportador a una banda pesadora y de ésta al tanque de mezclado. En el caso en que el bagazo este almacenado a granel se transporta directamente al tanque de mezclado.

En el tanque de mezclado se realizan tres funciones:

- 1.- Uniformizar el tamaño de los pedazos de bagazo.

- 2.- Retener y eliminar piedras, alambres y objetos pesados.
- 3.- Mojar el bagazo.

Este mezclador descarga a los espesadores en donde se incrementa la consistencia de la suspensión de agua y bagazo y así alimentar a las hidrolimpias, las cuales mediante la acción mecánica de cuchillas, abren y cortan los haces fibrosos, liberando la médula atrapada entre estos. La suspensión pasa a los desmeduladores, en donde se separan las dos fracciones del bagazo, al pasar el agua con la médula por los orificios de la platina que forma la caja del gusano, la fibra limpia se transporta por los álabes del gusano hacia una banda que alimenta el tanque de retención, de ahí la suspensión de fibra es bombeada al sistema de prensado, el cual mediante la extracción de agua aumenta la consistencia de la fibra (35%).

Impregnación.

Anteriormente se tenía la idea de que en la etapa de impregnación solo se lograba la penetración del reactivo en las fibras, posteriormente se encontró que también se disolvía por lo que la importancia de esta etapa se vio aumentada.

Durante la impregnación se logra una pequeña disolución de lignina y un reblandecimiento de la fibra. El tratamiento comienza al descargar la fibra de la prensa, primero se le adiciona una mezcla de licor negro y sosa con la concentración necesaria para producir una consistencia entre 5% - 6% en la etapa, además de una suficiente retención de reactivo. La mezcla se lleva a cabo en un repulper colocado a la salida de la prensa, inmediatamente después está el mezclador de vapor el cual por contacto directo con vapor produce un aumento en la temperatura de la mezcla de fibra y licor de impregnación; de ahí es bombeada a las torres de impregnación cuya función esencial es proveer de

tiempo de contacto entre la fibra y el álcali (45 minutos aproximadamente). La fibra ya impregnada se descarga mediante una bomba a un transportador cuyo fondo tiene una platina perforada para aumentar la consistencia de la fibra a 10% - 12%.

En esta forma se alimenta al gusano alimentador que aumenta la consistencia hasta 30%-33%, el licor exprimido en esta parte como el escurrido en el transportador anterior, se recircula de nuevo al repulper del sistema de prensado.

Digestión.

Esta es la etapa fundamental del proceso de pulpeo, en ella se logra casi completamente la separación de las fibras de los haces fibrosos y se alcanza un mayor grado de delignificación, con la ayuda de energía química y calorífica.

El gusano alimentador descarga la fibra directamente al digestor continuo, el cual mantiene una temperatura de 170° C y una presión de 7 a 8 Kg/cm², la fibra impregnada es movida dentro del digestor mediante un gusano con un tiempo de retención de 15 a 20 minutos, a la salida del digestor se vuelve a bajar la consistencia agregando licor negro del digestor, la fibra se descarga en el ("Blow tank") o tanque de soplado el cual es un tanque de grandes dimensiones que realiza dos funciones principales:

- 1.- Aliviar la presión del sistema.
- 2.- Desfibrar los haces de bagazo al liberar el vapor contenido en el interior de ellos.

Durante la digestión se presenta una disolución fuerte de lignina y carbohidratos producida por el álcali adicionado, la temperatura y presión que mantiene el digestor.

Lavado y Fraccionamiento.

Esta etapa tiene como finalidad eliminar el reactivo residual y otros sólidos solubles de la pulpa, además de separar los haces fibrosos demasiado crudos para dar un producto de fibras con características más homogéneas (pulpa morena).

La pulpa del "Blow tank" No. 1 es mandada a la primera lavadora y de ésta a la segunda, al salir la pulpa parcialmente lavada es fraccionada en los depuradores cowan, obteniéndose se dos fracciones una la fracción A y la otra la fracción B ó rechazos, la primera es bombeada a la lavadora No. 3 mientras que los rechazos se pasan al gusano alimentador del precalentador y luego al precalentador que, mediante vapor reblandece la fibra para ser desfibrada totalmente por el molino colocada inmediatamente después del precalentador, se pasa después al "Blow tank" No. 2 y posteriormente a la lavadora No. 2, cerrando el ciclo. La pulpa final se obtiene a la salida de la lavadora No. 3 en donde se diluye (4% - 5% de consistencia), quedando preparada para someterla a la etapa de blanqueo (segunda parte del proceso).

El uso del sistema de fraccionamiento en algunas fábricas es opcional.

III.3.2. BLANQUEO

III.3.2.1. SECUENCIA TRADICIONAL (CEH)

El blanqueo de las fibras celulósicas es una etapa importante

te en la fabricación de pulpa para papel y productos derivados del mismo.

El blanqueo de la pulpa se puede lograr en uno o varios pasos, dependiendo si se trata de madera, bagazo de caña, etc.

Un paso se define como la etapa del procedimiento de blanqueo, que comienza con la adición de un reactivo, continua con la reacción del producto químico y concluye con el lavado de la pulpa.

El conjunto de pasos a aplicar para satisfacer los requerimientos de blanqueo se denomina procedimiento o secuencia de blanqueo.

Se conoce como secuencia tradicional de blanqueo aquella en que se utilizan los reactivos convencionales, los cuales son: cloro, sosa, e hipoclorito de sodio (calcio).

Generalmente estas secuencias se representan utilizando la letra inicial mayúscula con que empieza el nombre del reactivo adicionado en esa etapa. Por ejemplo para una secuencia: Cloración, Extracción, Hipocloración, se representa: CEH.

En el blanqueo tradicional de pulpa de bagazo se utilizan tres pasos que son:

- Cloración
- Extracción
- Hipocloración

No se requiere de mas pasos debido a la cantidad de lignina en la pulpa es pequeña alrededor del 5% , además de que se

obtienen pulpas con blancuras acordes al mercado nacional.

Dentro de cada paso existen variables que están determinadas por el tipo de reacción deseada y por las condiciones de operación, tales variables son:

- PH
- Consistencia
- Adición de reactivos
- Consumo de reactivos
- Concentración de reactivos
- Temperatura
- Tiempo

En esta etapa de blanqueo se elimina la lignina que queda en la pulpa, después del proceso de digestión.

Los pasos en que se divide esta etapa del proceso para el blanqueo tradicional (CEH) de pulpa de bagazo de caña (Número de Permanganato, 11-15) son:

Cloración.

Este paso consiste prácticamente en la formación de compuestos de lignina solubles, por medio de la sustitución de un átomo de hidrógeno de la lignina, por un átomo de cloro.

La pulpa morena se bombea a un tanque de almacenamiento y de ahí al mezclador de cloro, en donde comienza el proceso de blanqueo, se pasa a la torre de cloración de flujo ascendente, con un tiempo de reacción de 20-30 minutos. Se produce la cloración y oxidación de la lignina residual así como un ataque a los carbohidratos, gran cantidad de

estas cloroligninas formadas y el cloro que no reaccionó son disueltas en la etapa de lavado con agua.

Extracción alcalina.

Durante la reacción de cloración también se forma ácido clorhídrico, este impide que la clorolignina se separe completamente de la celulosa, debido a la propiedad de - aquella de ser insoluble en medio ácido.

La función de extracción alcalina consiste en neutralizar el ácido y disolver la clorolignina formada la cual se elimina por medio de un lavado.

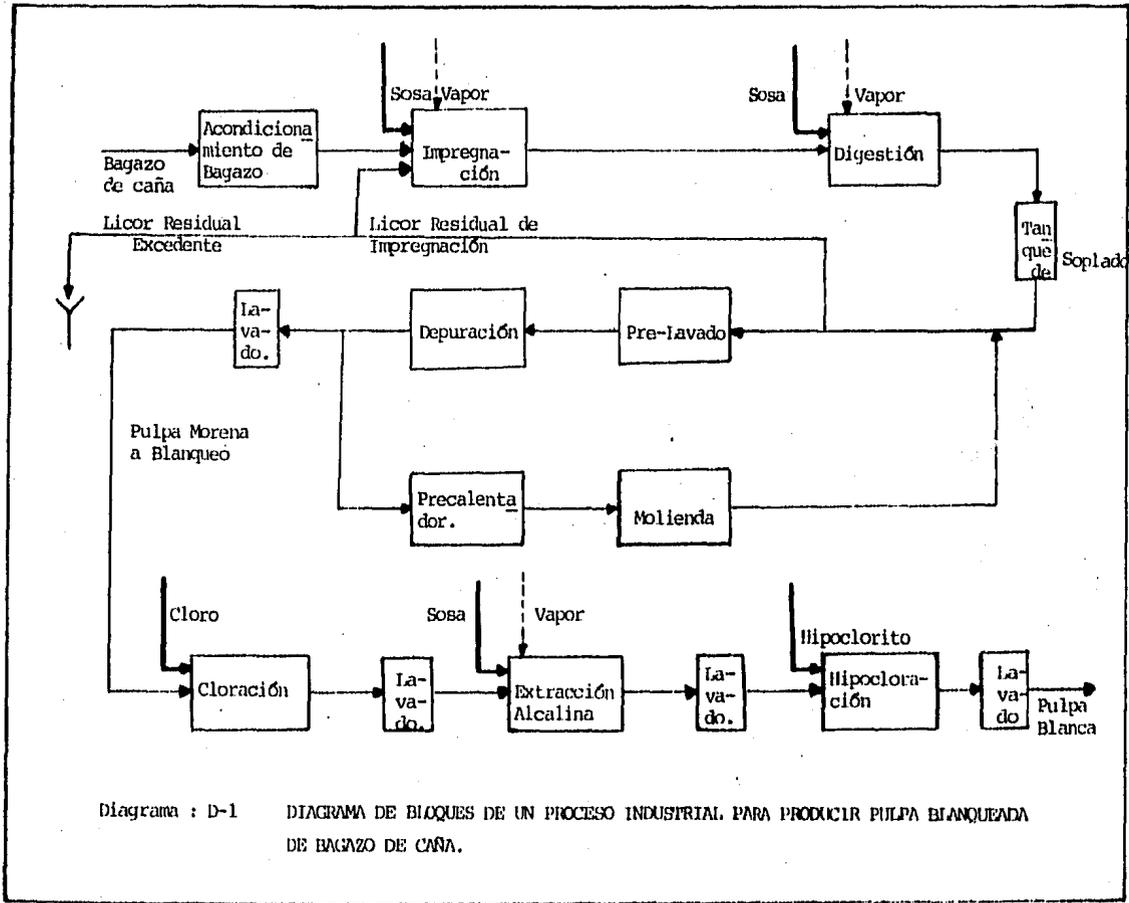
A la salida de la lavadora de cloro, se agrega solución de sosa cáustica a la pulpa y se manda a un mezclador, en don de también se adiciona vapor de agua para elevar la temperatura (50° - 70° C), de la suspensión pulpa-sosa; se man da a una torre de extracción alcalina donde se deja reaccio nar una hora, la suspensión se encuentra a una consistencia de 7% - 10%, posteriormente se lava para eliminar compues tos clorados solubles en el álcali y sosa residual.

Hasta aquí se puede decir que la cloración y extracción son una continuación de la deslignificación iniciada en la im pregnación, el siguiente paso, hipocloración, es realmente un paso de blanqueo de la pulpa.

Hipocloración.

En este paso la eliminación de impurezas remanentes en la pulpa es por oxidación y es aquí donde el color de la pulpa cambia totalmente.

Al salir la pulpa de la lavadora de extracción alcalina se



mezcla con hipoclorito de sodio, posteriormente se bombea a la torre de hipocloración de flujo descendente cuyo tiempo de retención es de 180 minutos, después de lo cual, la pulpa se lava y luego se depura en depuradores centrifugos, los cuales eliminan astillas y arena principalmente.

La pulpa blanqueada se almacena en tanques o se lamina para su envío al fabricante de papel.

III. 4 SECUENCIA DE BLANQUEO NO TRADICIONAL.

Se conocen como secuencia de blanqueo no tradicional, - aquellas que utilizan reactivos no convencionales: (aplicables a pulpas químicas) como son:

- Dióxido de cloro.
- Peróxido de hidrógeno
- Oxígeno

III.4.1. AGENTES OXIDANTES DE BLANQUEO.

III.4.1.1. DIOXIDO DE CLORO.

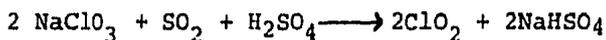
Es un compuesto extraordinariamente labil, es una gas de co

lor ligeramente amarillento, explota con gran facilidad, es tóxico. Hasta la fecha no ha sido posible almacenarlo en tanques sin peligro y transportarlo, por lo que la producción del dióxido de cloro se realiza en el sitio de utilización.

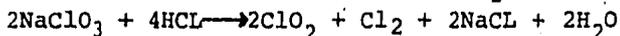
Las fábricas de celulosa de madera utilizan cada vez más el dióxido de cloro para el blanqueo debido a que pueden alcanzarse blancuras mayores que las comerciales (80° GE) y porque la resistencia de la fibra no se ve afectada. La aceptación de este reactivo se debe a la selectividad que se tiene al atacar únicamente a la lignina y no a la celulosa.

La producción tecnológica del dióxido de cloro, está basada en la reducción continua del clorato de sodio con dióxido de azufre, ácido clorhídrico o metanol. Los procesos más usados para generar dióxido de cloro industrialmente son:

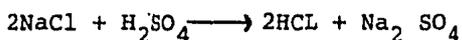
1.- Proceso Holst- Mathieson



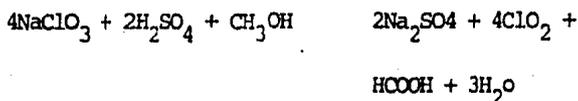
2.- Proceso Kesting - Brown - Hooker R₂



El HCL se obtiene a partir de NaCl + H₂SO₄



3.- Proceso Solvay



Las ventajas del empleo del ClO_2 se pueden resumir como sigue:

- 1.- Este reactivo es específico para la oxidación de la lignina.
- 2.- No se degrada la pulpa ya que no ataca a la celulosa.
- 3.- Se obtienen excelentes blancuras (hasta 92° G.E.).
- 4.- La resistencia mecánica de las fibras de la pulpa blanqueada permanece casi inalterada en comparación con la pulpa morena.
- 5.- Se obtiene un máximo contenido de alfa celulosa lo que es esencialmente deseable para la fabricación de fibras sintéticas.
- 6.- El efecto en la viscosidad de la pulpa es prácticamente despreciable.

