

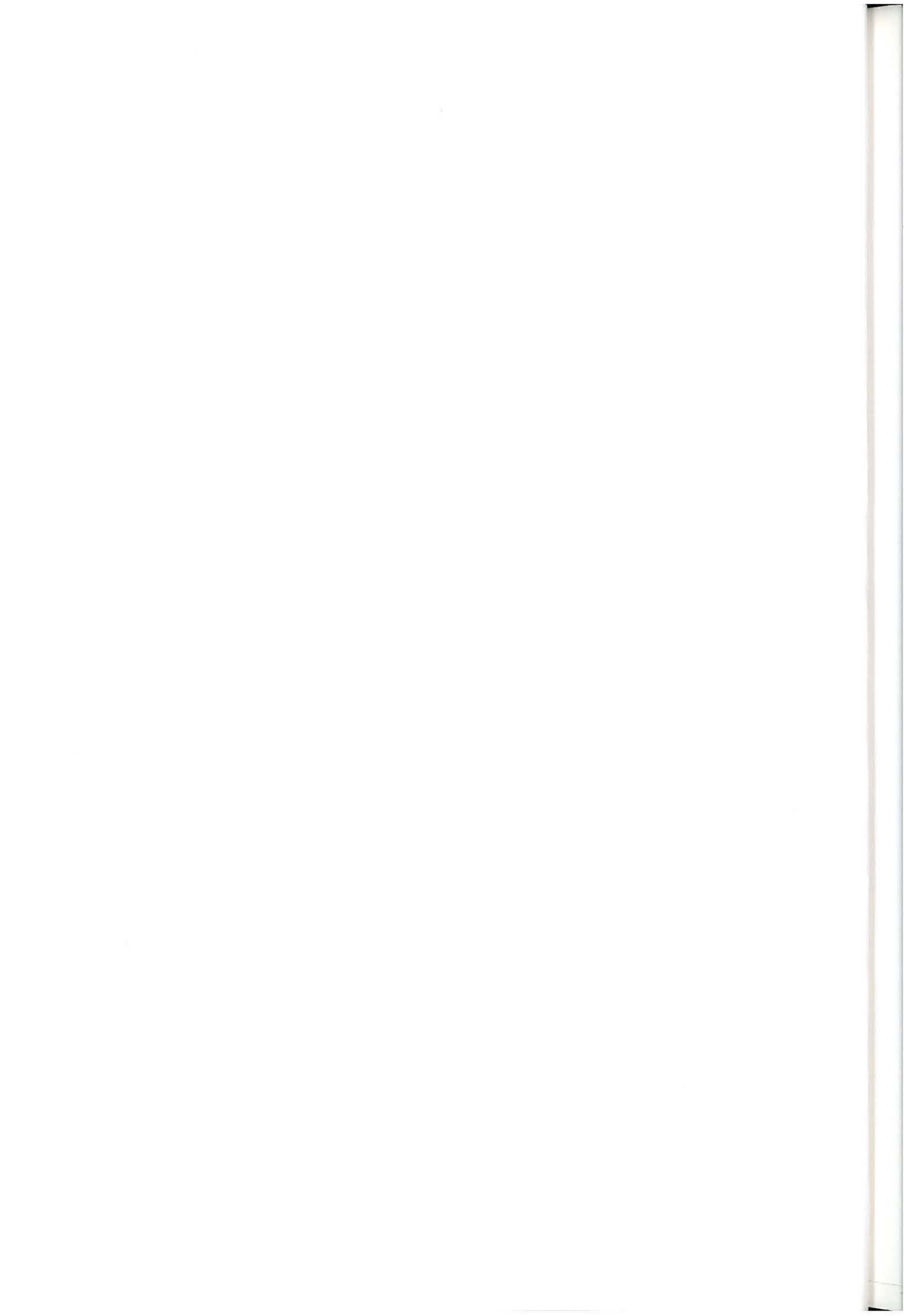


TITULO: " El pulpeo con etanol como alternativa para incrementar la competitividad de fábricas de papel mediante su desarrollo prospectivo integrado a industrias de la caña de azúcar. "

Editor: Dr.Sc. Erenio González Suárez, Coordinador Internacional del Proyecto IV.15 CYTED de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba.

Coeditores: Dra. María Cristina Area, Universidad Nacional de Misiones, Argentina; Dr. Pío Aguirre, INGAR, Argentina; MSc Luz Amparo Lozano Urbina, CICELPA, Universidad Industrial de Santander, Colombia, MSc. Meilyn González Cortés, Universidad Central de Las Villas, Cuba; Dr. Xavier Gavarrell, Universidad Autónoma de Barcelona, España, Dr. José Turrado Saucedo, Universidad de Guadalajara, México y Dr. Alirio Rodríguez, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oporto, Portugal y Dra. Filomena Barreiro, Instituto Politecnico de Braganca, Portugal.

Santa Clara, Cuba, Diciembre del 2004



## PRÓLOGO

Avanzada la década de los años 60 las industrias de procesos vieron nacer el concepto de Polos como modo de concentrar actividades de fabricación de distintos productos en una misma localización aprovechando economías de escala fundamentalmente en cuanto a servicios. A ello se agregaba la ventaja de establecer una cadena insumo-producto sin necesidad de transporte de insumos entre distintas localizaciones.

En forma contemporánea con ello surgió a nivel académico la concepción de lo que se dio en denominar Síntesis de Procesos caracterizada por criterios de optimización en diseño y consumos específicos de materias primas y servicios para distintas producciones vinculadas químicamente entre sí.

Diversos son los casos a los que se puede recurrir en la práctica industrial como ejemplo de lo que estamos citando. Entre ellos, la biomasa como insumo ocupa un lugar de preponderancia en nuestra región. La temática abordada en esta publicación es un magnífico ejemplo de lo que mencionamos. El tratamiento dado en la misma aún la ortodoxia del desarrollo analítico con la importancia práctica, para nuestras sociedades, de los procesos y productos involucrados. Ello se refuerza por el hecho de que se han tratado casos en los que, contrariamente a lo que ha ocurrido con la petroquímica, no se habían registrado avances producto del abordaje moderno de las nuevas metodologías de la Ingeniería Química. Doble mérito pues, en la elección del tema y en su tratamiento. Máxime cuando, además, se trata de producciones autóctonas fuertemente vinculadas con el bienestar de nuestras sociedades.

Vayan pues nuestra felicitaciones al Dr. Erenio González Suárez por su manífica labor el frente de un caracterizado equipo de profesionales y por la concreción de dicha labor con la presentación de esta publicación que marca un hito importante en la literatura sobre el tema. Así pues, continúa el CYTED brindando su aporte con realizaciones de impacto socio económico en nuestras sociedades.

Roberto E. Cunningham  
Coordinador Internacional  
Subprograma IV

Edita:  
Programa CYTED  
Secretaría General  
C) Amanuel 4  
28015 Madrid, España  
Telf: 34 91 531 63 87  
Fax: 34 91 522 78 45  
E-mail: sgral@cyted.esic.es  
Internet: <http://www.cyted.org>

**El libro es el resultado de la colaboración internacional a través del Proyecto IV.15 del CYTED de los siguientes grupos de investigación y autores:**

**Universidad Nacional de Misiones, Argentina.**

Dra. María Cristina Area.  
MSc Fernando F. Felissia.  
MSc Susana E. Aguilar.  
Tec. Qco. Carlos E. Núñez.  
Dra. Graciela B. Gavazzo.

**INGAR-CONICET, Argentina.**

Dr. Pío Aguirre .  
Dra. Gabriela Corsano.  
Dr. Oscar Iribarnen  
Dr. Roberto Matos

**Universidad Industrial de Santander, Colombia.**

MSc Luz Amparo Lozano Urbina  
Dr. Leonardo Acevedo Duarte  
Dr. Viatchelav Kafarov

**Empresa Papelera Damují, Cuba.**

Ing. Manuel Fernández Rodríguez  
Ing. Ricardo Alonso González  
Ing. Rosaura Usagaua Ramos

**Centro de Análisis de Procesos Universidad Central de Las Villas,  
Cuba.**

Dr.Sc. Erenio González Suárez, coordinador del Proyecto IV.15 (UCLV, Cuba)  
MSc. Meilyn González Cortés  
Lic. Leyanis Mesa Garriga  
Msc. Yenlys Catá Salgado

MSc. Martha Nápoles García  
Dra. Gretell Villanueva Ramos  
Dra. Mayra Morales Pérez  
Dr. Agustín García Rodríguez  
MSc. Serafín Machado Benavidez  
Dr. Luis M. Peralta Suárez  
Dra. Elena Rosa Dominguez

**Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas, Cuba**

Dr. Alejandro Duffus Scott  
Ing. Alejandro Duffus Miranda  
Ing. Alexis Masa Sánchez  
Ing. Enrique Velazquez Pérez  
Dr. Rafael Fernández Fuente  
MSc. Félix Ramos Morales

**Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Barcelona. España**

Dr. Xavier Gabarrell Durany  
Dra. Glòria Caminal  
Dra. Teresa Vicent  
Dra. Montserrat Sarrà  
Ll. Ernest Marco

**Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, México**

Dr. José Turrado Saucedo  
Dr. Rubén Sanjuán Dueñas  
MSc. Alma Rosa Saucedo  
Ing. Santiago Salvador Pérez

**Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oporto, Portugal.**

Dr. Alírio Rodrigues.