III.4.1.2. PEROXIDO DE HIDROGENO.

El peróxido de hidrógeno es un reactivo muy útil de gran aplicación, incluyendo blanqueo de pulpa y textiles, preparación de alimentos y otros reactivos.

Fué primero usado comercialmente en la industria de la celulosa y del papel como un agente de blanqueo por la ST.- Regis Paper Co. en Norfolk, N. York en 1941. Desde entonces se ha incrementado el uso del peróxido de hidrógeno y se ha convertido en un reactivo estándar y es muy utilizado en el blanqueo de la pulpa en la industria de la celulosa a nivel mundial.

Como muchos reactivos químicos, el peróxido de hidrógeno que no reacciona eventualmente se descompone en las corrientes de agua en oxígeno y agua. El peróxido de hidrógeno

se usa para blanqueo de pasta mecánica y pulpas químicas.

El blanqueo con peróxido de hidrógeno remueve relativamente pequeñas cantidades de lignina en contraste con los agentes de blanqueo convencionales que contienen cloro.

Generalmente se acepta que los mecanismos de activación en el blanqueo de pulpa con peróxido de hidrógeno involucran al ión perhidroxilo OOH^- , por lo tanto, los sistemas alcalinos de blanqueo tienden a producir el ión activo como se muestra en la siguiente reacción :



A un PH de 10.5, menos del 10% de peróxido de hidrógeno está presente como el ión perhidroxilo.

El empleo de PH mas altos favorece el desplazamiento hacia el ión perhidroxilo, pero también acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno como lo muestra la siguiente reacción:



Para llevar a cabo el blanqueo con peróxido de hidrógeno es necesario utilizar una serie de reactivos adicionales para estabilizar la reacción. Los reactivos utilizados son:

Hidróxido de Sodio.

Se usa como una fuente de alcalinidad en la preparación de licor de blanqueo.

Silicato de Sodio.

Contribuye a ejercer una acción reguladora (buffer), además de ser una fuente de alcalinidad.

Se usa como detergente y penetrante y forma también una cubierta protectora sobre las superficies metálicas inhibiendo la corrosión.

Otra de las funciones que desempeña el silicato de sodio es la de minimizar la descomposición del peróxido de hidrógeno por los metales pesados (hierro, manganeso, cobre y plomo), ya que previene el contacto con ellos.

El silicato usualmente se requiere para el blanqueo de pulpa mecánica, pero con frecuencia puede ser omitido de los sistemas de blanqueo para pulpas químicas las cuales normalmente contienen pequeñas cantidades de metales pesados.

Las experiencias han demostrado que de 2% a 4% del silicato de sodio sobre base de pulpa seca resulta frecuentemente satisfactorio.

El álcali se añade al licor de blanqueo de tal manera que el álcali residual al final de la reacción de blanqueo es del orden del 10%.

DTPA (Sal de pentasodio del ácido dietilentriaminopentacético)

Es un agente secuestrante. La rápida descomposición del peróxido de hidrógeno en el sistema de blanqueo sugiere la necesidad del empleo del DTPA. La cantidad del DTPA requerido es una función de la cantidad de los metales pesados presentes. La experiencia ha mostrado que al rededor del 0.1% en peso del DTPA sobre base de pulpa seca resulta adecuado.

El DTPA deberá ser mezclado con la pasta antes de añadir el licor blanqueador de peróxido de hidrógeno.

Sulfato de Magnesio.

Actúa como un estabilizador, probablemente por la formación de flóculos insolubles que absorben o coprecipitan los iones de metales pesados no deseados. En muchas circunstancias hay suficiente dureza en el agua de la fábrica y no es necesario añadir la solución de sulfato de magnesio. Comúnmente se adicionan cantidades pequeñas de sulfato de magnesio (alrededor de 0.5% en peso sobre la pulpa base seca).

Las ventajas de la utilización del H₂ O₂ pueden resumirse:

- 1.- Su uso no genera residuos clorados.
- 2.- El reactivo residual se descompone en oxígeno y agua.
- 3.- No destruye la lignina mejorando el rendimiento.
- 4.- Mejora la absorbencia y la porosidad.
- 5.- Buena estabilidad de Brillantez.
- 6.- Mejora la impresión del papel.
- 7.- Util en destintado.

III.4.1.3 OXIGENO.

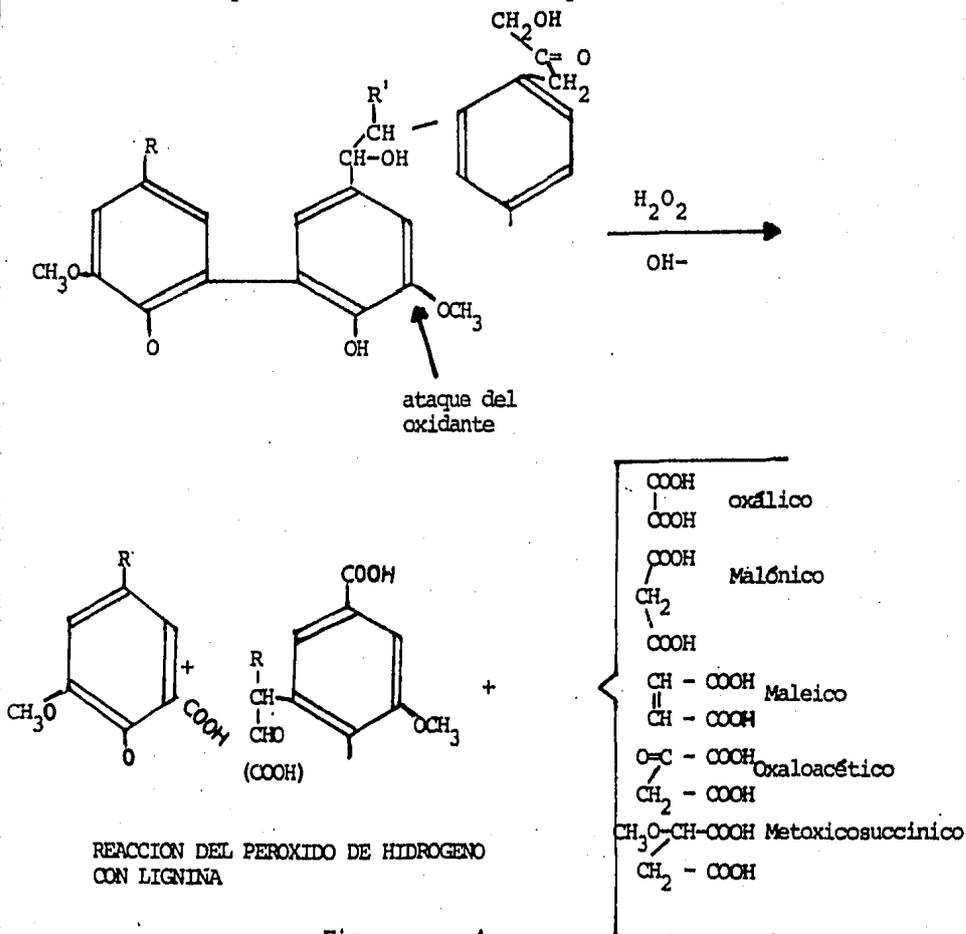
El blanqueo con oxígeno ha sido aplicado a fibras naturales por más de cincuenta años en procesos de manufactura, pero los primeros intentos con fibras de madera se encontraron con la dificultad de que los productos obtenidos tenían bajas propiedades de resistencia.

Como es bien sabido, el oxígeno molecular es único como agente oxidante, pero derivados de éste como el peróxido,

radicales orgánicos y radicales hidroxílicos se forman en el proceso de oxidación y su formación debe ser cuidadosamente controlada, para evitar degradaciones severas en los productos orgánicos.

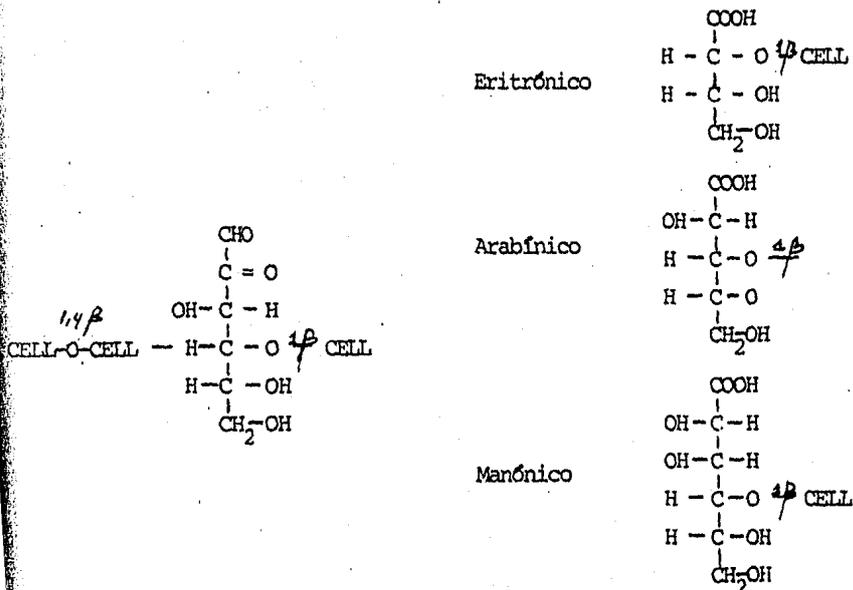
Resultados recientes en el estudio de esta reacción (15) indicaron similitudes entre la degradación de la lignina en un blanqueo con peróxido y en el blanqueo con oxígeno (Figura - 4).

La degradación de la celulosa por el blanqueo con oxígeno está dada por la reacción en la figura 5.



Esta degradación de carbohidratos se reduce, si ciertos carbonatos ($MgCO_3$) se adiciona a la solución del álcali usado por la reacción. Este descubrimiento hizo posible producir pulpas para papel sin degradaciones serias en las propiedades de resistencia, producidas por el tratamiento álcali - oxígeno.

Finalmente se ha demostrado (15) que un tratamiento con ácido a la pulpa antes del blanqueo con oxígeno ayuda a disminuir la degradación de ésta.



DEGRADACION DE LA CELULOSA POR EL TRATAMIENTO ALCALI - OXIGENO.

Se acostumbra que la aplicación del oxígeno a la sosa se efectúe al inicio como un paso de deslignificación en las siguientes condiciones:

La adición de reactivos depende del requerimiento de blancura, la sosa se adiciona en solución acuosa y si se toma como base la materia prima seca, se utiliza un porcentaje de 2% a 6% de sosa.

El oxígeno se adiciona en forma gaseosa y el intervalo en el cual se maneja esta adición es entre 3 y 8 Kg/cm² para obtener blancuras adecuadas.

La blancura de las pulpas se ve afectada por la consistencia a la que se maneje la pulpa, a consistencia muy alta se tiende a perder blancura por falta de penetración de reactivo. La consistencia se maneja entre 8% y 12%.

La influencia de la temperatura es considerable, puesto que al irse incrementando aumenta la efectividad de la reacción, pero también se tiene una disminución en el rendimiento de la pulpa.

El intervalo en que se maneja esta variable se encuentra entre 80° y 120° C.

El tiempo es una variable que depende de la temperatura y la consistencia, para que lleve a término la reacción se acostumbra tener tiempos de reacción entre 90 y 120 minutos.

Las ventajas del empleo de este reactivo se resumen como sigue:

- 1.- No es contaminante.

T A B L A - 3

VENTAJAS	AGENTES	OXIDANTES	DE	BLANQUEO
	CLORO/HIPOCLORITO	DIOXIDO	PEROXIDO	OXIGENO
Reacción específica	no	si	si	no
Degradación	si	casi no	casi no	si
Viscosidad (respecto a la pulpa morena)				
Resistencias mecánicas (respecto a la pulpa morena)	bajas	casi inalterado o mayor	casi igual o mayor	bajas
Blancura (respecto a la comercial)	comercial 80° PV			de 60-80 PV
Rendimiento (respecto a la pulpa tradicional CEH).				
Mejora otras propiedades			Absorbencia porosidad, impresión útil en destintado	
Preparación del licor de blanqueo	no en la planta	si	si	no
Contaminación	si	si	no	no

- 2.- Es el agente oxidante mas barato.
- 3.- Ayuda a incrementar la estabilidad en la brillantez.

En la tabla 3 se resumen las ventajas de los reactivos oxidantes anteriormente descritos.

III.4.2 CONDICIONES DE APLICACION DE LOS REACTIVOS DE BLANQUEO PARA LA SECUENCIA D/CEP.

III.4.2.1. PASO DE DIOXIDO DE CLORO (D).

El dióxido de cloro se utiliza tanto en el paso inicial de deslignificación como en pasos posteriores. Dependiendo del paso empleado se determinan las condiciones de aplicación (13,20). En el primer paso, por lo general, se usa combinando con cloro y según los últimos estudios lo más apropiado es aplicarlo en forma secuencial despues de 15 minutos de la aplicación del cloro manejándose consistencias de 3% y 4%, a temperatura ambiente y tiempos de 40 a 60 minutos.

En los pasos subsecuentes se acostumbra utilizar las siguientes condiciones:

La adición del reactivo, al igual que en los pasos con cloro e hipoclorito, depende del requerimiento de cloro total y se maneja dentro de los mismos intervalos que el hipoclorito, aunque la equivalencia de oxidación del dióxido de cloro con respecto del cloro es de 2.63 veces más, por lo cual se debe de tomar en cuenta este factor cuando se calculan las cantidades a aplicar de dióxido de cloro.

En la práctica para la aplicación de los pasos de dióxido de cloro en pasos posteriores, se acostumbra manejar consistencias entre 8% y 12%, con objeto de evitar una acción química localizada. La temperatura práctica de operación varía entre 60° y 80° C.

A estas temperaturas, los blanqueos se completan en un tiempo razonable y con un consumo de reactivo eficiente.

El tiempo depende de la temperatura y la consistencia. Pero en general el 70% del dióxido de cloro se consume en los primeros 30 minutos, no obstante se llega a tener un tiempo hasta de cuatro horas para lograr un punto adicional de blancura.