**Instituto Politécnico de Bragança. Laboratorio de Procesos de Separación y Reacción. Portugal.**

Dra. Filomena Barreiro  
Ing. Carolina Cateto

## **Resumen:**

La industria de la pulpa y el papel para ondular en el contexto internacional y nacional presenta debilidades tecnológicas en su proceso que afectan negativamente al medio ambiente, esto unido a las fuertes regulaciones ambientales que se han impuesto a las industrias de procesos químicos obligan a los productores a buscar soluciones para hacer sus procesos ambientalmente más eficientes. El proyecto está dirigido a lograr una tecnología ambientalmente compatible y económicamente competitiva de producción de papeles para ondular, para ello se parte de los beneficios que la integración material y energética de los productos derivados de la caña de azúcar puede lograr.

En el trabajo se elabora una estrategia de análisis tecnológico, estudiando la introducción del pulpeo hidroalcohólico del bagazo de caña de azúcar, así como de integración material y energética, que desplaza el tratamiento de los residuales, que generalmente se hace en las industrias al final, hacia el interior del proceso, permitiendo prevenir su generación, con esto se logra una tecnología más limpia.

Se incluye como parte del análisis del proceso, los estudios de posibilidades de mezclas óptimas, cambios tecnológicos, posibilidades de producir etanol en una instalación productora de azúcar aledaña a una fábrica de papel, así las alternativas de integración material y energética de las instalaciones industriales involucradas en un esfuerzo por el uso óptimo de la biomasa de la caña de azúcar.

La aplicación de la estrategia desarrollada en la fábrica de papel participante en el Proyecto, permitió proponer soluciones tales como: cambios tecnológicos para el empleo de etanol, reduciendo el consumo de hidróxido de sodio en la etapa de cocción del bagazo lo que ofrece la posibilidad de obtener productos de mayor valor agregado a partir del tratamiento del mismo, incluyendo el estudio cinético para las nuevas condiciones; se proponen soluciones para el cierre de los circuitos de agua del proceso obteniendo una considerable reducción del consumo de agua y vertido de residuos acuosos al medio y se proponen soluciones para el mejor uso de la energía térmica en el proceso logrando un proceso más eficiente energéticamente.

Para evaluar el impacto de la pulpa obtenida por la nueva tecnología de pulpeo y el resto de las modificaciones de reuso de agua y energía en el proceso de obtención final del papel, se modela la etapa de cocción y el resto de las áreas del proceso, desarrollando un modelo global del mismo que incluye los modelos para los indicadores económicos.

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>CAPÍTULO 1. ANÁLISIS DE LA LITERATURA</b> .....	12
1.1 Problemática ambiental de la Industria de la pulpa y el papel.....	12
1.2 Integración de masa y energía en la Industria de Procesos Químicos .....	13
1.2.1 Integración de masa en fábricas de papel.....	16
1.2.2 Integración de energía en fábricas de papel.....	18
1.3 La Integración de Procesos en la prevención de la generación de un efluente contaminante .....	22
1.3.1 Generalidades del pulpeo con etanol.....	23
1.3.2 Cinética del proceso de deslignificación en el pulpeo con etanol .....	27
1.3.3 Características de los licores residuales, alternativas de tratamiento y subproductos .....	29
1.3.4 Características de las pulpas para cartón corrugado y de las pulpas de bagazo.....	33
1.4 Influencia del mezclado de las pulpas en las propiedades del papel.....	34
1.5 Estrategia de estudio para la aplicación de de una tecnología limpia en la producción de papel para ondular .....	35
<b>CAPÍTULO 2. PULPEO DE BAGAZO CON ETANOL EN LA TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN DE PAPEL PARA ONDULAR</b> .....	39
2.1 Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con bajo porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 11%).....	39
2.1.1 Influencia de la composición del licor y del grado de refinado sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular.....	41
2.1.2 Influencia de la composición del licor de cocción sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular y en indicadores de la deslignificación .....	43
2.1.3 Impacto sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular y en indicadores de la deslignificación cuando se emplea vapor directo en la cocción.....	46
2.1.4 Empleo de antraquinona como catalizador .....	49
2.1.5 Impacto de la minimización de hidróxido de sodio.....	50
2.1.6 Estudio cinético de la deslignificación.....	52
2.1.7 Aproximación a la expresión de la velocidad de reacción .....	58
2.1.8 Estimación de la difusividad de la lignina en los dos sistemas estudiados .....	61
2.2 Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con alto porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 50%).....	64
2.2.1 Impacto sobre el rendimiento y el CMT (bagazo cubano).....	64
2.2.2 Cinética del pulpeo hidroalcohólico a bajas temperaturas (bagazos argentino y colombiano).....	65
2.2.3 Selectividad del proceso de pulpeo hidroalcohólico de alto rendimiento y reactividad de ligninas (altas temperaturas) .....	77
2.3 Estudio de mezcla de pulpa con alto porcentaje de etanol y pulpa de papel de recorte .....	82
2.4 Formulación óptima de mezcla de pulpa hidroalcohólica con bajo porcentaje de etanol y pulpa de recorte .....	86
2.5 Alternativas para el tratamiento de los licores residuales del pulpeo con etanol .....	93
2.5.1 Caracterización de los residuales de pulpeo de bagazo semiquímico estudiados con bajo porcentaje de etanol .....	93
2.5.2 Separación de la lignina del licor de cocción de pulpeo de bagazo con alto porcentaje de alcohol .....	96
2.5.3 Síntesis de poliuretanos derivados de la lignina.....	96
2.5.4 Tratamiento de los licores negros con Phanerochaete chrysosporium y con Trametes versicolor .....	109
2.6 Modelación de la etapa de cocción de bagazo con etanol en un digestor continuo Pandia.....	116
<b>CAPÍTULO 3. FACTIBILIDAD TÉCNICO – ECONÓMICA DE IMPLEMENTAR EL PULPEO DE BAGAZO CON ETANOL EN LA INDUSTRIA. CASO PAPELERA DAMUJÍ</b> .....	122
3.1 Problemática tecnológica y ambiental del proceso de producción en la papelera Damují .....	126
3.1.1 Estado actual del cierre de circuitos de agua de la papelera Damují.....	129
3.1.2 Estado actual de la situación del uso de la energía en la papelera Damují .....	130
3.2 Simulación de la deslignificación del bagazo con etanol en el digestor continuo de la fábrica Damují.....	131
3.3 Análisis de integridad estructural del digestor de la planta papelera de Damují.....	132
3.4 Modificaciones tecnológicas para la implementación del pulpeo con etanol en las condiciones de Damují .....	136
3.5 Estrategia para el reciclado de agua en el proceso de producción de cartoncillo para ondular.....	140

3.6 Estrategia para la integración energética en el proceso de producción de cartoncillo para ondular .....	147
3.7 Modelación matemática del proceso de producción de cartoncillo para ondular .....	153
3.9 Evaluación económica de las soluciones propuestas .....	162
<b>CAPÍTULO 4. ALTERNATIVAS DE INTEGRACIÓN MATERIAL Y ENERGÉTICA DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE AZÚCAR-PAPEL-ETANOL-TORULA .....</b>	<b>164</b>
4.1 Análisis de las alternativas de integración material y energética de los procesos de producción azúcar-papel-etanol-torula .....	164
4.2 Características y diseño de la fábrica de producción de alcohol .....	165
4.3 Características y diseño de la fábrica de producción de torula .....	166
4.4 Evaluación económica de las modificaciones propuestas .....	167
4.5 Integración de varias plantas en un sitio total para obtener ahorros energéticos .....	169
4.6 Análisis de la posibilidad de integración en un complejo de fábrica de azúcar – destilería - papel – torula .....	170
4.7.1 Análisis energético en la empresa azucarera Guillermo Moncada .....	175
4.7.2 Análisis de la factibilidad de aplicación de un estudio de Integración de Procesos en la fábrica de azúcar Guillermo Moncada .....	175
4.7.3 Aplicación del análisis Pinch a la empresa azucarera .....	176
4.8 Alternativa aplicada a la fábrica de azúcar Guillermo Moncada .....	182
4.9 Minimización de los residuales en la fábrica de azúcar .....	185
4.10 Resultados de la estrategia gráfica .....	188
4.11 Integración en un sitio total .....	189
<b>CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL IMPACTO EN LOS ESTUDIOS PREVIOS INVERSIONISTAS DE LA INCERTIDUMBRE EN LOS BALANCES DE MASA Y ENERGÍA DE LAS FÁBRICAS DE AZÚCAR .....</b>	<b>192</b>
5.1 Metodología .....	193
5.2 Análisis de sensibilidad variable a variable .....	195
5.3 Análisis de sensibilidad utilizando diseños $2^k$ sin replica .....	195
5.4 Determinación de la Incertidumbre en las variables medidas en los centrales azucareros .....	196
5.5 Aplicación del diseño robusto de parámetros de Taguchi en el proceso inversionista .....	197
5.6 Aplicación de la metodología en el Complejo “Perucho Figueredo, alcohol, centro porcino y torula .....	199
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>206</b>
RELACION DE ARTÍCULOS PUBLICADOS Y PRESENTACIONES EN EVENTOS CIENTÍFICOS VINCULADOS AL PROYECTO CYTED IV.15 .....	238
JORNADAS Y TALLERES CYTED EN LAS CUALES EL PROYECTO HA PARTICIPADO EN SU COORDINACIÓN. ....	242