III.4.2.2 PASO DE CLORACION (C)

En este paso, se agrega cloro en fase gaseosa o en solución a una suspensión de pulpa en agua. Esto origina la cloración de la pulpa. En este paso se persigue la separación de la lignina, por lo cual en una forma estricta no es un paso de blanqueo; se puede tomar como un tratamiento que sirve como continuación de la etapa de digestión.

La adición de reactivo en este paso depende en gran parte del tratamiento previo que se dé a la madera. La cantidad de cloro que va a agregarse durante el paso de cloración esta por lo general entre un 50% a un 90% de la demanda total de cloro (esta demanda es el porcentaje de cloro, tomando en base el peso de la materia prima seca que se blanquea): La dosificación apropiada del cloro da como resultado la mayor retención de resistencias y economía de cloro.

Consistencia; en la mayoría de los casos, las pulpas se cloran a baja consistencia entre 3% y 4% a fin de evitar la formación excesiva de oxixelulosa, productos de degradación por hidrólisis y pérdida de resistencia de la pulpa.

El paso de cloración se opera a temperaturas relativamente bajas (20° a 30° C).

A estas temperaturas la reacción es lo suficiente...lenta para ser controlada y evitar la degradación de la celulosa. En México se acostumbra llevar a cabo este paso a temperatura ambiente.

El tiempo de la reacción en el paso de cloración depende de la temperatura, consistencia y la cantidad de cloro que se agrega. La reacción es muy rápida y la mayor parte del reactivo se consume en los primeros quince minutos, pero resulta recomendable que exista un agotamiento completo y es por eso que se acostumbra dejar que el paso dure de 45 a 60 minutos y como es lógico entre mayor sea la cantidad de reactivo se requiere un mayor tiempo de reacción.

Al terminar cualquier paso se efectúa un lavado para retirar los residuos solubles que se formaron durante la operación.

III.4.2.3 EXTRACCION ALCALINA (E).

Cuando en el primer paso de blanqueo se efectúa con reactivos de cloro, no obstante que la pulpa se lava al finalizar el paso, solo se logra extraer aproximadamente la mitad de las cloroligninas que se forman como resultado de la reacción.

Para lograr que los pasos siguientes en la secuencia de blanqueo sean mas efectivos, es necesario retirar la mayor parte de las ligninas cloradas, puesto que en estas etapas las cloroligninas pueden consumir agentes oxidantes de blanqueo.

Se ha visto que la mayor parte de las cloroligninas son solubles en soluciones alcalinas calientes, por lo que se acostumbra en las secuencias de blanqueo incluir uno o mas pasos de extracción alcalina.

Se ha estudiado un gran número de reactivos a emplear en este paso de blanqueo, entre ellos se pueden nombrar los carbonatos, los metasilicatos, pero el reactivo más empleado es el hidróxido de sodio (sosa).

Según los estudios efectuados y de acuerdo con las condiciones en que se opera en una planta de blanqueo, la cantidad para obtener resultados adecuados en este paso varía de 0.5% a 2.5% de hidróxido de sodio tomando como base la cantidad de pulpa seca. En el país la aplicación de este reactivo, se lleva a cabo en un intervalo que fluctua entre 1.5% y un 2.5% de álcali.

Si se aumenta la consistencia de la suspensión de pulpa se obtiene una mayor concentración de reactivos en la suspensión. Las consistencias a las cuales se acostumbra manejar la suspensión es en el intervalo medio que varia entre un 10% y 18% .

En algunos procesos modernos se llegan a manejar consistencias altas, de alrededor de 30%.

A temperaturas elevadas se tiene un aumento en las calidades de blanqueo en la pulpa, la temperatura aumenta la solubilidad de los productos clorados de lignina, pero a temperaturas mayores de 80° C se tiene una disminución en el rendimiento. Se suele llevar a cabo el paso de extracción alcalina a temperaturas comprendidas entre 60° y 80° C.

La variable tiempo se correlaciona con la temperatura. La lignina solubilizada por el álcali se separa por difusión del interior de la fibra celulósica, por tanto aumentando el tiempo de contacto se aumenta la cantidad de clo-roligninas eliminadas; si el tiempo es demasiado prolongado puede afectar el rendimiento, por lo cual el paso dura entre 90 a 120 minutos.

III.4.2.4 PASO DE PEROXIDO DE HIDROGENO (P)

Las condiciones generales de aplicación son las siguientes:

El requerimiento de blancura de la pulpa es el que determina la cantidad de reactivo que debe agregarse. Según la bibliografía (6,7) se adiciona entre 1% y 2% de una solución de peróxido de hidrógeno al 50%, en base a la materia prima seca para obtener resultados adecuados.

En la consistencia, se ha visto que afecta en forma importante la blancura y que a consistencias relativamente altas, se obtienen incrementos en la blancura, por lo que se emplean consistencias de 10% y 13%.

Temperatura; por lo general aumenta la reacción de blanqueo sobre la pulpa, pero también aumenta el ataque por corrosión al equipo y el ataque a la pulpa, por lo que se sugieren temperaturas entre 50° a 95° C.

Tiempo; depende en gran parte de la consistencia y la temperatura, pero fluctúa entre 2 a 3 horas de reacción.

Para llevar a cabo el blanqueo con peróxido de hidrógeno es necesario utilizar una serie de reactivos adicionales para estabilizar la reacción (sosa, silicato de sodio, DTPA y sulfato de magnesio).

En la tabla 4 se resumen las condiciones de operación en cada etapa de blanqueo.

III.5 USOS DE PULPA BLANQUEADA DE BAGAZO DE CAÑA.

Tanto las pulpas de bagazo sin blanquear como las blanqueadas, están encontrando mayores aplicaciones. En el pasado se pensó que la pulpa de bagazo, por ser de fibra corta, servía solamente como pulpa para rellenar, sin embargo en los últimos años se ha encontrado que se puede utilizar, en muy altas proporciones, en muchos tipos de papel. De hecho, algunos tipos de papel de alta calidad se pueden hacer con la pulpa de bagazo, constituyendo hasta el 80% del material fibroso de la pasta.

Las pulpas químicas se utilizan satisfactoriamente en la producción de papeles tanto planos como crepados.

Entre los primeros están:

- Bond
- para vaso
- china
- para sobre
- para recubrir
- cartulinas
- para parafinar
- para impresión

Y entre los segundos:

- Papel higiénico
- facial
- servilletas
- Toallas etc.

T A B L A 4

CONDICIONES DE APLICACION DE LOS REACTIVOS DE BLANQUEO.

REACTIVOS	P A R A M E T R O S			
	T (°C)	t (min)	C (%)	P (Kg/cm ²)
CLORO	20 - 30	45 - 60	3 - 4	
HIPOCLORITO	35 - 40	120 - 240	8 - 12	
EXTRACCION	60 - 80	90 - 120	8 - 12	
DIOXIDO	ambiente	40 - 60	3 - 4	
PEROXIDO	50 - 95	120 - 180	8 - 12	
OXIGENO	80 - 120	90 - 120	8 - 12	3 - 8

III. 6 EQUIPO UTILIZADO

Descripción.

- Se utilizó un desintegrador de pulpa tipo Hermann con motor de corriente alterna, de 1425 revoluciones por minuto (RPM) y $\frac{1}{4}$ de HP (caballos de fuerza).
- Una formadora de hojas, tipo Herman de 16 cm. de diámetro aproximadamente con tela plástica para retener las fibras que forman la hoja.
- Una prensa hidráulica, espejos de metal pulidos y arillos para sujetar los discos con las hojas adheridos a estos.
- Una cámara de humedad relativa de 50% y 23° C. de temperatura.
- Digestores rotatorios de acero inoxidable con una capacidad de 30 dm³, calentamiento con vapor indirecto por medio de una chaqueta y una velocidad de rotación de 1.3 RPM.
- Photovolt General Electric.
- Potenciómetro

IV. ESTUDIO EXPERIMENTAL

V. ESTUDIO EXPERIMENTAL

IV. 1 OBJETIVOS DE ESTUDIO

Los objetivos del presente estudio se pueden resumir como sigue:

- 1.- Selección de la mejor pulpa blanqueada obtenida a partir de una serie de experimentos realizados en base al diseño experimental propuesto para la secuencia en estudio (D/CEP).

Los parámetros escogidos para efectuar la selección son:

- 1.1 Rendimiento
 - 1.2 Blancura
 - 1.3 Consumo de Reactivos.
- 2.- Obtención de blancuras que alcancen al menos el valor comercial $82^{\circ} \text{PV} \pm 2$ grados photovolt.
 - 3.- Que los efluentes de blanqueo registren un menor grado de contaminación que los obtenidos por el empleo de oxidantes en secuencias tradicionales.
 - 4.- La posibilidad de emplear tanto técnica como económicamente los resultados a nivel industrial.

IV. 2 PROGRAMA

IV.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Uno de los aspectos mas importantes de la investigación industrial consiste en realizar la mínima experimentación posible, para ello el investigador debe planear sus experimentos

tos a modo de derivar sus resultados al máximo de información y así llegar a sus metas rápida y eficientemente. Cualquiera que sean los objetivos de un experimento (mejora de un proceso, búsqueda de un conocimiento fundamental, estudio de un fenómeno, etc.) se requiere de algo más que el análisis de los resultados captados para poder obtener datos confiables sobre los cuales se pueden tomar decisiones razonables. Como una herramienta en la planeación de la experimentación se hace presente el uso del diseño de experimentos. Uno de los diseños que mas se aproximan al ideal, es el diseño de experimentos de tipo factorial, ya que además de su fácil representación gráfica, es el núcleo del cual se derivan otros tipos de diseños especiales.

Uno de los objetivos de este estudio es el uso del diseño de experimentos desde el punto de vista de su aplicación y no su aspecto matemático por lo que no se profundizará al respecto.

Un diseño experimental factorial completo es aquel conjunto de observaciones que comprende todas las combinaciones posibles de los niveles de las variables o factores independientes como son; temperatura, tiempo, concentración, dosificación de reactivos, etc. Y que producen una respuesta (variable independiente).

Si se tiene dos variables A y B, ambas a dos niveles: alto y bajo, se designa por conveniencia el nivel alto de las variables con + 1 y el bajo con - 1, lo cual indica que los valores de operación de las variables se encuentran en un intervalo dado de - 1 a + 1 .

Ejemplo;

El intervalo de trabajo de una variable (temperatura) ;

está entre $170^{\circ} - 200^{\circ} \text{ C}$ entonces el nivel - 1 será: 170° C y el nivel + 1 será 200° C .

La variable al nivel bajo se puede asociar con la variable B de dos formas:

	A	B
	<hr style="width: 100%;"/>	
1.	- 1	+ 1
2.	- 1	- 1

Igualmente con la variable A a nivel alto se pueden hacer dos combinaciones más con B.

	A	B
	<hr style="width: 100%;"/>	
1.	- 1	+ 1
2.	- 1	- 1
3.	+ 1	+ 1
4.	+ 1	- 1

Esto puede generalizarse si q representa el número de variables y n los niveles de cada una de ellas (un nivel en a, dos niveles en b), se puede asociar con n niveles de la tercera variable dando $n \times n \times n = n^3$ combinaciones, continuando así con q variables se concluye que el factorial completo estaría formado por n^q observaciones. En el caso anterior (b) con $n = 2$ y $q = 2$ se obtienen $2^2 = 4$ observaciones.

Si cada variable fuese estudiada en tres niveles, (designados + 1, 0, - 1) se tendría:

	A	B
1.	-1	- 1
2.	-1	0
3.	-1	+ 1
4.	0	- 1
5.	0	0
6.	0	+ 1
7.	+1	- 1
8.	+1	0
9.	+1	+ 1

Los experimentos factoriales a dos niveles son sin duda los mas utilizados en investigación industrial hoy en día, puesto que los factoriales a varios niveles representan dificultades en el cálculo.

A continuación se presenta un algoritmo (Ref.5) que construye un factorial de dos niveles para cualquier número de factores q .

1. Para la columna $j = 1$
 - 1.1 Escribir 2^{j-1} veces (-1) en sentido vertical. Repetir el mismo número de veces (+1)
 - 1.2 Repetir el proceso anterior 2^{q-j} veces.

Para $q=3$

La primera columna se formará por $2^{j-1} = 2^1 - 1 = 1$ vez (-1) y una vez (+1). Repetidos $2^3 - 1 = 4$ veces (-1, +1 repetidos 4 veces).

La segunda columna se obtiene con bloques de $2 = 2^3 - 2 = 2(-1)$ y $2(+1)$, repetidos $2^{3-2} = 2$ veces.

La tercera columna es un bloque de $2^{j-1} = 2^{(3-1)} = 4(-1)$ y $4(+1)$, escrito $2^{q-j} = 2^{3-3} = 1$ sola vez.

El diseño resulta entonces:

Para $q = 3$ el número de experimentos es =
 $2^q = 2^3 = 8$

Número de Experimentos	VARIABLES		
	A	B	C
1.	-1	-1	-1
2.	+1	-1	-1
3.	-1	+1	-1
4.	+1	+1	-1
5.	-1	-1	+1
6.	+1	-1	+1
7.	-1	+1	+1
8.	+1	+1	+1

Una vez teniendo el diseño experimental, lo que se hace es determinar de una manera formal el método para encontrar, a partir de los datos que se obtienen de estos experimentos, un modelo matemático en el cual se traducen todos los efectos de las variables en la respuesta. La herramienta que se usa para encontrar este modelo matemático es la regresión. Una ecuación de regresión es una función que relaciona el valor esperado de una variable, tradicionalmente llamada dependiente con los valores de otras, llamadas independientes cuando alguna de esas variables se encuentran sometidas a errores aleatorios

Ejemplo:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_p x_p \dots 4.2.1.1$$

que representa una ecuación de regresión lineal en donde: $b_0, b_1, b_2, \dots, b_p$, son los coeficientes de regresión y se definen como el cambio que experimenta la respuesta (y) por una variación unitaria de la variable (X_i), $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$; variables independientes.

La ecuación de regresión es muy importante ya que muestra en forma condensada los resultados de los experimentos, expresa además la contribución de cada factor o variable de proceso a la respuesta.

Generalmente se tienen dos tipos de respuesta, una obtenida experimentalmente que se le denomina Y observada y la que se obtiene por medio del modelo matemático y se le denomina Y calculada, entre ambas respuestas (Y_o y Y_c) existe una diferencia debido a errores de diferentes tipos:

- Experimentación, debido a las variaciones inevitables en el medio ambiente experimental (presión, temperatura, etc.)
- Por falta de ajuste por no ser el modelo correcto para interpretar el fenómeno.

Desde un punto de vista de experimentación industrial, se procede ajustar un modelo matemático simple como el lineal (línea recta) Si este no representa al fenómeno con suficiente precisión lo cual se determina por las diferencias entre Y_o y Y_c , entonces se ajustará otro modelo.

Por lo general, se utilizan funciones que puedan resolver situaciones físico-químicas. Tras los factores lineales (ecuación 4.2.1.1.) se acostumbra intentar el ajuste de:

- Productos dobles de los factores (por ejemplo, X_1X_2 , X_1X_3 , etc.)
- Funciones cuadráticas de los mismos (X_1^2 , X_2^2 , etc.)
- En casos excepcionales se llegan a incluir en la regresión términos cúbicos (X_1^3 , X_1^2 , X_2 etc.)

Ciertas funciones especiales ($1/X_1$, relaciones como $\frac{X_2}{X_3}$, etc.)

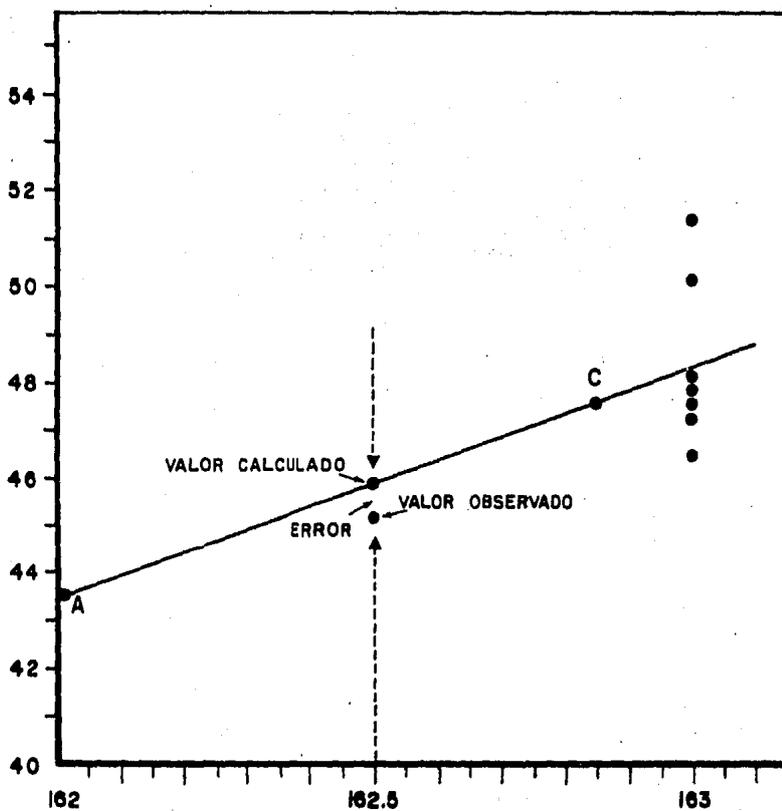
Uno de los objetivos del modelo matemático es poder expresar a la respuesta Y como una función de las variables X_i

$$Y = f(X_i) \dots\dots 4.2.1.2$$

Se dispone de diversas funciones f para cumplir con la ecuación, por lo que se necesita establecer un criterio de selección. Una de las ventajas del diseño de experimentos, es el de ayudar a elegir una función, empezando por la más simple e iría complicando progresivamente, de tal manera que permita asimilar relaciones del mundo real; llegando así a funciones comprensibles y manejables matemáticamente, que reproduzcan el comportamiento del mundo real.

Como un ejemplo se grafican (Gráfica - 5) los datos que se muestran en la tabla - 5, que corresponden a un problema de síntesis química, que consiste en mejorar el rendimiento de una reacción química en función de

GRAFICA No. 5



C (162.83,47.2)

En la gráfica se traza al azar una línea recta \overline{AB} que pasa por el punto C (47.12, 162.83) cuyas coordenadas son los promedios de rendimiento y temperatura respectivamente, se grafican también los valores encontrados (Tabla - 5).

Se observa que a la misma temperatura el valor encontrado difiere respecto al calculado sobre la recta, esto se debe a los errores experimentales anteriormente descritos. La recta \overline{AB} , no es la única línea que pasa por el punto C, existe un número infinito de líneas que pasan por este punto; Uno de los criterios para buscar la recta de regresión mas apropiada es el de mínimos cuadrados, que minimiza la suma de las diferencias (errores) elevadas al cuadrado.

CRITERIO DE MINIMOS CUADRADOS

$$\text{Si } d_i = Y_i - \overline{Y}_i \quad i = 1, n$$

donde d_i , es la diferencia entre el valor Y_i observado y el \overline{Y}_i calculado; para n observaciones.

$$S = \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad \dots \quad (4.2.1.3)$$

Si la ecuación de regresión para p variables es:

$$Y = B_0 + B_1 + B_2 X_2 + \dots + B_p X_p \quad \dots \quad (4.2.1.4)$$

Se trata de buscar los de B_0, B_1, \dots, B_p

tales que minimicen la ec. - (4.2.1.3)

Sustituyendo la ec.-(4.2.1.4) en ecuación-(4.2.1.3) se tiene la suma de errores elevada al cuadrado.

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 X_{i1} - b_2 X_{i2} \dots - b_p X_{ip})^2$$

... (4.2.1.5)

en donde se han sustituido las letras B_0, B_1, \dots, B_p . de los coeficientes de regresión por b_0, b_1, \dots, b_p .

Aquellas representan los valores verdaderos de los coeficientes, estas su estimación según el criterio de mínimos cuadrados.

Derivando la ec.- (4.2.1.3) con respecto a b_0, \dots, b_p e igualando a cero:

$$\frac{\partial S}{\partial b_0} = - \left(\sum Y_i - n b_0 - b_1 \sum X_{i1} - b_2 \sum X_{i2} - \dots - b_p \sum X_{ip} \right) = 0$$

$$n b_0 + b_1 \sum X_{i1} + b_2 \sum X_{i2} + \dots + b_p \sum X_{ip} = \sum Y_i$$

Para facilitar este desarrollo se utiliza la notación de Gauss que consiste en llamar a la suma

$$\sum X_{ij} \text{ como } (1)$$

Aplicando esta notación en ec.- (4.2.1.6)

$$n b_0 + b_1 [1] + b_2 [2] + \dots + b_p [p] = [Y] \dots (4.2.1.7)$$

Ahora la derivada parcial de S respecto de cualquier factor j es:

$$\frac{\partial S}{\partial b_j} = -2 \sum_{i=1}^n X_{ij} (y_i - b_0 - b_1 X_{i1} - \dots - b_p X_{ip})$$

$$b_2 x_{i2} - \dots - b_j x_{ij} - \dots - b_p x_{ip} = 0$$

Aplicando nuevamente la notación de Gauss se obtiene:

$$b_0(j) + b_1(1j) + b_2(2j) + \dots + b_j(jj) + \dots + b_p(jp) = 0 \dots (4.2.1.8)$$

Desarrollando la ec.-4.2.1.8 $j=1, p$ se puede escribir las $j + 1$ ecuaciones normales:

$$\begin{aligned} n b_0 + b_1[1] + b_2[2] + \dots + b_p[p] &= [y] \\ b_0[1] + b_1[1,1] + b_2[1,2] + \dots + b_p[1,p] &= [1y] \\ b_0[2] + b_1[1,2] + b_2[2,2] + \dots + b_p[2,p] &= [2y] \\ b_0[p] + b_1[1,p] + b_2[2,p] + \dots + b_p[pp] &= [py] \end{aligned}$$

... (4.2.1.9)

Utilizando la notación de Gauss $\sum_{i=1}^n x_{i1} x_{i2} = 12$, etc.

La ec. 4.2.1.9 se puede condensar, recurriendo a la notación matricial.

$$\begin{bmatrix} n & [1] & [2] & \dots & [p] \\ [1] & [1,1] & [1,2] & \dots & [1,p] \\ [2] & [1,2] & [2,2] & \dots & [2,p] \\ & \dots & & & \\ [p] & [1,p] & [2,p] & \dots & [pp] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [y] \\ [1y] \\ [2y] \\ \dots \\ [py] \end{bmatrix}$$

... (4.2.1.10)

C (p+1, p+1)

B' (p+1, 1) Y (p+1, 1)

El diseño de experimentos (Tabla - 5) se forma entonces de n líneas (experimentos), cada una de las cuales tiene p columnas con los datos de los factores (las X's, matriz del diseño), y una columna con la respuesta --- (las Y).

MATRIZ DE DATOS

$$\begin{array}{l}
 X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} \quad \dots (4.2.1.11)
 \end{array}$$

(nxp)

RESPUESTA

$$\begin{array}{l}
 Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_p \end{bmatrix} \\
 \text{---} \\
 (nx1)
 \end{array}$$

A la matriz de datos X se le adiciona una columna cuyos componentes son iguales a la unidad y cuyo único objetivo es poder derivar el término constante b_0 .

$$X = \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} \dots (4.1.2.12)$$

(n,p+1)

El producto matricial $X'X$, donde X' es la matriz transpuesta de X , de ec. -4.1.2.12

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ X_{11} & X_{21} & \dots & X_{n1} \\ X_{12} & X_{22} & \dots & X_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{1p} & X_{2p} & \dots & X_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix}$$

X' (p+1,n)

X (n,p+1) .. (4.1.2.13)

el elemento (1,1) del producto es: $1+1 \dots = n$

el elemento (1,2) es $\sum_{i=1}^n X_{i1} = [1]$;

el elemento (1,3) es [2], y así sucesivamente.

Los demás elementos se forman bajo el algoritmo siguiente: Sea el elemento (s,r) formado por el producto vectorial del vector línea s de la matriz X'

($X_{1s}, X_{2s}, \dots, X_{ns}$)

Y el vector columna r de la matriz X

X_{1r}

X_{2r}

...

X_{nr}

El producto de estos vectores es:

$$X_1s X_{2r} + X_2s X_{2r} + \dots X_{ns} X_{nr} \dots (4.1.2.14)$$

En la expresión matricial se observa que $x'x$ es la matriz c de coeficientes de las ecuaciones normales.

$$(\underline{X}'\underline{X}) B' + X'Y \dots (4.1.2.15)$$

Esta ecuación matricial se resuelve fácilmente si se premultiplican ambos términos por el inverso de $X'X$ se tiene:

$$(X'X)^{-1} (X'X)B' = B' = (X'X)^{-1} X'Y$$

En donde B' , representa los coeficientes de regresión ($b_0, b_1, b_2, \dots, b_p$) para varios factores. Si se sustituyen estos coeficientes en ec.- (4.2.1.4)

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_n X_n \dots (4.1.2.16)$$

La ecuación de regresión (ec.-4:1.2.16) es importante ya que muestra en una forma condensada los resultados de todos los experimentos, también expresa la contribución de cada factor o variable de proceso, a la respuesta.

Para poder explicar que tan eficiente es el modelo matemático propuesto, se hace uso del análisis de varianza (ANOVA) que consiste en determinar la suma de cuadrados respecto a los datos experimentales, ecuación de regresión y residual.

La suma de cuadrados, son las diferencias al cuadrado de los valores obtenidos experimentalmente (Y_o), de la ecuación de regresión (Y_c) y de los residuos ($Y_o - Y_c$) respecto a su valor promedio ec.-4.2.1.17

$$\text{SC Experimental} = (Y_{oi} - \bar{Y}_o)^2$$

$$\text{SC Regresión} = (Y_{ci} - \bar{Y}_c)^2 \dots (4.1.2.17)$$

$$\text{SC Residual} = (r_i - \bar{r})^2$$

donde $r_i = Y_{oi} - Y_{ci}$

Nota: los residuos (r_i) incluyen errores de experimentación, experimental y error debido a la falta de ajuste.

Una medida de la eficiencia del modelo propuesto está dado por el porcentaje de explicación (PE), el cual también indica que tan representativo es el modelo respecto a los valores reales experimentados.

$$PE = \frac{\text{SC REGRESION} \times 100}{\text{SC MANIFESTADO EXPERIMENTAL}} \dots (4.1.2.18)$$

Una de las formas de probar formalmente la significancia de los coeficientes de la ecuación de regresión obtenida, es por medio de la distribución de student lo cual significa que se puede detectar y afirmar la influencia que tienen las variables (D,C,P,TP) en la respuesta obtenida (blancura y rendimiento) a través de las experimentaciones realizadas. A continuación se da una breve descripción sobre la Distribución de Student

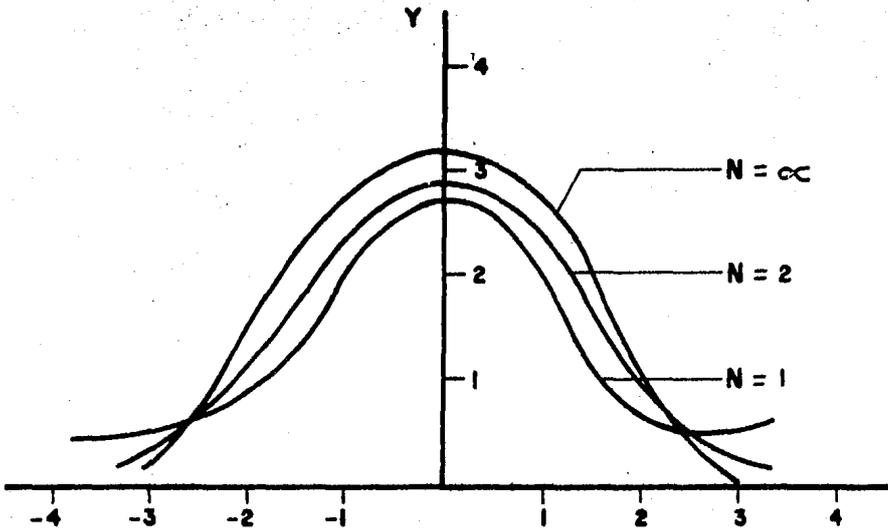
Distribución de Student

Gosset a principios de este siglo, estudió la distribución de la función.

$$\frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{s^2 / n}} \quad \dots 4.1.2.19$$

donde \bar{x} es el promedio de muestras de tamaño N tomadas en una población normal (o aproximadamente normal) con media μ . Si para cada muestra se calcula la \bar{x} y su variancia s , la función (4.1.2.19) sigue una distribución que se le dió en llamarse distribución de student (Gráfica - 6).