## Introducción

La caña de azúcar es una planta capaz de sintetizar carbohidratos solubles y materiales fibrosos a un ritmo muy superior al de otros cultivos, ello le abre un espectro prácticamente infinito de aprovechamiento para la fabricación de productos. Entre estos productos, el azúcar ocupa un lugar primordial. Sin embargo, debido a que viene enfrentando una situación crítica como producto de comercialización internacional; ha sido un interés de los productores de caña de azúcar el desarrollo de una estrategia que ha incluido como una acción fundamental: la diversificación de la industria, mediante el uso integral de la caña de azúcar como materia prima para derivados y subproductos. Esta acción se basa en las posibilidades de la biomasa como fuente renovable de productos químicos y energía y será económicamente factible sólo mediante una sólida integración, donde los residuos agrícolas e industriales puedan jugar un papel importante en la competitividad de la industria de la caña de azúcar.

En los últimos años han aparecido en el plano científico varios reportes de resultados investigativos que tienen como factor común el enfoque globalizador e integrador en los estudios de instalaciones industriales; los que incluyendo los estudios de incertidumbre, brindan en la industria de la caña de azúcar un planteamiento metodológico para el análisis de su desarrollo prospectivo tecnológico.

En los últimos años, en la búsqueda de nuevas alternativas para los procesos de obtención de pulpa celulósica, se han desarrollado procesos de menor costo de producción, mayor rendimiento, con igual calidad o superior de pulpa, menor polución y menor capital inicial de inversión. Los procesos de pulpeo con solventes orgánicos, han sido intensamente estudiados debido a: facilidad de recuperación del solvente; menor contaminación, posibilidades de recuperación de subproductos, y rendimiento superior al pulpeo kraft.

Dentro de la producción de derivados de la caña de azúcar, una de las mayores experiencias de Latinoamérica es la producción de bioetanol. Por ello motiva especial atención el reporte en la literatura internacional de varios resultados obtenidos en pulpas de papel empleando etanol dentro del marco de los procesos de pulpeo organosolv. La obtención de celulosa con alcohol es pues una idea de vieja data, que con un análisis económico actual, se puede establecer como una probabilidad que se irá convirtiendo en

una realidad en el futuro. Los resultados del proceso etanol-agua indicaron un rendimiento ligeramente superior al del kraft, pulpas con buena calidad de resistencia, drenaje, y absorbencia.

En América, el empleo del etanol en el pulpeo cobra más fuerza porque se produce localmente, el proceso es relativamente barato y el área geográfica tiene un potencial como para asegurar el abastecimiento por mucho tiempo y con costos bajos, ya que se puede considerar que donde se genera bagazo de caña puede haber también etanol. Ambas materias primas son básicas para la producción de pulpa mediante procesos con aplicación de alcohol. De aquí la idea de vincular aún más la industria de celulosa con la industria azucarera.

### **Objetivo General**

El proyecto está dirigido a lograr una tecnología ambientalmente compatible y económicamente competitiva de producción de cartones para ondular. Para ello se parte de los beneficios que la integración material y energética de los productos derivados de la caña de azúcar puede lograr. Esto se prevé materializar mediante la introducción del pulpeo organosolv y un riguroso estudio sobre las posibilidades de mezclas óptimas, cambios tecnológicos, integración material y energética y posibilidades de producir etanol en una instalación productora de azúcar en una instalación aledaña a una fábrica de papel.

### **Objetivos específicos**

1. Propiciar un desarrollo competitivo de fábricas de papeles industriales vinculada a una fábrica de azúcar mediante tecnologías que propicien un desarrollo prospectivo integrado en lo material y energético de ambas industrias, que incluya la reconversión de las instalaciones existentes y el incremento de su diversificación, haciendo hincapié en una disminución de los costos productivos de sus diferentes productos en condiciones energéticamente sustentables y ambientalmente compatibles.
2. Minimizar el impacto negativo ambiental de la producción de papeles industriales mediante el empleo de tecnologías limpias y el aprovechamiento para la obtención de productos Químicos y portadores energéticos de los residuales que se obtengan de las nuevas tecnologías empleadas.
3. Propiciar, mediante métodos científicos de análisis, el desarrollo de esquemas de integración de diferentes procesos industriales, que permitan la disminución de los consumos energéticos totales e incrementar los Kwh entregado a la comunidad por el

Complejo mediante una adecuada integración y racionalización energética en tiempo de zafra y no zafra.

4. Elaborar y evaluar propuestas de inversión que propicien un mayor número de empleos en la localidad y la disponibilidad de nuevos productos de interés del consumo local, nacional e Iberoamericano, sin que esto demande mayor dependencia de insumos fuera de la región de la instalación industrial.

Objetivo 1. El desarrollo prospectivo integrado de fábricas de papeles industriales que emplean bagazo como parte de su materia prima, a fábricas de azúcar de caña tiene como propósito la búsqueda de soluciones en los balances materiales y energéticos que propicien minimizar los consumos totales de portadores energéticos y a su vez la disminución del impacto ambiental negativo producido por la producción de azúcar y otros derivados de la caña de azúcar al emplear los residuales y corrientes intermedias como materias primas de uno y otro proceso.

Objetivo 2. El empleo de tecnologías en la fabricación de papel que propicien la obtención de residuales de más alternativas como materias primas para productos de mayor valor agregado busca por un lado, disminuir la contaminación y por otro incrementar los valores y mercados al emplear la caña de azúcar como fuente renovable, lo que debe ser la estrategia del futuro para el desarrollo de este importante sector industrial.

Objetivo 3. Para lograr un desarrollo científicamente fundamentado de la diversificación de la industria de la caña de azúcar a través de un producto específico, se requieren métodos modernos de análisis con un enfoque multilateral que pueda tener en cuenta los consumos energía eléctrica y las posibilidades de la cogeneración como vía para incrementar la competitividad e impacto económico y social de la industria de la caña de azúcar.

Objetivo 4. En las actuales condiciones es de interés que se desarrollen nuevas producciones en instalaciones integradas que dependan cada vez menos de recursos externos; por ello la posibilidad de lograr, en determinadas instalaciones de la industria azucarera niveles de generación de electricidad, vapor y materias primas que satisfagan las necesidades para producir mercancías de interés local, nacional o Iberoamericano, tiene una relevancia económica estratégica para el desarrollo, esto es particularmente cierto en los países menos desarrollados.

## **Beneficios del Proyecto**

Este proyecto pretende desarrollar una tecnología de producción de papeles industriales empleando materias primas renovables y con ello contribuir a la optimización de la industria de la caña de azúcar, diversificándola y haciéndola energéticamente sustentable y ambientalmente compatible.

Con la realización del proyecto se tendría una contribución de los grupos participantes a mitigar el problema de la contaminación ambiental en las industria productoras de papel, sin necesidad de emplear grandes inversiones en los sistemas de tratamiento, con una tecnología que emplea los recursos existentes en la región y que se fundamenta en un producto químico que puede ser obtenido en instalaciones cercanas a la propia industria papelera y mediante una tecnología muy conocida en la región Iberoamericana.

Cuando hablamos de un proceso energéticamente sustentable, estamos teniendo en cuenta que, en la industria de la caña de azúcar, la materia prima está acompañada de componentes vegetales aprovechables como fibra y combustible. El propósito es diseñar la integración de los proceso de modo tal se optimice el aprovechamiento energético y material de las diferentes partes de los proceso (minimizando la generación de entropía) recurriendo a las alternativas tecnológicas que empleen recursos accesibles y renovables como portadores energético y fuente de materias primas.

### **Impacto científico:**

1. Determinación de la cinética y las condiciones óptimas de pulpeo para pulpas del proceso Organosolv empleadas en la producción de papeles industriales.
2. Desarrollo de una metodología de análisis multilateral para el desarrollo científicamente fundamentado de la diversificación de la industria de la caña de azúcar mediante una integración energética y material con la industria del papel.

### **Impacto tecnológico:**

1. Desarrollo y puesta a punto industrialmente de una tecnología para la producción de papeles industriales empleando bagazo de caña procesado mediante pulpeo Organosolv con bioetanol.
2. Desarrollo de esquemas tecnológicos que permitan la producción de papeles industriales empleando bioetanol producido en el propio complejo industrial, con una sustentación energética y de materias primas fundamentada en la integración de la industria de la caña de azúcar.

## **Impacto de transferencia al sector empresarial**

1. Incorporación de nuevos productos y nuevas tecnologías, competitivas, al mercado mundial por parte de los pequeños y medianos productores latinoamericanos.

## Capítulo 1. Análisis de la literatura

### 1.1 Problemática ambiental de la Industria de la pulpa y el papel

Las fábricas de pulpa para papel ondulado carecen en general de un tratamiento efectivo del licor negro, que se justifique desde el punto de vista técnico y económico. Esto se debe a la baja carga de materia orgánica en el licor (elevada relación inorgánicos/orgánicos) y a los bajos precios del producto. Debido a esto, en muchos casos las fábricas de este tipo vierten este efluente al medio sin ningún tratamiento provocando el deterioro del mismo.

Por otro lado, la industria papelera en general se encuentra entre las mayores consumidoras de agua fresca y energía, como resultado de lo cual también está entre las que mayor volumen de residuales acuosos genera, y en la que pueden identificarse numerosas oportunidades de recuperación de recursos acuosos y energéticos.

En lo que se refiere al elevado consumo de agua, una práctica corriente en este tipo de industrias es el cierre de los circuitos de agua, con lo cual se logra disminuir de forma considerable su consumo y el vertido de residuos acuosos al medio. Esta solución tiene el inconveniente de que el reuso de agua provoca la acumulación de contaminantes en el proceso, lo que ha originado problemas operacionales en diferentes fábricas donde se ha implementado (*Wahren, 1985*); (*Isbiter, 1989*).

Debido a esto, en muchos procesos se desaprovechan oportunidades de reutilización de los flujos acuosos, prefiriéndose los tratamientos al final del proceso a través de la recuperación de las fibras presentes en los mismos y la disposición del flujo líquido en lagunas para la degradación de los contaminantes presentes en el mismo. En la industria papelera esto no es efectivo, dado el elevado volumen de agua residual que se genera, haciéndose más evidente en las fábricas de papel para ondular.

Por otro lado, en cuanto al elevado consumo de energía térmica, se ha comprobado que en ocasiones se vierten flujos con una carga térmica que pudiera ser aprovechada en el proceso. El hecho de que estas fábricas fueron diseñadas sin tener en cuenta las herramientas de integración energética, hace que en las mismas puedan detectarse oportunidades para recuperar la energía que se pierde en el proceso (*OIT, 2002*); (*IPST, 2002*); (*Nilsson, 2001*).

Debido a esta situación, la industria de la pulpa y el papel para ondular en el contexto internacional y nacional, ejerce un impacto tecnológico, ambiental y social negativo, lo

que evidencia la necesidad de enfrentar la problemática ambiental en el sentido de prevenir la generación del efluente en vez de tratarlo una vez que ya se ha generado.

## **1.2 Integración de masa y energía en la Industria de Procesos Químicos**

La Integración de Procesos es una tecnología sistemática, basada en un enfoque hacia el desarrollo de procesos que permite al ingeniero ver un gran escenario primero y los detalles después, permitiendo identificar los objetivos globales de eficiencia antes de cualquier actividad de desarrollo, y encontrar la estrategia óptima para llevarlo a cabo. Estos objetivos pueden ser, por ejemplo, minimizar los requerimientos energéticos, minimizar la generación de residuales, maximizar la eficiencia del proceso, optimizar un proceso ó una etapa de éste, etc. Un aspecto interesante es que puede aplicarse durante el diseño de las plantas o en plantas que ya se encuentren funcionando y que no fueron diseñadas teniendo en cuenta los criterios de la integración de procesos.

La integración de procesos se caracteriza por dos elementos: la energía y la masa (*Cripps, 2000*).

La integración de energía caracteriza el flujo global dentro de cualquier proceso, e identifica las políticas óptimas para su distribución y redistribución, tal de obtener la configuración óptima para su consumo mínimo.

La integración de masa es una técnica relativamente nueva que se ha desarrollado mucho en los últimos años. Las investigaciones en este tema han conducido al desarrollo de una herramienta sistemática y potente para el entendimiento total del proceso y sus posibilidades de integración material (*Dunn, 2000*).

La integración de masa facilita un entendimiento global de los flujos de masa dentro del proceso, guía al ingeniero a través de sus complejidades y le permite extender el alcance de cualquier actividad de desarrollo del proceso (*Hamad, 1998*).

La Integración material y energética de Procesos ha sido utilizada fundamentalmente para enfrentar tareas de prevención de la contaminación, para mejorar los procesos desde los puntos de vista ambiental, tecnológico y económico. Como ejemplos de herramientas de integración material de procesos se pueden mencionar:

- Diagrama fuente /sumidero, a través del cual se pueden identificar las posibilidades que existen en el proceso para el reciclado, mezclado o intersección de flujos residuales, con el objetivo de reducir los residuales que se generan en el proceso (*Parthasarathy , 2000*); (*Dunn, 1997*); (*Garrison, 2000*).

- Redes de intercambio de masa, MEN<sup>1</sup>, que permiten identificar en un proceso las posibilidades de intercambio de flujos materiales con el objetivo de recuperar productos químicos de las corrientes y reutilizarlos en el proceso, (*El-Halwagi, 1989*), (*Wilson, 1997*); (*Shelley, 2000*); (*Srinivas, 1996*).
- Síntesis de redes de reacción, RN<sup>2</sup>, para analizar la factibilidad en un proceso de sustituir los productos usados por productos químicos menos agresivos al medio, permite identificar tecnologías más limpias y evaluar la posibilidad de introducir las en un proceso existente (*Tripathi, 1996*); (*El-Halwagi, 1998*)

Por lo general, todas estas estrategias de prevención de la contaminación incluyen segregación, mezcla y reciclaje de flujos, intersección con equipos de separación, cambios en las condiciones de diseño y operación de los equipos, sustitución de materiales, así como cambios en la tecnología. De acuerdo con los cambios que comprendan las mismas, se han clasificado y ordenado jerárquicamente en cuatro categorías (*Noureldin, 1999*):

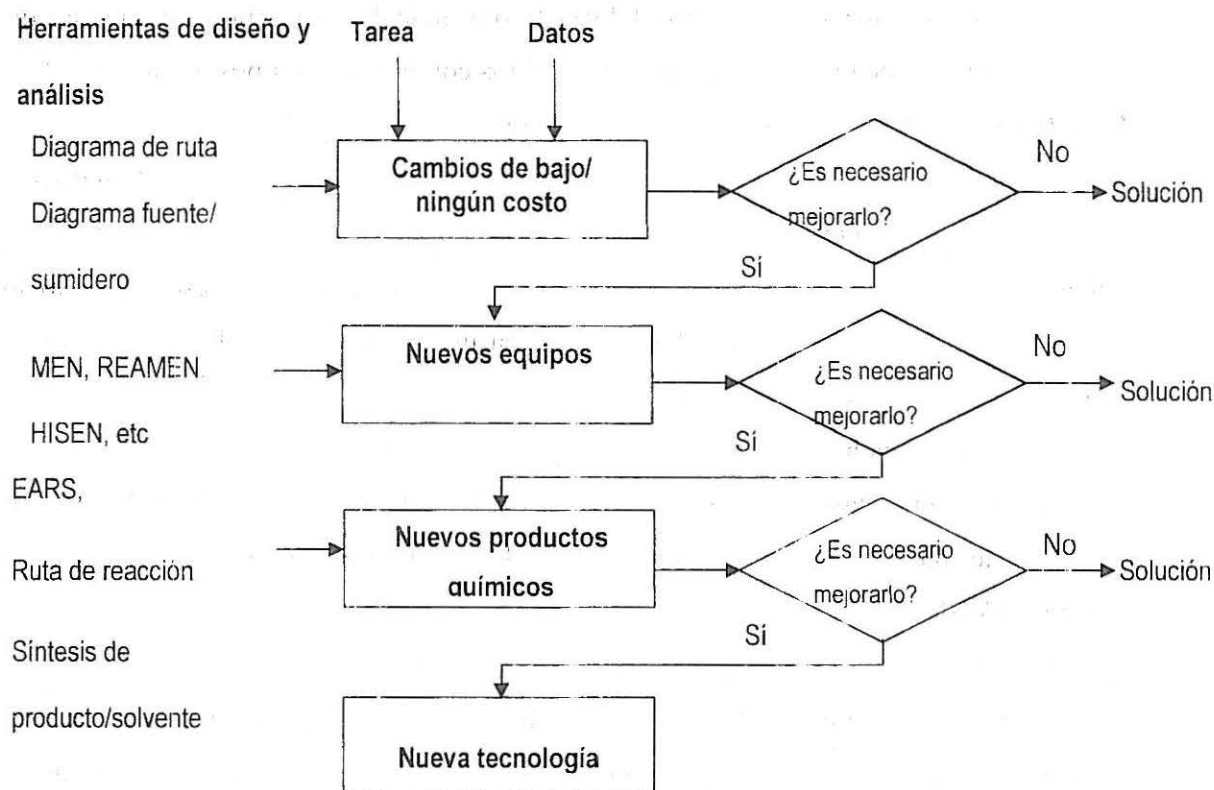
1. Herramientas que implican cambios de bajo/ ningún costo.
2. Herramientas que implican cambios con nuevos equipos.
3. Herramientas que implican cambios con nuevos productos químicos.
4. Herramientas que implican cambios de tecnología.