GRAFICA No. 6



Esta distribución se representa por la ecuación (4.1.2.20)

$$Y = [C(\nu-1)/2] \cdot (1 + t^2/\nu)^{-(\nu+1)/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi} \nu^{1/2} (\nu-2)/2!}] \quad \dots(4.1.2.20)$$

donde ν son los grados de libertad ($N-1$) de las muestras. En la gráfica 6 muestra la distribución que semeja a la curva normal, excepto que depende de los grados de libertad de las muestras. De hecho, para muestras de un número infinito de muestras, la curva es la misma que la Distribución Normal.

Así como con la distribución normal se puede estimar la probabilidad de ocurrencia de fenómenos donde se conozca su media y desviación estándar verdaderos, con la distribución pueden hacerse estas estimaciones cuando la desviación estándar sólo es conocida aproximadamente de muestras finitas. Este es el caso de la regresión.

Uno de los métodos que permite apreciar la significancia de los coeficientes de regresión y que se adapta más a la investigación es el siguiente:

Se trata de encontrar un intervalo de valores (t , $-t$) entre el cual se encuentra b un porcentaje dado de las veces que se mida b (con una cierta probabilidad). Este intervalo es llamado banda de confianza y se acostumbra designarlo por su nivel de significancia α , esta es la fracción de la curva que queda fuera de la banda de confianza (Gráfica - 7).

Por ejemplo un nivel de significancia = .05 comprende al centro 0.95 del área bajo la curva, y es más significativo que un nivel de 0.01, que deja al centro 0.99 del área. Esto puede parecer incongruente a primera vista, sin embargo es más significativo encontrar b dentro de un rango estrecho que dentro de un rango más amplio.

Si α es la fracción del área bajo la curva fuera de la banda, a ambos lados de ésta quedarán $\frac{\alpha}{2}$ fuera.

Y como la generalidad de las tablas de la distribución t , se expresan como la fracción desde infinito hasta la abscisa $+t$, este valor se busca en el complemento $(1 - \alpha/2)$

Esto se designa por $t(1 - \alpha/2, \nu)$, donde ν son los grados de libertad del coeficiente, con lo cual se puede escribir:

$$\begin{aligned} \text{Prob} \left\{ -t(1 - \alpha/2, \nu) < \frac{b}{s} < t(1 - \alpha/2, \nu) \right\} \\ = 1 - \alpha \end{aligned} \quad \dots(4.1.2.21) \text{ a}$$

que significa que el valor $\frac{b}{s}$ tiene una probabilidad de $(1 - \alpha)$ de estar dentro de la banda de confianza.

De (4.1.2.21.a)

$$\text{Prob} \left\{ -t(1 - \alpha/2, \nu) s < b < t(1 - \alpha/2, \nu) s \right\} = 1 - \alpha$$

Esta expresión significa que el intervalo o banda de confianza de $(1 - \alpha)$ en % /o con una significancia de $\alpha\%$ para b es

$$b \pm t(1 - \alpha/2, \nu) s \quad \dots(4.1.2.21).b$$

Ejemplo: S_f $b = 4.3726$
 $s = 1.9388$
 $\nu = 5$

con un nivel de confianza del 95%, el nivel de significancia es:

$$1 - \alpha = 0.95$$

$$\alpha = 1 - 0.95$$

$$\alpha = .05$$

Sustituyendo en $t(1 - \frac{\alpha}{2}, \nu) = t(1 - 0.025, 5)$
 $= t(0.975, 5)$

Con los parámetros, 0.975 y 5, se obtienen de las tablas de student's, el valor de $t=2.571$, sustituyendo en 4.1.2.21 se tiene que el valor de b , está en el intervalo:

$$4.3726 \pm 1.9388 (2.571) = 9.3573 / -0.6121$$

Para un nivel de confianza del 99%, el nivel de significancia es:

$$1 - \alpha = 0.99$$

$$\alpha = 0.01$$

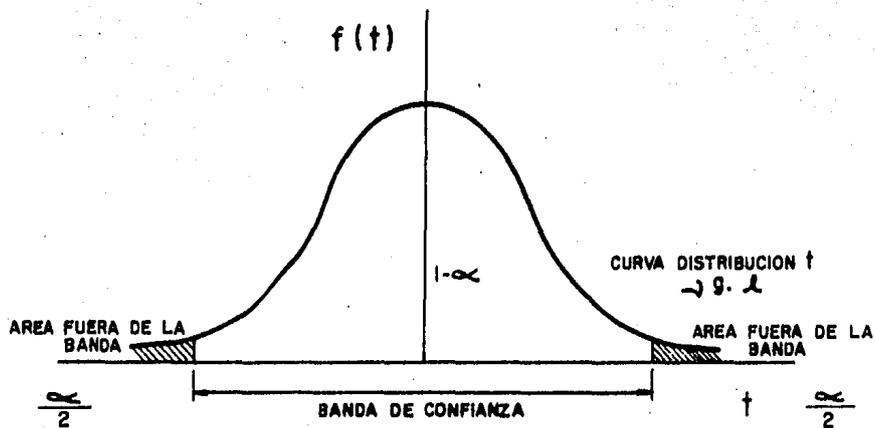
Sustituyendo en $t(1 - \frac{\alpha}{2}, \nu) = t(1 - \frac{0.01}{2}, 5)$
 $= t(0.995, 5)$
 $= 4.032$

$$4.3726 \pm 1.9388 (4.032) = 12.1898 / -3.4446$$

Se observa que a niveles de confianza del 95% y 99%, los intervalos obtenidos para el coeficiente b_i , incluye cero en ambos, por lo que esto significa que b_i podría existir físicamente solo a niveles menores del 95%.

Este análisis se aplica a todos los coeficientes involucrados en la ecuación de regresión.

GRAFICA No. 7



la Temperatura, Concentración y Tiempo. Para simplificar el ejemplo solo se toma la influencia de la temperatura y rendimiento.

TABLA 5

No.	EXP	TEMPERATURA	RENDIMIENTO
1		162	43.66
2		162.5	45.05
3		163	49.47
4		163	46.08
5		163	47.41
6		163	47.58
7		163	46.88
8		163	50.64
9		163	47.29

IV.2.1.1 EXPOSICION DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Para la realización de los experimentos se utilizó un Diseño Compuesto Central Rotativo Aproximado. El diseño consiste en una serie de experimentos determinados por la siguiente ecuación.

$$\text{No. exp.} = 2^q + 2q + \text{Expo} \dots (4.2.1.1.1)$$

Donde:

1.- 2^q ; corresponde al diseño factorial completo, el cual está constituido por un conjunto de observaciones que comprende todas las combinaciones posibles de los niveles codificados (+1, -1) de las variables o factores y q = al número de factores o variables a manejar (temperatura, concentración, tiempo, etc...)

El algoritmo que construye el factorial para n , niveles anteriormente ya fué descrito.

2.- $2q$; ésta parte del diseño corresponde al medio factorial confundido o puntos en estrella y esta formado por n niveles centrales, los cuales están constituidos por el promedio de los niveles alto (+) y bajo (-) del factor o variable y se representa por ceros.

Los puntos estrella; son los experimentos que se adicionan al diseño factorial completo abarcando con esto una mayor zona experimental. La distancia con respecto a su centro experimental, está determinada por un factor α , el cual depende del número de factores y se calcula como sigue:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2^{9/4} && \text{hasta} && \bar{q} - 4 \\ \alpha &= 2^{(q-1/4)} && \text{para} && \bar{q} > 4 \end{aligned}$$

Las combinaciones posibles de ellas están representadas en la matriz del diseño (Tabla - 6)

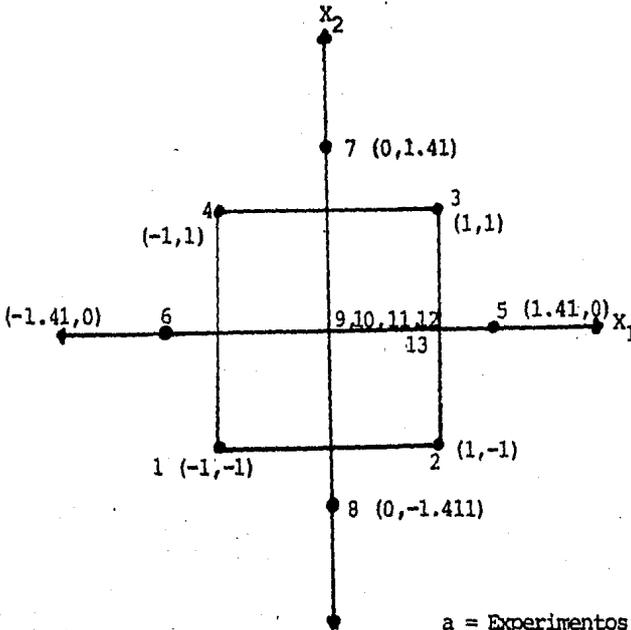
Nota: Los valores de los niveles como el de α , están representados en su forma codificada.

3.- El Expo; representa el número de experimentos centrales que se adicionan al diseño, con objeto de disminuir correlaciones entre los coeficientes y también poder calcular el error experimental.(5)

El total de experimentos que forman este diseño, abarcan tres zonas de exploración, las cuales se pueden representar gráficamente (Gráfica - 8').

Por ejemplo, para $q = 2$, sustituyendo en la ec.-4.2.1.1.1, se tiene que el número de experimentos a realizar son:

$$\begin{aligned} \text{No. exp.} &= 2^2 + 2(2) + 5 \\ &= 4 + 4 + 5 \\ &\quad a \quad b \quad c \end{aligned}$$



a = Experimentos Nos. 1 al 4
 b = Experimentos Nos. 5 al 8
 c = Experimentos No.s 9 al 13

GRAFICA - 8

Nota: El valor de las coordenadas están dadas en forma codificada.

En el presente estudio se aplicaron cuatro variables, sustituyendo para $q = 4$ en la ec.-4.2.1.1.1 el número de experimentos a realizar fueron 26.

$$\begin{aligned}
 \text{Nos. exp.} &= 2^q + 2q + \text{Expo.} \\
 &= 2^4 + 2(4) + 2 \\
 &= 16 + 8 + 2 \\
 &= 26
 \end{aligned}$$

Ambos se representan en la matriz del diseño (Tabla -6)

T A B L A 6

MATRIZ		DEL DISEÑO		
Nos. experimentos	D	C	P	Tp
1	+	+	+	+
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	-	-	+	+
5	+	+	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	-	-	-	+
9	+	+	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	-	-	+	-
13	+	+	-	-
14	-	+	-	-
15	+	-	-	-
16	-	-	-	-
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	+ α
20	0	0	0	- α
21	0	0	- α	0
22	0	0	+ α	0
23	0	+ α	0	0
24	0	- α	0	0
25	+ α	0	0	0
26	- α	0	0	0

IV.2.1.2 ESTABLECIMIENTO DE VARIABLES

Las condiciones e intervalos de trabajo de las variables se establecieron en base a la literatura. El intervalo de las condiciones de blanqueo se proporcionan en la tabla siguiente:

Condiciones Fijas:

En todos y cada uno de los experimentos que integran el diseño se seleccionaron las variables que se muestran en la tabla - 7 .

T A B L A 7

VARIABLE	SECUENCIA		
	D/C	E	P
Consistencia %	4	10	10
Temperatura °C	30	60	
Tiempo de residencia min.	40	90	120
Dosificación de % sosa		2	

Se utilizaron 100 g. base seca de pulpa morena de bagazo de caña a la sosa para cada corrida.

Condiciones variables:

Los parámetros o variables que se manejaron en el diseño de experimentos como variables independientes fueron - (Tabla - 8)

T A B L A 8

V A R I A B L E	S E C U E N C I A		
	D	C	P
Dosificación de Dióxido % de cloro - 1ra.etapa	70/70		
Dosificación de Cloro % - 1ra. etapa		30/70	
Dosificación de Peróxido como cloro	%		30
Temperatura del Peróxido	°C		60-80

La dosificación de cloro total fué de 6 a 9 g/MPSE.

IV.2.1.3 CODIFICACION DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Para la determinación de los niveles reales de los variables de operación en el caso de las dosificaciones de reactivos, se refirió a gramos de cloro total aplicado, se trabajó con un intervalo de 6 g. a 9 g. de cloro en 100 g. de materia prima base seca.

Cálculos:

La dosificación en la primera etapa (D/C) fué del 70% del cloro total aplicado, se obtuvo de la siguiente manera:

Nivel superior (+1)	9 X 0.70	=	6.3
Centro (0)	$\frac{4.2 + 6.3}{2}$	=	5.25
Nivel inferior (-1)	6 X 0.70	=	4.20

Esto quiere decir que la dosificación (D/C) varía en un intervalo de 4.2 a 6.3 % /MPBS y su dosificación de cloro en esta etapa a su vez se distribuye para el dióxido 70% y 30% para el cloro y se determina como sigue:

Distribución		Dióxido	Cloro
A nivel superior (+1)		6.3 X 0.70 = 4.41	6.3 X 0.30 = 1.89
Centro (0)		$\frac{4.4 + 2.94}{2} = 3.675$	$\frac{1.89 + 1.26}{2} = 1.575$
Nivel inferior (-1)		4.2 X 0.7 = 2.94	4.2 X 0.30 = 1.26

La dosificación en la etapa del peróxido (p) fué de 30% /MPBS respecto al cloro total aplicado es:

Nivel superior (+1)	9 X 0.30 =	2.70
Centro (0)	$\frac{2.7 \times 1.8}{2}$ =	2.25
Nivel inferior (-1)	6 X 0.30 =	1.80

La temperatura del peróxido (T_p), se trabajó en un intervalo de 60° a 80° C, que es la temperatura en la cual el peróxido tiene su mejor efecto sobre la blancura y además no afecta a la descomposición del mismo.

Nivel superior (+1)	80
Centro (0)	$\frac{80+60}{2} = 70$
Nivel inferior (-1)	60

En la tabla - 9, se resumen los valores reales de los niveles (+1, -1 y 0) de los variables independientes experimentales.