En la *figura 1.1*, (*Dunn, 2000*), se muestran las herramientas que pueden utilizarse en cada uno de los puntos anteriores. Este esquema constituye el punto de partida a tomar en cuenta para el desarrollo de la metodología de integración de procesos a través de la cual se pueda lograr una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular, ya que en el mismo se resumen las herramientas de integración de procesos que pueden ser empleadas para enfrentar problemáticas ambientales en la industria de procesos químicos.

---

<sup>1</sup> Mass Exchange Network.

<sup>2</sup> Reaction Network.



**Figura 1.1 Herramientas de diseño y análisis para la Integración de Procesos.**

En el establecimiento de la jerarquía expresada anteriormente, se han tenido en cuenta tres factores principales, a saber, el factor económico, el impacto de la herramienta y la aceptabilidad. El aspecto económico puede ser valorado por una variedad de criterios económicos, tales como, costo de capital, período de recuperación de la inversión y valor neto presente. El impacto, es una medida de la efectividad de la solución propuesta en la reducción de las consecuencias ecológicas y de peligrosidad negativas del proceso, tales como reducción en emisiones y efluentes de la planta. La aceptabilidad es una medida de la probabilidad que tiene una estrategia propuesta a ser aceptada e implementada por la planta. (Noureldin, 2000).

De acuerdo a lo que se ha explicado, puede observarse en la figura anterior, que las estrategias y los cambios que estas provocan en el proceso aparecen en orden ascendente en relación al costo y al impacto y en orden descendente de acuerdo a la aceptabilidad. (Garrison, 1997); (Bédard, 2000). Lo que significa que las herramientas que implican cambios con nuevos productos químicos y cambios de tecnología, puntos 3 y 4, son más costosas y por ende menos aceptadas para su implementación, pero a la

vez de un mayor impacto en el logro del objetivo principal de su aplicación, que las que implican cambios de bajo/ ningún costo y cambios con nuevos equipos, puntos 1 y 2.

### **1.2.1 Integración de masa en fábricas de papel**

En las fábricas de papel, la integración de masa se refiere principalmente al análisis de la potencialidad de reuso del agua de proceso. Con ello se logran dos elementos en la integración material del proceso, el primero, se recicla agua al proceso cerrando los circuitos de agua, y el segundo se logra recuperar una parte considerable de la fibra que contienen los flujos que se reciclan.

El reciclado de agua ha incrementado su importancia desde 1990, en que se trató el tema completo de agua, lavado y reciclado (Tappi, 1990), planteando que la reducción del consumo de agua incrementa el rendimiento de la pulpa a más de 0,5% debido a la recuperación de fibra.

El uso de menor cantidad de agua reduce los costos de tratamiento total, la pérdida de fibra, la demanda química y biológica de oxígeno, el color al efluente, y concentra al contaminante en el agua residual, haciendo más fácil su tratamiento, reduciendo los costos de tratamiento de los residuales (*Histed, 1990*).

Puede resumirse que los principales factores que han favorecido la economía en el uso del agua han sido:

1. Reducción de pérdidas de fibra.
2. Reducción de costos por compra o procesamiento de agua fresca.
3. Reducción de costos por calentamiento de flujos de proceso.

Isbiter describe en detalle la utilización de flujos reciclados del proceso en la sección de lavado de la pulpa para eliminar la necesidad de tratamiento externo del efluente. La entrada de agua a las diferentes partes del proceso son llevadas al mínimo para permitir el completo reciclado de las aguas residuales. (*Isbiter, 1989*).

Entre los inconvenientes principales que provoca el cierre de los circuitos de agua pueden mencionarse algunos que han sido referidos en varias publicaciones:

- Incremento de la corrosión debido a la acumulación de sales disueltas en las aguas que se reciclan. Los efectos de la corrosión provocan un aumento en los costos de mantenimiento y disminución de la producción a causa de las paradas que son necesarias realizar. Collins, J.W, reporta en su trabajo que manteniendo un pH sobre 6,5, la corrosión puede ser satisfactoriamente controlada, (*Collins, 1988*).

- Crecimiento de las colonias bacterianas (lodos).

- Aumento del contenido de cenizas y pequeños contaminantes que reducen las características mecánicas del papel y producen erosión en las telas formadoras, prensas y sequerías, lo que en ocasiones se traduce en pérdidas de producción.
- Incremento de la cantidad de espuma, perjudicando la formación y generando pulsaciones incontrolables en la cabeza de la máquina de los circuitos.
- Aumento de la temperatura del agua de proceso, favoreciendo la corrosión.
- Aumento de la dureza de las aguas, generando problemas de obstrucción.
- Variación del pH óptimo de fabricación de papel.
- Concentración excesiva de productos químicos en las aguas de proceso que pueden alterar la calidad del papel y generar problemas en el encolado.
- Ensuciamiento progresivo del agua de proceso, lo cual se traduce en papeles menos limpios, sobre todo en los productos blancos

Entre los potenciales problemas de un circuito cerrado de agua, están los provocados por la energía térmica. Estos ocasionan dificultades debido a la alta humedad en la sala de máquina, problemas de encolado y disminución de la capacidad de las bombas de vacío. Estos problemas no se han podido clasificar según su frecuencia y el nivel de dificultad que producen. Sin embargo, la obstrucción, los lodos, la corrosión y los problemas de encolado parecen ser los más frecuentes (*Fernández, 1982*).

La obstrucción de tuberías y duchas puede evitarse separando las cargas y fibras del agua reciclada. El uso de telas y fieltros sintéticos ha permitido una mayor limpieza en los circuitos de agua de la parte húmeda de la sección de prensas, con lo cual ha disminuido la obstrucción de dichos sectores.

Otra de las dificultades encontradas en los sistemas cerrados es el aumento de la concentración de hidratos de carbono y otras sustancias disueltas, causantes de depósitos biológicos que son fuente de manchas y olores, (*Collins 1988*).

Una solución a estos problemas es la concentración de la contaminación orgánica presente en los circuitos, adaptando el tratamiento ordinario de efluentes de las fábricas de papel, eliminando solo una parte de la carga orgánica de las aguas blancas a un dado nivel de contaminación (*Nivelon, 1998*).

Las bombas de vacío pueden manipularse para disminuir el consumo de agua en fábricas de papel (*Springer, 1993*). En el trabajo se discuten alternativas para la minimización de la descarga de agua de sello de las bombas de vacío, las cuales constituyen una de las mayores fuentes de efluentes en la mayoría de las fábricas de papel. La calidad del sello del agua debe ser controlada para alargar el tiempo de vida

de la bomba. Sin embargo, un agua de baja calidad puede usarse con el correspondiente riesgo de ataque corrosivo.

En la tabla siguiente se muestra la calidad del agua usada en algunas fábricas.