T A B L A 9

NIVELES	DOSIFICACION DE CLORO EN GRAMOS			
	D	C	P	$T_p(^{\circ}\text{C})$
Nivel superior (+1)	4.41	1.89	2.70	80
Centro (0)	3.675	1.575	2.25	70
Nivel inferior (-1)	2.94	1.26	1.80	60
Unidad experimental	0.735	0.315	0.45	10

Nota: La unidad experimental es la diferencia que existe entre cualquier nivel (+1 ó -1) al centro.

Ejemplo, para el dióxido:

$$\text{Nivel Superior} - \text{centro} = 4.41 - 3.675 = 0.735$$

$$\text{Nivel Inferior} - \text{centro} = 2.94 - 3.675 = 0.735$$

Sustituyendo los valores en la Tabla - 10 se obtiene la matriz de valores reales.

T A B L A - 10

M A T R I Z		R E A L		
No. Exp.	VALORES DE LOS PARAMETROS .			
	D	C	P	Tp
1	4.41	1.89	2.7	80
2	2.94	1.89	2.7	80
3	4.41	1.26	2.7	80
4	2.94	1.26	2.7	80
5	4.41	1.89	1.8	80
6	2.94	1.89	1.8	80
7	4.41	1.26	1.8	80
8	2.94	1.26	1.8	80
9	4.41	1.89	2.7	60
10	2.94	1.89	2.7	60
11	4.41	1.26	2.7	60
12	2.94	1.26	2.7	60
13	4.41	1.89	1.8	60
14	2.94	1.89	1.8	60
15	4.41	1.26	1.8	60
16	2.94	1.26	1.8	60
17	3.675	1.575	2.25	70
18	3.675	1.575	2.25	70
19	3.675	1.575	2.25	80
20	3.675	1.575	2.25	60
21	3.675	1.575	2.70	70
22	3.675	1.575	1.80	70
23	3.675	1.89	2.25	70
24	3.675	1.26	2.25	70
25	4.41	1.575	2.25	70
26	2.94	1.575	2.25	70

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.1 PREPARACION DE LICORES DE BLANQUEO Y REACTIVOS UTILIZADOS.

Los licores de blanqueo fueron preparados a nivel laboratorio como se describe a continuación:

V.1.1 Agua de cloro

El cloro gas se hizo pasar a través de una serie de matraces (1000 ml.) con el objeto de disminuir la presión. Posteriormente el cloro se burbujeó en un garrafón (20 litros) conteniendo agua a temperatura ambiente, hasta obtener la concentración de 5.5 g/l a un PH de 2.0 a 2.5 (Figura 6).

V.1.2 Dióxido de cloro

El equipo utilizado para la generación del dióxido de cloro (ClO_2) se montó en forma tal que se pudiese contar con dos fuentes de generación, de la siguiente manera (Figura - 7) en dos matraces de tres bocas (1000 ml, utilizados como reactor) conteniendo ácido sulfúrico 5 N, se goteó clorito de sodio a una concentración de 100 g/l. El dióxido de cloro obtenido se burbujeó a un matraz erlenmeyer de 4 litros, conteniendo una solución saturada de clorito de sodio.

Se dividió en dos líneas conectadas a 2 matraces lavadores (ambos conteniendo agua a una temperatura de 5° a 10° C). conectados a su vez en serie, en donde se burbujeo el dióxido de cloro. Las concentraciones obtenidas se encontraron entre 1.5 y 2.5 g/l

Para lograr estas concentraciones se requiere:

- Mantener una temperatura de 30° a 35° C en los ma
traces de tres bocas.
- De 5° a 10° C ó menos en los matraces lavadores.
- Goteo constante de clorito de sodio en el ácido
sulfúrico.

V. 1.3 Peróxido de Hidrógeno.

Al peróxido de hidrógeno se agregaron otras sustancias
como:

- | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|-------|
| - Sulfato de magnesio | (MgSO ₄) | 0.05% |
| - Hidróxido de sodio | (NaOH) | 2.0 % |
| - Silicato de sodio | (Na ₂ SiO ₃) | 2.0 % |

Antes de agregarle el licor a la pulpa (en suspensión)
se trata con DTPA (sal de pentasodio del ácido dielilen-
triamino.pentacético) al 0.4%, con el objeto de secuestrar
los metales pesados que se encuentren en la pulpa y así
evitar que catalizen la descomposición del peróxido de hi-
drógeno. El porcentaje de dosificación de los reactivos
se aplican por cada 100 gr. de MPSE.

Reactivos utilizados.

- | | |
|-----------------------------------|----------|
| - Hidróxido de sodio | al 10% |
| - Acido sulfúrico | 5N y 12% |
| - Clorito de sodio | 100 g/l |
| - Tiosulfato de sodio | 0.1N |
| - Ioduro de potasio | 10% |
| - Solución soluble de almidón | |
| - Solución de molibdato de amonio | |
| saturada | |

V.2 PREPARACION DE MATERIA PRIMA.

Se utilizó pulpa de bagazo de caña sin blanquear obtenida industrialmente como materia prima en la realización de los blanqueos.

Se caracterizó la pulpa por medio de un análisis químico y se determinaron sus resistencias físico-mecánicas a diferentes tiempos de refinación, los resultados obtenidos se dan en la tabla - 11 y 12.

T A B L A - 11

A N A L I S I S Q U I M I C O S

DETERMINACION		PULPA DE BAGAZO DE CAÑA
Extractos-Alcohol/benceno	%	1.36
Pentosanas	%	11.24
Celulosa	%	82.02
Lignina	%	5.02
Cenizas	%	1.21
Número de Permanganato	%	11.8
Número de Kappa	%	16.2

TABLA - 12

RESISTENCIAS		FISICO - MECANICAS			
PULPA	MORENA	TIEMPO DE REFINACION EN MINUTOS.			
DETERMINACION		0	10	21	28
Canadian Std. Freeness ml.		500	404	304	202
Peso Base Acondicionado gr/m^2		66.98	63.21	65.42	66.13
Peso Base Seco a la Estufa gr/m^2		61.53	59.05	61.51	62.03
Resistencia a la Explosión Kg/cm^2		1.53	1.98	2.39	2.30
Factor de explosión		24.93	33.49	38.86	37.12
Resistencia a la Tensión Kg.		4.84	6.15	7.29	7.21
Largo de Ruptura m		5244	6942	7900	7748
Resistencia al Rasgado		30.42	24.82	24.00	22.86
Factor de Rasgado		49.45	42.04	39.02	36.85
Resistencia al Doblez d.d		106	179	357	625
Factor de Doblez		1.72	3.03	5.8	10.1
Volúmen Especifico Aparente $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$		1.43	1.27	1.20	1.13

V. 3 PARAMETRO DE BLANQUEO.

Procedimiento:

Se tomó una muestra de 100 g. y se desfibró en un desintegrador tipo Herman. Posteriormente se eliminó el exceso de agua y se pasó a una bolsa de polietileno para ajustarse posteriormente a la consistencia deseada y someterse a la etapa del blanqueo.

Los valores de los parámetros de operación tanto fijos (7) como variables, se obtuvieron de la matriz del diseño de experimentos (Tabla - 8 y 10).

V.4 BLANQUEOS

Los blanqueos se llevaron a cabo en una bolsa de polietileno de 6 gr. Para efectos de experimentación la dosificación del cloro total fue de 6% a 9%/MPSE, la distribución del cloro se consideró de 70% en la primera etapa y 30% en la tercera etapa.

En el primer paso (D/C) la dosificación de cloro (70%) se distribuyó 70% de dióxido de cloro y 30% de cloro. En esta etapa la experimentación se llevó a cabo a temperatura de 30° C y tiempo de residencia de 40 minutos.

La adición de reactivos a la pulpa fue secuencial, agregándose el dióxido de cloro y posteriormente el cloro, ajustando a una consistencia de 3%.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se tomó una muestra de licor residual, para determinarle la cantidad de cloro que no reaccionó y medirle el PH, a continuación se lavó la pulpa con agua fresca.

Una bolsa de popelina fina blanca de 30 cm de ancho por 45 cm. de largo, se utilizó como sistema de lavado, con el fin de eliminar las cloroligninas formadas (solubles en agua) y reactivos residuales, quedando la pulpa lista para pasar a la segunda etapa.

En la segunda etapa de blanqueo (extracción), se agregó sosa (2%/MPBS), ajustando la consistencia a 10% y temperatura constante de 60° C con un tiempo de residencia de 90 minutos. Se tomó una vez más una muestra de licor residual que se analizó determinándose la sosa residual presente en el licor y se midió el PH. La pulpa se lavó eliminando de esta forma las cloroligninas extraídas por la sosa (solubles en sosa), además de la sosa que no reaccionó, quedando así la pulpa preparada para la siguiente etapa.

En la tercera etapa, una vez que se ajustó la pulpa a una consistencia del 10% se agregó DTPA posteriormente se dosificó el peróxido de hidrógeno; la dosificación de este reactivo fué de 30% respecto al cloro total dosificado, la temperatura de experimentación fué de 60°, 70° y 80° C de acuerdo al diseño de experimentos (Tabla - 10), con un tiempo de residencia de 120 minutos. Después de la reacción, se tomó una muestra y se analizó el peróxido, sosa residual y se midió el PH.

Después de lavada la pulpa en ésta última etapa, se determinó el rendimiento a cada una de las pulpas blanqueadas obtenidas.

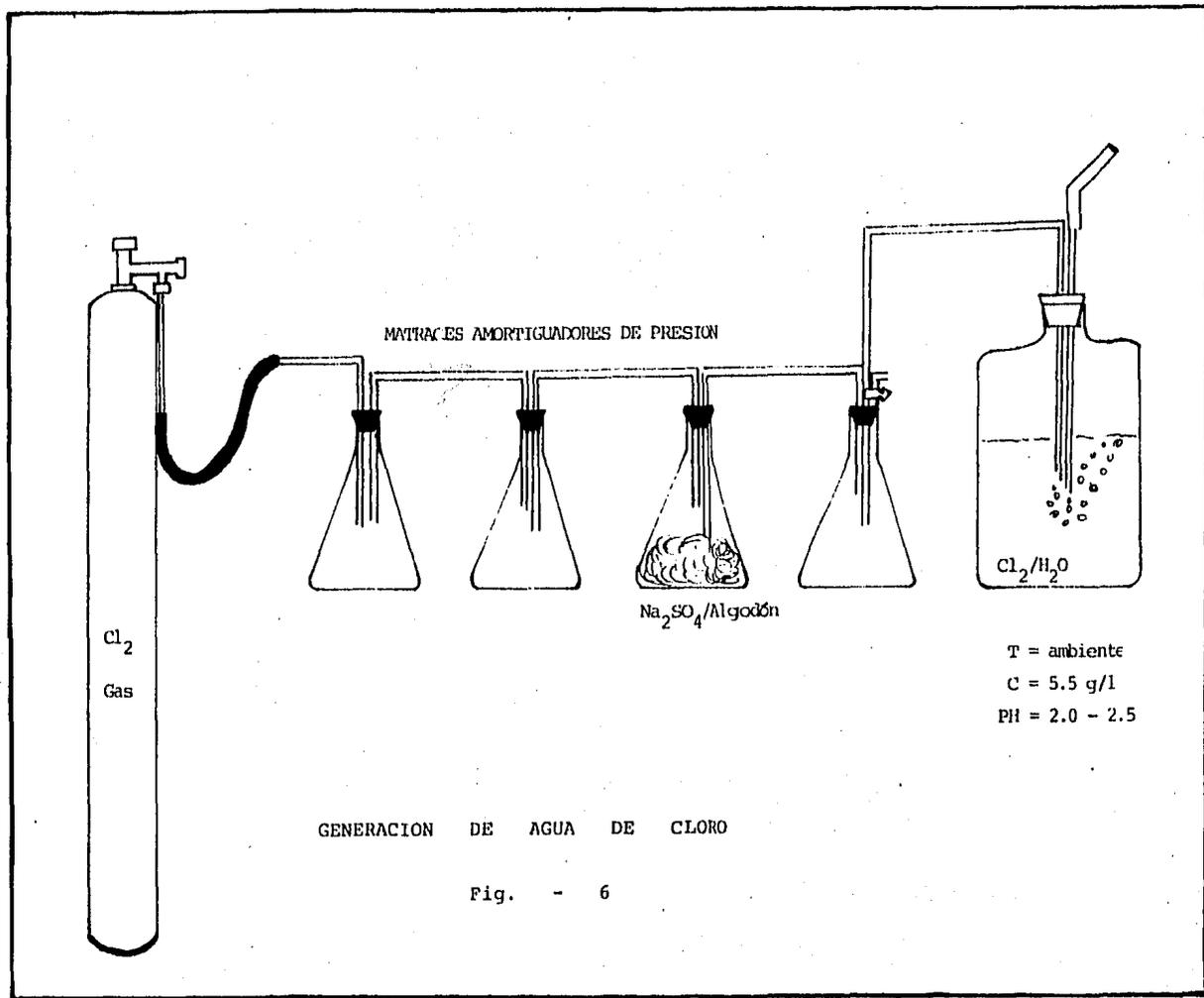
Se hicieron hojas de un gramaje de 60 g/m^2 en una formadora de hojas tipo Hermann. Las hojas obtenidas fueron pasadas a una prensa hidráulica con objeto de extraer la mayor parte de agua, fueron colocadas en la prensa por medio de unos espejos metálicos adheridos a ellas y separados a la vez por papel filtro. La presión aplicada a la prensa fué de 5 a 6 Kg/cm^2 durante un tiempo de 5 a 10 minutos.

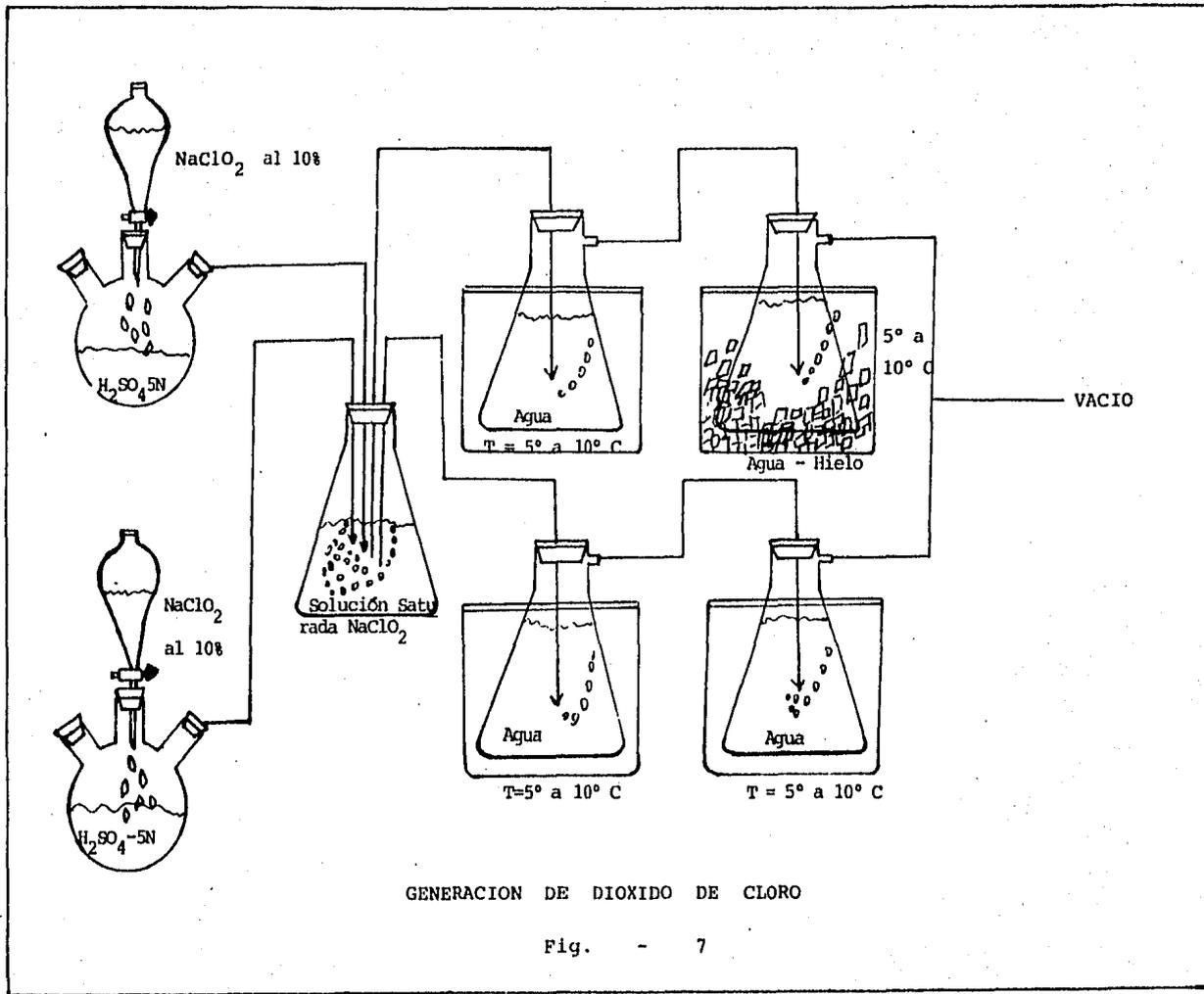
Las hojas fueron colocadas sobre arillos de metal que sirvieron de soporte y colocadas en un cuarto de acondicionamiento (Humedad relativa $50 \pm 2\%$ y temperatura de $23 \pm 2^\circ \text{ C}$) para secado. Una vez secas, se midió su grado de blancura en un photovolt General Electric.

Nota: Durante la etapa de reacción, la pulpa se amasó cada 30 minutos con el objeto de que el reactivo penetrase a través de la pulpa y la reacción se llevase a cabo en forma homogénea.

El medio de calentamiento utilizado fué baño maria.

En la tabla - 13 se resumen las condiciones de operación y dosificaciones en cada una de las etapas de blanqueo.





T A B L A - 1 3

CONDICIONES DE OPERACION	PULPA DE BAGAZO DE CAÑA			
		D	C	E P
Dosificación respecto al cloro total %	70			30
Hidróxido de sodio %			2.0	2.0
Sulfato de magnesio %				0.05
Silicato de sodio %				5.0
DTPA (sal del ácido dietilentriaminopentacelico) %				0.4
Consistencia %	3	10	10	
Tiempo de residencia Min	40	90	120	
Temperatura °C	30	60	60-80	

NOTA: Los porcentajes se dan sobre 100 gr. de MPSE

No. Exp.	Cloro Total	Blancura %	Rendimien to %	Consumo de Reactivos CL	NaOh	H ₂ O ₂	% NaOH
01	9.0	81.94	85.40	83.61	46.99	26.57	15.4
02	7.53	81.56	86.62	97.63	21.70	78.25	22.82
03	8.37	80.70	87.06	91.91	23.59	61.63	35.92
04	6.90	79.0	87.31	99.95	16.75	52.17	19.36
05	8.10	80.7	81.98	96.36	20.80	54.53	20.80
06	6.63	77.17	85.14	97.63	-----	48.84	12.52
07	7.47	79.75	85.21	80.84	19.0	59.63	3.52
08	6.0	76.70	85.20	99.92	22.69	57.37	16.84
09	9.0	77.46	85.14	86.98	54.838	31.31	-----
10	7.53	77.49	92.12	98.34	54.64	26.58	4.60
11	8.37	75.04	87.09	89.08	52.21	25.15	0.28
12	6.90	74.42	84.76	90.98	53.69	47.42	-----
13	8.10	73.29	-----	84.62	54.64	18.28	6.04
14	6.63	75.46	88.60	97.63	53.92	8.33	-----
15	7.47	74.48	86.78	95.96	-----	48.23	17.20
16	6.0	76.47	88.06	97.14	-----	35.33	-----
17	7.5	78.20	86.59	95.63	6.85	29.48	2.80
18	7.5	74.61	86.08	95.64	25.57	81.24	8.56
19	7.5	79.58	84.85	84.71	25.30	50.55	22.24
20	7.5	74.30	88.34	97.82	29.35	28.22	1.90
21	7.95	78.45	85.20	82.52	56.89	64.87	8.56
22	7.05	73.40	87.40	73.77	8.2	48.3	12.25
23	7.815	74.94	88.97	79.25	-----	41.45	20.08
24	7.185	79.60	88.92	97.68	-----	34.60	7.84
25	8.235	78.20	86.81	77.33	17.20	26.10	-----
26	6.765	76.95	86.02	96.28	19.10	34.06	4.96

VI. ANALISIS DE LA ECUACION DE REGRESION

VI. ECUACION DE REGRESION.

Los coeficientes de la ecuación de regresión se obtuvieron por medio de computación, utilizando los valores de los parámetros de operación obtenidos en la matriz del diseño (Tabla - 10) y los valores obtenidos experimentalmente como son blancura y rendimiento (Tabla - 14).

En el presente trabajo se aplicó el modelo matemático mas simple, que es el lineal:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$$

Para blancura se obtuvo:

$$Y_b = 54.0523 + 0.4568D + 0.7112C + 2.3587P + 0.2165T_p$$

El porcentaje de explicación = 65.82 %, se puede considerar aceptable, aunque no se encuentre dentro de los intervalos de alta confiabilidad, lo que quiere decir que las variables que intervinieron en el modelo fueron bien escogidas, pero que es necesario analizar las posibles relaciones entre ellas (ejemplo P y T_p).

Las contribuciones fueron:

$$D = 0.6715$$

$$C = 0.4481$$

$$*P = 2.1228$$

$$*T = 4.3317$$

* significativas

El hecho de que T y P resulten significativas quiere decir que en el caso de la blancura son las de mayor influencia por si mismas.

O sea que si se modifica la Temperatura o la dosificación de peróxido se tendrán, variaciones en relación con la blancura.

El valor independiente es 54.0523, este valor es alto y quiere decir que aún existe bastante información en las combinaciones de datos.

(Ejemplo $b_1 D_c + b_2 DP + b_3 DT + \dots + b_n DCPT$), o de combinaciones de si mismas ($b \times D^2 + \dots + b_n P^2$).

Para rendimiento:

$$Y_r = 100.1611 + 0.7776 D + 3.0613 C - 2.0133P - 0.2261T_p$$

El porcentaje de explicación del modelo es bajo, 22.2889%, lo que representa que el modelo es sencillo y que hay posibilidades de que las combinaciones de las variables tengan una alta contribución.

Las contribuciones fueron:

$$\begin{aligned} D &= -1.8119 \\ C &= 1.1437 \\ P &= 1.9286 \\ T_p &= -4.5237 \end{aligned}$$

En este caso la temperatura es la variable de mayor influencia y debe pensarse que combinada con alguna de las otras puede influir en forma determinante en el rendimiento (Ejemplo b x Pt).

El valor independiente es de 100.1611 representó información faltante y que posiblemente se omitieron variables importantes como Tiempo, PH, etc

En la gráfica se traza al azar una línea recta \overline{AB} que pasa por el punto C (47.12, 162.83) cuyas coordenadas son los promedios de rendimiento y temperatura respectivamente, se grafican también los valores encontrados (Tabla - 5).

Se observa que a la misma temperatura el valor encontrado difiere respecto al calculado sobre la recta, esto se debe a los errores experimentales anteriormente descritos. La recta \overline{AB} , no es la única línea que pasa por el punto C, existe un número infinito de líneas que pasan por este punto; Uno de los criterios para buscar la recta de regresión mas apropiada es el de mínimos cuadrados, que minimiza la suma de las diferencias (errores) elevadas al cuadrado.

CRITERIO DE MINIMOS CUADRADOS

$$\text{Si } d_i = Y_i - \overline{Y_i} \quad i = 1, n$$

donde d_i , es la diferencia entre el valor Y_i observado y el $\overline{Y_i}$ calculado; para n observaciones.

$$S = \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad \dots \quad 4.2.1.3$$

Si la ecuación de regresión para p variables es:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + \dots + B_p X_p \dots 4.2.1.4$$

Se trata de buscar los de B_0, B_1, \dots, B_p tales que minimicen la ec.- 4.2.1.3

Sustituyendo ec.- 4.2.1.4 en ecuación 4.2.1.3 se tiene la suma de errores elevada al cuadrado.

VII. ANALISIS DE RESULTADOS .

VII. ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los experimentos como son: blancura, rendimiento y licores residuales.

- 1.- De las 26 experimentaciones realizadas, 20 alcanzaron valores de blancura mayores que las que se utilizan industrialmente (75% - 82% photovolt), de las cuales se seleccionaron las 10 mejores. Estas experimentaciones se muestran en la tabla - 14.
- 2.- La dosificación de cloro total de ambos experimentos osciló entre 6% a 9% /MPSE, alcanzando blancuras que fluctúan entre 78% a 82% photovolt y rendimientos de 82% a 89%.
- 3.- De las experimentaciones No. 1 y 2 se hizo una comparación respecto a la dosificación y distribución de cloro aplicado, encontrándose mas eficiente el experimento 2, tanto en su blancura y rendimiento como en el aspecto de aprovechamiento de reactivo.
- 4.- Los experimentos No. 17 y 25 presentaron valores similares de blancura y rendimiento, aunque la dosificación del cloro total fué diferente. La dosificación dióxido de cloro fué menor en el experimento 17, lo que ocasionó un ahorro de este reactivo y lo hace mas eficiente que el experimento No. 25.

- 5.- La aplicación de peróxido de hidrógeno sobre materia prima seca a la estufa fué de 1.29 g. a 0.86 g., su consumo fluctúa entre 26% y 78% dependiendo de la delignificación inicial. La temperatura influyó en la eficiencia del consumo de reactivo, así como en la blancura. En este diseño las temperaturas utilizadas fueron de: 60°, 70° y 80° C a 70° y 80° C se realizaron las 10 experimentaciones.
- 6.- El consumo de la sosa se puede optimizar dependiendo de la sosa aplicada; inicialmente y su correspondiente licor residual.
- 7.- Respecto a la sosa consumida en la etapa del peróxido de hidrógeno fué del 23 al 3% en base a su dosificación, lo cual indica que su consumo fué bajo.
- 8.- En la tabla - 16 se muestra una comparación respecto a la blancura y reactivos residuales de las secuencias optimizadas D/CEP, no optimizada --- (D/CED) y la Tradicional (CEH), en donde se observa que en la secuencia optimizada se obtuvo una blancura mayor y con menos dosificación de reactivo (respecto al cloro total), por lo que implica en ahorro en el costo.

T A B L A - 1 5

No. exp.	Blancura Photovolt %	Rendimiento %	Dosificación cloro total	Distribución %			Consumo de Reactivos %				Temperatura °C
				D	C	P	C	E	P	S	
01	81.94	85.40	9.0	4.41	1.89	2.7	83.61	46.99	26.57	15.4	80
02	81.56	86.62	7.53	2.94	1.89	2.7	97.63	21.70	78.25	22.82	80
03	80.70	87.06	8.37	4.41	1.26	2.7	91.91	23.59	61.63	35.92	80
05	80.70	81.98	8.10	4.41	1.89	1.8	96.36	20.80	54.53	20.80	80
07	79.75	85.21	7.47	4.41	1.26	1.8	80.84	19.00	59.63	3.52	80
19	79.58	84.85	7.50	3.675	1.575	2.25	84.71	25.3	50.55	22.24	80
24	79.60	88.916	7.185	3.675	1.26	2.25	97.68	---	34.60	7.84	70
17	78.20	86.59	7.5	6.675	1.575	2.25	95.63	6.85	29.48	2.80	70
21	78.45	85.20	7.95	3.675	1.575	2.70	82.52	56.89	64.87	8.56	70
25	78.20	86.81	8.235	4.41	1.575	2.25	77.33	17.20	26.10	---	70

Secuencia	Blancura Photovolt %	Dosificación Cloro total %	Consumo de Reactivos en %			
			C	E	P	NaOH
Optimizada	81.56	7.3	97.56	21.70	78.25	22.82
No Optimizada	78.0	8.0	79.0	84.0	44.27	15.30
Tradicional	78.0	8.0	78.46	57.0	-----	73.57

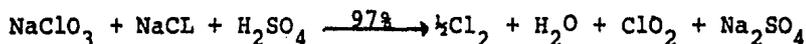
VIII. ANALISIS ECONOMICO PRELIMINAR

VIII. ANALISIS ECONOMICO PRELIMINAR.

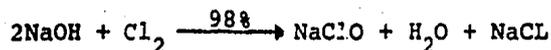
Se aplicaron los precios (correspondientes al mes de enero de 1984) de los reactivos utilizados en cada una de las etapas de las secuencias de blanqueo, tanto en la adaptada (D/CEP) como en la tradicional (CEH), para la determinación de costos. En la tabla - 17 se tabularon los precios proporcionados por los distribuidores, así como su presentación.