**Tabla 1.1 Baja calidad del agua de sello usada en algunas fábricas**

Sólidos totales disueltos	7636 ppm
Sólidos solubles	2114 ppm
Alcalinidad	779 ppm
Cloruros	273 ppm
Sulfato	216 ppm
Calcio	67 ppm
pH	8,1

La cantidad de agua usada para el sello del sistema de vacío es de aproximadamente 3,95 t/t de papel

Ya se ha explicado, que una vez cerrado el sistema de agua en la máquina de papel se incrementa la concentración de sólidos y la temperatura. Las altas temperaturas tienen un efecto negativo en los sistemas de vacío debido a que el aire saturado ocupa un gran volumen, generando una mayor evaporación del agua de sello, lo que resulta en una reducción de la capacidad de vacío del anillo de agua de la bomba.

Allan, (*Allan, 1993*), explica que el agua de sello de las bombas puede ser reciclada a las duchas de limpieza de la tela. En general, estas duchas son grandes consumidoras de agua. La carga térmica acumulada en el agua de las bombas de vacío es favorable en este caso, pero el agua debe ser filtrada para evitar la obstrucción de las boquillas. Por otro lado, la descarga de agua de las bombas de vacío puede ser usada como refrigerante en los condensadores o como agua de lavado. (*Heller, 1989*).

Independientemente de las desventajas, la implementación del cerramiento de circuitos de agua genera beneficios mayores al reutilizar el agua de proceso, fundamentalmente percibidas en la disminución de los costos de tratamiento de aguas residuales, recuperación de fibras, consumo de agua, e impacto ambiental de la fábrica de papel.

### **1.2.2 Integración de energía en fábricas de papel**

En general, la reducción del consumo de agua a través de su reciclo también ahorra energía en la industria de la pulpa y el papel, por lo cual es imprescindible comprender bien la interacción entre estos elementos. Sin embargo, la acción para resolver estos

problemas requiere un análisis global y sistemático del consumo de agua y energía, tal como han sido aplicados por CEDRL<sup>3</sup>.

El objetivo principal de ese proyecto planteaba la reducción del consumo de vapor de la fábrica y la identificación del potencial de disminución del volumen de descarga de efluentes y su calor asociado. El estudio de integración de procesos comenzó con la toma de los datos y la modelación del proceso. Seguidamente se tomaron datos relevantes del análisis del consumo de masa y energía del proceso. En la etapa final se identificaron algunos proyectos a través de la aplicación de metodologías de integración de procesos.

Estos proyectos condujeron a un ahorro de 37 t/h de vapor, una reducción en la descarga de efluentes de 6000 m<sup>3</sup>/d, una reducción en 3<sup>o</sup>C la temperatura de la descarga de los mismos y un ahorro de de US\$ 6.000.000 de los costos anuales.

El procedimiento seguido en esta fábrica consistió en un análisis sistemático y global de los sistemas de energía para identificar las oportunidades de recuperación del calor. Para mejorar la integración del calor se utilizó el análisis Pliegue (*Pinch*). Esto se realizó en paralelo con el análisis de las posibilidades de mejor uso de agua fresca y reciclado de aguas blancas dentro de la fábrica, las cuales tienen un impacto en el balance de energía. En este trabajo se identificaron un total de 19 proyectos potenciales para el ahorro de la energía, (*CANMET Energy, 2002*). Entre los de mayor aceptación por el personal de la fábrica podemos mencionar:

1. Incremento del retorno de condensados a las calderas.
2. Incremento de la recuperación de calor a través de la implementación de intercambiadores de calor.
3. Incremento de la eficiencia de los termocompresores de la máquina de papel.
4. Reemplazo de agua fresca por agua tibia para requerimientos de enfriamiento.
5. Segregación de flujos de efluentes de acuerdo a los niveles de temperatura.
6. Instalación de nuevos intercambiadores de calor para la recuperación del calor.

En otra fábrica de papel de Minnesota, se realizó un estudio integrado de análisis de las posibilidades de reducción del calor y conservación del agua. En este caso se implementaron 4 proyectos y dos modificaciones del proceso para extraer 45.6MMBtu/hr de los efluentes. En los proyectos seleccionados, a través del reciclo de determinados efluentes es posible retener calor en el proceso, reduciendo las

---

<sup>3</sup> CEDRL - CANMET - Energy Diversification Research Laboratory

necesidades de vapor y extrayendo el calor de los efluentes. Esto puede, a su vez, reducir los costos operacionales, (por la reducción del consumo de agua), y ayuda a prevenir el incremento de emisiones al ambiente de compuestos orgánicos volátiles. Nuevamente en este caso el análisis Pinch, combinado con un examen del uso de la energía en la planta de tratamiento de los efluentes, proporciona una amplia comprensión de los consumos de agua y energía en la planta. Los pasos seguidos en este estudio fueron los siguientes:

1. Identificación y cuantificación de los flujos de efluentes y sumideros en términos de flujo y temperatura.
2. Identificación de los contaminantes del proceso, probabilidades de localización topológica del reciclado (para cada fuente y sumidero identificado en el estudio).
3. Identificación de candidatos potenciales para el reciclo de agua.

En esta planta la temperatura fue considerada como el contaminante y el objetivo de la conservación del agua fue extraer el calor de los flujos de efluentes, con lo cual se logra reducir la producción de vapor en el proceso. Del estudio fueron identificados 17 proyectos, actualmente están implementados 6 con los que se ha logrado un ahorro de US\$ 707.000 por año, se estimó una reducción del uso de vapor de 28.100 lb/h y un período de pago de menos de tres años (*OIT, 2002*).

El retorno de los condensados es de suma importancia para el ahorro de energía y la disminución de los costos de la fábrica, (*Jaber, 2001 a y b*), (*Casey, 1960*). Cuanto más condensado se retorna, menos agua de alimentación es necesaria, ahorrando combustible y agua tratada. Los costos de tratamiento y de consumo de productos químicos disminuyen, y al reducir el volumen de condensados, disminuyen los costos de disposición.

Otro ejemplo de estudios de este tipo aplicados en fábricas de papel es el realizado en una fábrica de Georgia, donde se identificaron 31 proyectos de ahorro energético. De estos, siete fueron seleccionados como proyectos a ejecutar en un período corto, resultando en un ahorro anual estimado de US\$ 9.5 millones. (*King, 1998*).

La fábrica en la que se aplicó el estudio tiene una producción de 2.400 t/d de liner, y consta de dos máquinas de papel. Algunos de los proyectos identificados para el ahorro de energía fueron: modificaciones en los sistemas de vapor y condensado en la sección de secado de la máquina de papel, optimización de los efectos térmicos en el agua usada en la máquina de papel, optimización de la operación de la torre de enfriamiento, reducción de la generación de vapor, requerimientos de combustible, y emisiones al aire

como resultado de la reducción en los equipos que consumen vapor, y recicló del agua de sello de las bombas de vacío como fuente de agua limpia y tibia para la alimentación a la máquina de papel a través de las duchas, (*Nilsson, 2001*).

El estudio de las consecuencias de las modificaciones recomendadas para el proceso incluyó: efectos en la calidad del producto, efectos operacionales y en la productividad, costos de mantenimiento y fiabilidad en el funcionamiento de los equipos (*OIT, 2002*).

Los estudios de integración de procesos en fábricas de este tipo han demostrado oportunidades para reducir la demanda de vapor en un rango de 5 -20% en procesos eficientes y reducciones de 10 -40% en procesos menos eficientes. Las modificaciones pueden implementarse en muchos casos con períodos de pago de menos de 30 meses. Las soluciones para la recuperación de calor que se han encontrado con mayor frecuencia en fábricas de pulpa y papel son (*Cripps, 2000*):

- Reconfiguración de las fuentes de recuperación de calor existentes de forma tal que el calor se use a la temperatura más apropiada. Esto permite que exista más calor con posibilidades de ser recuperado, como por ejemplo de flujos de efluentes.
- Mejora de la calidad de los sistemas de agua caliente y tibia para minimizar el uso del vapor para el calentamiento del agua.
- Racionalización de los sistemas de calentamiento de agua de baja temperatura para minimizar necesidades adicionales de vapor para el calentamiento del agua.
- Mejora y racionalización del pre-calentamiento del agua de alimentación a la caldera usando el calor recuperado de otros procesos.
- Identificación de fuentes de calor alternativas para minimizar las necesidades de recuperación de calor de los vapores del secado, con significativos ahorros en plantas nuevas.
- Reducción de la inversión requerida para los sistemas de enfriamiento por la recuperación de calor.
- Recuperación de calor de flujos de efluentes líquidos para alcanzar temperatura de efluentes dentro del rango para el tratamiento biológico y descarga permitida.
- Disminución de la temperatura del calor recuperado para minimizar los costos de capital y de operación de la planta de refrigeración.
- Eliminación de pérdidas de calor de los sistemas de retorno de vapor condensado.

Desde la introducción comercial del Pinch en 1984, éste ha alcanzado un récord de éxitos en el diseño y mejoramiento de procesos químicos entre los que se encuentra la industria de la pulpa y el papel. En la literatura aparecen resultados que lo demuestran,

como la reducción de costos energéticos de 15-40%, capacidad de solucionar puntos críticos de 5 -15%, reducción de costos de capital de 5 -10 % para nuevos diseños, y mejoras en la operabilidad y flexibilidad del proceso.

Koufos D. describe el análisis de Pliegue como una herramienta práctica para el manejo eficiente de la energía en la industria de la pulpa y el papel (*Koufos, 2001*), combinando el análisis de Pliegue térmico y el análisis Pinch para la reducción del consumo de agua. En su trabajo se aprecian buenos resultados en el ahorro de energía.

### **1.3 La Integración de Procesos en la prevención de la generación de un efluente contaminante**

En los epígrafes anteriores se mostraron ejemplos referidos en la literatura donde se analizaba el empleo de las herramientas de integración de procesos en las estrategias de reciclados de corrientes residuales al proceso, con el objetivo de reducir el vertido de flujos líquidos al medio y las pérdidas de energía térmica. Es decir, se han analizado las posibilidades de emplear las herramientas que se refieren en los puntos 1 y 2 de la jerarquía que se estableció en el epígrafe 1.2, pero no puede olvidarse que en el proceso de producción de pulpa y papel para ondular otra de sus deficiencias está dada por la generación de un licor negro de alto poder contaminante en la etapa de cocción del bagazo. Este no constituye un reciclado material potencial, por lo que su solución debe buscarse a través del empleo de otra herramienta.

El licor negro es un residual indeseable que ha sido generado en el proceso de deslignificación del bagazo, por lo que se podría pensar en tratar de encontrar una alternativa ambientalmente aceptable a través de la ruta de reacción. Esta es una herramienta que ayuda a encontrar la solución de eliminar o minimizar el uso de materias primas o de producción de componentes que no sean ambientalmente tolerables.

Una solución a este problema podría ser la sustitución del pulpeo con hidróxido de sodio por el pulpeo con etanol ya que el mismo ofrece numerosas ventajas sobre la cocción con hidróxido de sodio. Entre otras, pueden mencionarse la generación de residuales menos agresivos, la recuperación del etanol del licor generado, la facilidad del tratamiento del licor, la posibilidad de recuperar otros productos del licor de cocción, y la utilización de un insumo menos costoso.

### 1.3.1 Generalidades del pulpeo con etanol

La producción de pulpa celulósica por métodos alcalinos es antigua. Desde la introducción del proceso kraft en 1879, se han realizado muchas mejoras operacionales. Aunque actualmente el pulpeo alcalino kraft es el pulpeo químico dominante, tiene serios inconvenientes, como por ejemplo, limitaciones en rendimiento y un alto costo de inversión.

Actualmente, en virtud de ciertas restricciones ambientales, energéticas y económicas impuestas a las industrias de celulosa, están creciendo los estudios de modificaciones al proceso kraft (*Tubino, 1990*). Se han desarrollado nuevos procesos de menor costo de producción y mayor rendimiento, con igual calidad o superior de pulpa, menor contaminación y menor capital inicial de inversión.

Originalmente los solventes orgánicos fueron usados para separar la madera en sus componentes con el fin de estudiar la lignina y sus carbohidratos. Sobre esa base se han desarrollado procesos de pulpeo con solventes orgánicos (etanol, metanol, butanol, propanol, entre otros), capaces de producir pulpas con propiedades cercanas e incluso superiores a las pulpas kraft. (*Dahlmann 1990*); (*Sundquist, 1992*); (*Lora, 1992*); (*Funaoka, 1989*); (*Gottlieb, 1992*).

A pesar de que los procesos organosolv se encuentran actualmente en desarrollo, sus orígenes datan de 1893, cuando Klason descubrió que el etanol en presencia de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico disolvía gran parte de la lignina de la madera. Posteriormente Kleinert y Tayenthal (1931) descubrieron que es posible pulpar la madera en un sistema binario etanol-agua. Aronovsky y Gortner (1936) ensayaron varios alcoholes y solventes orgánicos para extraer lignina de materiales fibrosos, (*Dahlmann, 1990*).

En los métodos organosolv se prefieren solventes con punto de ebullición más bajo que el del agua, como los alcoholes menores porque pueden recuperarse del licor residual por destilación simple.

Los solventes orgánicos presentan mayor selectividad de deslignificación y por lo tanto, mayores rendimientos en el proceso de pulpeo, pueden usar cualquier materia prima fibrosa (coníferas, latifoliadas y plantas anuales), evitan los compuestos de azufre que se convierten parcialmente en malolientes y tóxicos, se obtienen pulpas con bajo contenido de lignina, blanqueables sin compuestos clorados, se simplifica el proceso de recuperación de reactivos, ya sea para fines energéticos o para la obtención de

subproductos con valor comercial (azúcares hidrolizados y lignina); se reduce el consumo de reactivos, agua y energía; y se disminuyen los costos de inversión y operación, reduciendo la capacidad mínima rentable de una planta (*Gomide, 1980*); (*Green, 1982*); (*Kleinert, 1971, 1974*).

En América el empleo del etanol en el pulpeo cobra más fuerza porque éste se produce localmente. Este proceso es relativamente barato y el área geográfica tiene un potencial bastante grande como para establecer una seguridad de abastecimiento por mucho tiempo y con costos bajos, ya que se puede considerar que donde se genera bagazo de caña puede haber también etanol; materias primas básicas para la producción de pulpa mediante procesos con aplicación de alcohol. (*González, 2003*).

Los procesos organosolv (ASAM, ALCELL, ORGANOCELL), se encuentran hasta el momento en estado de tecnologías emergentes, en plantas experimentales de baja producción (*Area, 1998a*). Existe una fábrica ALCELL de 33 t/día de Repap Entreprises Corp. Inc., que comenzó a funcionar en 1.990; en New Brunswick, Canadá pero interrumpió su funcionamiento años después. También se instaló 1 fábrica Organocell de pulpa blanqueada de 430 t/d desde 1.992 de Bayerische Zellstoff AG, en Kelheim, Alemania, corriendo la misma suerte.

La mayoría de las investigaciones se basan en la obtención de pulpas químicas para la fabricación de papeles blancos. En el caso tratado en el presente informe, por el contrario, se quiere analizar su potencial para la obtención de pulpas semiquímicas y quimimecánicas para la fabricación de papel para ondular, empleando el mínimo porcentaje de sosa con el cual se garanticen variables respuestas de calidad.

#### **A) Pulpeo hidroalcohólico puro (rango químico)**

ALCELL es el nombre comercial (Repap Entreprises Corp. Inc.) de un proceso organosolv en base a etanol y agua. Ha sido desarrollado recientemente a nivel industrial y según ensayos realizados a nivel piloto, las pulpas blanqueadas de latifoliadas presentan una calidad comparable a las pulpas kraft. Sus ventajas residen en sus menores costos de capital, menor escala para una operación económicamente atractiva (requiere menores áreas forestales), un impacto ambiental significativamente menor y la producción de subproductos de potencial interés comercial (*Lora, 1989*). El árbol es tratado como un recurso integral, obteniéndose un rendimiento de utilización del 85%, de los cuales, 50% es pulpa, 18-20% lignina prácticamente pura, libre de

azufre, y 20% otros productos, entre ellos furfural (Cox, 1988). El proceso se inicia con la prevaporización de astillas convencionales de latifoliadas, lo que reduce el tiempo necesario para alcanzar las altas temperaturas que se requieren en el mismo. El digestor (llamado extractor) batch se llena con etanol acuoso proveniente de un acumulador primario, y la temperatura de las astillas se eleva a 200°C en 45 minutos. Luego, este licor es desplazado por otro proveniente del acumulador secundario, y va a recuperación. Finalmente este licor en contacto con las astillas es desplazado al acumulador primario por solvente limpio (50-60% de etanol) de un acumulador terciario. El último solvente es drenado al acumulador secundario para su reutilización en el próximo batch. La pulpa es descargada y los vapores son condensados y destilados enviados al tanque de licor fresco. La pulpa es diluida con agua y enviada a blanqueo. El tiempo total del ciclo es de 6 horas (Branch, 1990).

El proceso hidroalcohólico no se aparta de los tradicionales en cuanto a la imposibilidad de pasar de cierto valor crítico de deslignificación. Luego del 80% de deslignificación, a partir de la tendencia general de los valores se puede inferir que la selectividad disminuye prácticamente a cero, deteniéndose la deslignificación y aumentando considerablemente la pérdida de polisacáridos. Este efecto es más notorio a medida que aumenta la temperatura máxima de cocción (Nuñez, 1990; 1991; 1992).