En el caso del dióxido de cloro (ClO_2) y el hipoclorito de sodio (NaClO), su generación debe realizarse en el área de blanqueo (planta), por lo que se determinaron sus costos en base a los reactivos para generarlos, aplicando sus reacciones estequiométricas comunmente usadas.

Para el dióxido de cloro (con un rendimiento del 97%).



Para el hipoclorito de sodio (con un rendimiento del 98%).



En la tabla no. 18 y 19 se muestran las cantidades estequiométricas de los reactivos para generar un kilogramo de ClO_2 e NaClO respectivamente, su precio y costo por kilogramo producido.

T A B L A - 1 7

COSTO DE REACTIVOS UTILIZADOS			
REACTIVO	FABRICANTE	PRESENTACION	COSTO \$/Kg. CON I.V.A.
Cloro	Penwalt	carro tanque 50 Ton.	28.23
Hidróxido de Sodio	cloro Tehuantepec	Pipas Solución al 50%	41.07
Clorato de Sodio	Alquimia Mexicana	+ 1 Ton	747.50
Cloruro de Sodio	Sosa Texcoco	Granel	3.70
Acido Sulfúrico	Fertimex	Pipas Solución al 98%	11.50
Peróxido de hidrógeno	FMC	1 - 3 TON Sol. al 50%	126.50
Silicato de Sodio	Silicatos Especiales	Tipo - N + 1 Ton	44.85
DTPA (Sol. acuosa de la sal del ácido dielitén triami no pentacético.	Poliquimia	+ 1 Ton	362.83
Sulfato de Magnesio	Prove-Quim.	+ 1 Ton	35.65
Hipoclorito de Sodio	Materias Primas Penwalt	Pipas 200 Ton	20.13

TABLA - 18

REACTIVO	<u>Kg</u> KgClO ₂	<u>\$/Kg.</u> con IVA	<u>\$</u> Kg.ClO ₂
Clorato de Sodio	1.66	747.50	1240.85
Cloruro de Sodio	0.95	3.70	3.515
Acido sulfúrico	1.60	11.50	18.40
COSTO DE DIOXIDO DE CLORO POR KILOGRAMO			1262.76

Con los precios y dosificaciones de los reactivos se calculó el costo de la mejor pulpa obtenida a partir de los 26 blanqueos realizados (experimento No. 2, tablas 20 y 21)

También se determinó el costo a la secuencia tradicional (Tabla-22).

T A B L A - 1 9

Reactivo	<u>KG reactivo</u>	<u>\$ con IVA</u>	<u>\$ reactivo</u>
	Kg NaClO	Kg reactivo	Kg NaClO
Hidróxido de Sodio	1.092	41.07	44.84
Cloro	0.97	28.23	27.45
COSTO POR KILOGRAMO DE HIPOCLORITO DE SODIO			72.29

SECUENCIA	DOSIFICACION DE		DISTRIBUCION (%)				DOSIFICACION				Kg/TON.MPSE
	CLORO	TOTAL	BC	H	E	P	D	C	H	E	
	Kg/TON.MPSE										
D/CEP	75.3	70			30		14.03	15.82		20	10.81
CEH	80	60	40				48	34.4	20		

NOTA: El Licor de blanqueo con peróxido de hidrógeno se preparó con otros aditivos cuyas dosificaciones son:

REACTIVO	Kg/TON. MPSE
Silicato de Sodio	20
Sulfato de Magnesio	0.5
Hidróxido de Sodio	40
DTPA	4.0

T A B L A - 2 1

R E A C T I V O	DOSIFICACION KG/TON MPSE	\$/KG. DE REACTIVO	\$/TON.MPSE	\$/TON.PB
DIOXIDO DE CLORO	14.03	1262.76	17716.52	20842.96
CLORO	15.82	28.23	446.59	525.41
PEROXIDO DE HIDROGENO	10.81	126.50	1367.46	1608.78
DTPA	4.0	362.83	1451.32	1707.43
SILICATO DE SODIO	50.0	44.85	897.00	1055.29
SULFATO DE MAGNESIO	0.5	35.65	17.82	20.97
HIDROXIDO DE SODIO	40.0	41.07	1642.80	1932.70
COSTO POR TONELADA DE PULPA BLANCA PRODUCIDA (SECUENCIA D/CEP)				27693.54

NOTA. El costo de pulpa blanqueada, se determinó en base a los reactivos utilizados.

T A B L A - 2 2

REACTIVOS	DOSIFICACION KG/TON MPSE	\$/KG. DE REACTIVO	\$/TONMPSE	\$/TONPB
CLORO	48	28.23	1355.04	1594.16
HIPOCLORITO	34.4	72.29	2486.77	2925.62
HIDROXIDO DE SODIO	20	41.07	820	966.35
COSTO POR TONELADA DE PULPA BLANCA PRODUCIDA (SECUENCIA CEH).				5486.13

CONCLUSIONES

- 1.- La blancura final del experimento óptimo de la secuencia en adaptación (D/CEP) fué mayor (81.56% photovolt) que la que se obtiene con la secuencia no adaptada - (78.0% photovolt) y la tradicional (78.0 photovolt) utilizando una dosificación menor de reactivo (respecto al cloro total.)
- 2.- Las pruebas de resistencia como : Largo de Ruptura, Explosión, Doblez, Rasgado, indican que al blanquear la pulpa con la secuencia adaptada (D/CEP) permiten obtener una pulpa de mayor resistencia.
- 3.- El blanquear con peróxido de hidrógeno, también tiene la ventaja de que los efluentes sean menos contaminantes, y que en un momento dado, puede facilitarse el tratamiento del efluente para un posible reuso, ya que no genera residuos clorados y el reactivo residual se descompone en oxígeno y agua instantáneamente.
- 4.- El alto contenido de reactivo residual ($H_2 O_2$) en la tercera etapa indica que se dosificó más reactivo que el necesario para obtener la blancura anteriormente descrita.
- 5.- A pesar de las ventajas que ofrecen estos agentes - (dióxido y peróxido) también presentan desventajas una de ellas es el elevado precio de estos reactivos.

En el caso del Dióxido de Cloro, uno de los reactivos para su generación es el clorato de sodio ($NaClO_3$), no se produce en México. En el caso del Peróxido de hidrógeno ya

se produce en México, por lo que se hace más viable su uso.

6.- También se observa la ventaja del uso del diseño de experimentos en este tipo de investigaciones.

GLOSARIO

CELULOSA.- Se basa en una hidrólisis de las hemicelulosas por medio de ácido sulfúrico al 1.3% hirviendo. De ésta manera el alfa - celulosa resistente al ácido es separada de las hemicelulosas que son solubilizadas por el ácido. Reportando el contenido de alfa - celulosa como el peso remanente en relación a los gramos base seca (holocelulosa).

BLANCURA.- Es el valor de la reflectancia de una muestra dada, expresada como porcentaje. Se obtiene por comparación de la cantidad de luz reflejada por la muestra problema y la reflejada por un estándar, usualmente óxido de magnesio.

CENIZAS.- Es una determinación química que reporta el contenido de sólidos inorgánicos presentes en la muestra.

CONSISTENCIA.- Es el porcentaje de pulpa contenida en una suspensión pulpa - agua.

CONTRIBUCIONES.- Son las cantidades que expresan la contribución de cada factor o variable de proceso a la respuesta.

DELIGNIFICACION.- Es el proceso de remover la lignina de la madera u otro material celulósico por medio de productos químicos, dejando un residuo de celulosa, hemicelulosa y otros materiales hidrocarbonados.

GRANAJE O PESO BASE.- Es el peso en gramos de un metro cuadrado de papel.

HEMICELULOSA.- Es la parte que después de retirar la lignina se disuelve fácilmente en solución de sosa cáustica.

HOLOCELULOSA.- Parte insoluble que queda de la madera después de haber retirado toda la lignina, lo cual se logra tratando la madera con cloro y luego con una solución alcohólica de etanol amina.

La holocelulosa está formada a su vez por celulosa y hemicelulosa.

LIGNINA.- Sustancia incrustante que acompaña a la celulosa en las paredes celulares de los tejidos llamados lignificados, por contener dicha materia así, forma hasta el 25% de la madera seca. Es sustancia grandimolecular de carácter hidroaromático, con grupos hidroxilos metilados en un 15% a 20%.

PENTOSANAS.- Pertenecientes a las hemicelulosas, las cuales son constituyentes importantes de la pared celular de las fibras ayudándolas a cementarse entre sí.

PROCESO A LA SOSA.- Es el conjunto de pasos necesarios para llevar a cabo la obtención de pulpa química utilizando como reactivo de cocimiento hidróxido de sodio (NaOH).

PULPA MORENA.- Pulpa obtenida en la etapa de digestión.

PULPAS QUIMICAS.- Son aquellas que se obtienen por medio de la reacción de ingredientes químicos sobre los incrustantes de la madera, generalmente bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.

REACTIVOS RESIDUALES.- Son los reactivos que no reaccionaron y se encuentran presentes al final de cada una de las etapas en la fabricación del papel.

RENDIMIENTO.- Es el porcentaje que se obtiene relacionando la materia prima respecto a la pulpa obtenida (base seca).

RESISTENCIA A LA EXPLOSION.- Prueba determinada a papel y es la presión que se necesita para romper el papel al ser deformado por una esfera de 1.2 pulgada de diámetro aproximadamente, bajo un aumento controlado de dicha presión.

En los aparatos que miden la resistencia a la explosión, (Mullen Tester), la presión se aplica al papel aumentando paulatinamente por bombeo de glicerina bajo un diafragma de hule, estando la muestra sujeta entre dos anillos en el centro de los que el diafragma fuerza al papel a subir hasta que se revienta, y esta presión máxima que resistió el papel antes de romperse, se registra en un manómetro y se reporta en Kg/cm².

RESISTENCIA AL DOBLES.- Mide la cantidad de dobleces que resistirá un papel antes de romperse.

RESISTENCIA AL RASGADO.- Es la energía necesaria para rasgar una muestra de papel, en la que se ha iniciado el corte; se expresa en gramos necesarios para rasgar una hoja.

RESISTENCIA A LA TENSION.- Es la medida de la resistencia del papel a la tensión directa, se define como la fuerza necesaria para romper una tira de papel de 15 mm. de ancho; se expresa generalmente en Kg por 15 mm. de ancho.

SECUENCIA DE BLANQUEO.- Es el conjunto de pasos que es necesario aplicar para satisfacer los requerimientos de blanqueo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Curso sobre Fabricación de Celulosa y Papel.
01 al 25 de marzo, ATCP., 1965
- 2.- Comisión Nacional de la Industria Azucarera Unión Nacional de Productores de Azúcar - Estadísticas Azucareras, 1982
- 3.- Manual para Ingenios Azucareros
Hugot, E., 5ta. Impresión, 1980
- 4.- Memoria de la Cámara Nacional de las Industrias de la Celulosa y del Papel, 1983
- 5.- Planeación y Análisis de Experimentos Industriales
Fabila Carrera Gilberto
1ra. Impresión, 1980
- 6.- Blanqueo de Pulpas a partir de la Madera con Peróxido de Hidrógeno.
Strunk, Williams
ATCP, Mayo - Junio, 1979
- 7.- Procedimiento para la Preparación de Soluciones de Blanqueo de Peróxido de Hidrógeno.
Strunk Williams
ATCP, Noviembre - Diciembre, 1979
- 8.- Posibilidades del Empleo del Peróxido de Hidrógeno en una Planta de Celulosa Kraft.
Guevara Vera Mario, Arredondo Gómez Juan F.
ATCP, Septiembre - Octubre, 1980

- 9.- Celulosa de Bagazo de Caña
Marin Samuel E.,
Enero 1972
- 10.- Diseños Experimentales
Cochran William G., Cox Gertudre M.
5ta. Impresión, 1978
- 11.- Algebra de Matrices
Hohn Franz E.
3ra. Impresión, 1978
- 12.- Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel
Tomo I y II
Libby C. Earl
8va. Impresión, 1980
- 13.- Tesis - Comparación de Secuencias para Blanqueo de
Pulpas Celulósicas.
López Villa Armando 1981, U.A.M.
- 14.- Determinación de Cloro en Licores Residuales de Blanqueo
Técnica (CTP). Centro Técnico de Papel de Grenoble
Francia.
- 15.- Blanqueo de Pulpa de Bagazo de Caña con Oxígeno
Flores Flores Víctor
ATCP, Julio - Agosto, 1974
- 16.- Blanqueo de Celulosa de Bagazo de Caña por medio de
la Secuencia CEP.
Tzitzihua Cuixi Martín,
Orizaba, Ver. 1982

- 17.- Situación Actual y Perspectivas en Procesamiento de Subproductos de Caña de Azúcar.
Convención de Técnicas Azucareros de México,
Agosto 1977.
- 18.- Non- Wood Plant Fiber Pulping
Progres Reports on Kenaf Pulping, C. A.
Report. No. 52
Tappi - 1973
- 19.- Pulp Bleaching as of Today
W. H Rapson
Tappi Vol. 62 No. 6 June 1979
- 20.- New Technology in ClO_2 Generation Offers Advantages Over old Systems
R.A.F. Latham
Pulp and Paper, October 1979
- 21.- The use of Hidrogen Chloride To Generate ClO_2
Bradley, R. K. Werezak, G. N.
Abril 1974 Vol. 57 No. 4
- 22.- ERCO Industries Limited
Toronto, Ontario Canada.
Conferencia de Blanqueo, 1979
- 23.- Residual Total Alkali Determination
Chemical Test Procedure V.
FMC de México, S. A.
- 24.- Residual Peroxide Determination
Chemical Test Procedure IV.
FMC de México, S. A.

25.- Pulp and Paper Manufactura

Macdonald Ronald G.,

Franklin John, N.

Volumen I

26.- Raw Materiales for More Paper

FAO