Sanjuán, (Sanjuán, 1991; 1996) obtuvo pulpas con propiedades ópticas y mecánicas para papel de impresión a partir de bagazo de caña de azúcar mediante un proceso en dos etapas. En la primera, utilizó una mezcla de etanol-agua a 175-185°C, y en la segunda, adicionó únicamente sosa. La aplicación de etanol-agua en la primera etapa es benéfica por efectuar la extracción de compuestos tánicos de la madera. Esto favorece la impregnación y agiliza el proceso de deslignificación que se realizará en la segunda etapa.

La deslignificación empleando etanol puede llevarse a cabo a un pH cerca del neutro, lo que reduce la degradación térmica de la celulosa y las hemicelulosas resultando en un aumento de rendimientos del 4-4,5% con respecto a los obtenidos en el pulpeo kraft. (Muurinen, 2000).

Tjeerdsma (Tjeerdsma 1994), desarrolló modelos de regresión para describir el proceso de pulpeo autocatalizado con etanol como función del tiempo, la temperatura, la concentración de etanol y el hidromódulo. Los modelos estimados pueden usarse para predecir el número de kappa y el rendimiento de la pulpa.

Sansigolo y Curvelo (*Sansigolo, 1994*); (*Sansigolo, 1995*), estudiaron el pulpeo de eucaliptos con etanol para identificar las condiciones óptimas. Sus resultados mostraron que el rendimiento de la pulpa se incrementó al aumentar la temperatura y el tiempo a temperatura máxima. Se ubicó la mejor temperatura máxima en 195°C. El número de kappa disminuyó en el pulpeo a altas temperaturas y largos tiempos. La relación entre rendimiento y tiempo de pulpeo y entre lignina residual y tiempo de pulpeo es lineal respecto a la deslignificación residual, indicando una cinética aproximada de primer orden.

#### **B) Pulpeo hidroalcohólico con aditivos (rango químico)**

Otro aspecto que se ha tratado en el pulpeo con etanol es la adición de otros compuestos para favorecer la deslignificación, (*Sabatier, 1989*). En el trabajo el autor hace un análisis de los posibles químicos a utilizar junto al etanol en la cocción y concluye que una mezcla etanol- soda es la mejor selección.

Valladares expone que se puede producir pulpa en la cocción de bagazo de caña utilizando como licor de cocción una solución acuosa de etanol agua de 40-60% en peso. Estas pulpas tienen alto rendimiento, altos números de kappa y bajas resistencia. La adición de hidróxido de sodio al licor de pulpeo incrementa la selectividad de la deslignificación y resulta en pulpas con buenos rendimientos, bajos números de kappa y propiedades de resistencia aceptables. Adicionando antraquinona como catalizador al sistema etanol-agua-hidróxido de sodio incrementa los rendimientos de la pulpa, disminuye el número de kappa y mejoran las propiedades de resistencia. (*Valladares, 1984*).

Se ha demostrado que la adición simultánea de etanol, sosa y antraquinona en el licor de cocción ofrece ventajas que no son posibles con el uso de cada aditivo por separado. El consumo de álcali durante el pulpeo disminuye cuando se utiliza etanol en una mezcla de sosa -antraquinona. El rendimiento de la pulpa se incrementa de 1- 4% en la madera. La concentración de etanol óptima en la cocción es de 25-30%. (*Janson, 1986*).

La adición de hidróxido de sodio en una de las etapas de pulpeo bagazo de caña con etanol reduce la presión en la digestión y produce pulpas con mejores propiedades mecánicas, (*Sanjuán, 1993*); (*Papatheophanus, 1995*); (*Kulkarni, 1994*); (*El-Sakhawy, 1995*).

### **C) Pulpeo hidroalcohólico con NaOH (rango semiquímico)**

**Marton y Granzow (Marton, 1981; 1982b)** midieron el efecto de varios porcentajes de sosa en una mezcla 1:1 etanol-agua con abeto rojo encontrando que las mejores pulpas se obtuvieron con 15 % de sosa, y que la utilización de etanol reduce el tiempo de digestión, ya que aproximadamente el 60% de lignina fue separada en los primeros 45 minutos. Adicionando etanol al licor de cocción que contiene hidróxido de sodio se mejora la selectividad respecto a la lignina. De la misma forma la presencia de hidróxido de sodio mejora la habilidad de deslignificación del etanol. Las astillas pulpeadas con una mezcla de etanol, agua e hidróxido de sodio, son más fáciles de desfibrar que aquellas pulpeadas sólo con sosa. Los autores dan una explicación sobre el mecanismo de pulpeo. Los solventes orgánicos reducen la tensión superficial del licor de pulpeo a altas temperaturas propiciando la penetración del álcali dentro de las fibras o astillas y la difusión de los productos disueltos desde las fibras hacia el licor. Simultáneamente el licor de cocción que emplea sosa degrada la lignina y también la previene la condensación. Se ha demostrado que al aplicar etanol en el licor de cocción los tiempos de cocción pueden reducirse de forma considerable.

### **D) Pulpeo a la soda con etanol como aditivo**

La ventaja potencial del uso de etanol para obtener pulpa es la de combinarlo con los procesos alcalinos (*Vargas, 1988*). Se ha descubierto que la adición de alcoholes y aminas durante la producción de pulpas alcalinas, incrementa la selectividad de deslignificación de los procesos tradicionales sosa y kraft.

*Sakhawy, 1996*). Otros autores han referido que el efecto de una deslignificación más rápida produce un incremento del rendimiento de la pulpa y disminuye la energía de activación de la deslignificación, (*Yoon, 1997*); (*Yoon, 1998*).

#### **1.3.2 Cinética del proceso de deslignificación en el pulpeo con etanol**

La cinética del proceso de deslignificación que emplea mezclas etanol-agua ha sido estudiada desde hace muchos años, (*Kleinert, 1971*). De forma general se ha planteado que presenta dos etapas, ambas de primer orden. La primera, caracterizada por una deslignificación rápida denominada "bulk", y la segunda, mucho más lenta, denominada deslignificación residual.

La etapa de deslignificación "bulk" en el pulpeo etanol-agua es un fenómeno que involucra la ruptura de la lignina de alto peso molecular y la solubilización de sus productos. En condiciones de madera seca, se reduce la constante de deslignificación

(Kleinert, 1975). El etanol actúa como "scavenger" para los radicales libres formados durante el pulpeo y reduce la extensión de la condensación de la lignina.

De acuerdo a lo planteado por Aziz y Goyal (Aziz y Goyal, 1993), la ruptura de los enlaces alfa-éter constituye la reacción más importante en la ruptura de la molécula de lignina durante el pulpeo con solventes orgánicos.

McDonough, (McDonough, 1993), plantea que la ruptura de los enlaces alfa-éter es la reacción más importante en el proceso de separación de la lignina en el pulpeo organosolv en medio ácido. A pH ácido, la rotura de los enlaces alfa-aril-éter se produce antes que la de los beta-aril-éter. La ruptura de los enlaces beta-éter comienzan a ser importantes al disminuir el pH, y es más importantes en latifoliadas que en coníferas. Esto se debe principalmente a las diferencias de reactividad de los enlaces beta-éter, a la concentración de los enlaces alfa-éter, al contenido de lignina y a la propensión a experimentar reacciones de condensación. En condiciones ácidas también se produce la rotura de algunas uniones lignina-carbohidratos.

El el pulpeo hidroalcohólico alcalino, los enlaces alfa-aril-éter se rompen solamente en las unidades fenólicas que poseen hidroxilos fenólicos libres. Los enlaces beta-ari-éter se rompen en cualquier caso. Los aditivos nucleofílicos tales como la antraquinona favorecen esta ruptura. Para que se produzca autohidrólisis, una reacción importante es la generación de ácido acético a partir de los xilanos de la madera, a temperaturas elevadas (Sundquist, 1999).

La variación de los componentes químicos del bagazo durante el pulpeo con etanol en presencia de hidróxido de sodio también se ha estudiado (Liang, 1989). El grado de deslignificación en cada una de las etapas es de 70% en la "bulk" y 16% en la residual. El peso molecular de la lignina obtenida por este método es mayor que la obtenida mediante el pulpeo kraft de bagazo.

Goyal estudió la deslignificación de abedul en una mezcla etanol-agua, 60:40, en un rango de temperaturas de 175-205 °C (Goyal, 1991). En este estudio se asumió una reacción de primer orden respecto a la concentración de lignina y se calculó una energía de activación de 52,8 kJ/mol para la fase de deslignificación "bulk". Se observó que la acidez del sistema se incrementó con el aumento de la temperatura y el tiempo. Si el efecto de la acidez se toma en cuenta y se asume que la constante de velocidad es directamente proporcional a la concentración de iones hidrógenos, se obtiene una energía de activación de 47,8 kJ/mol. El bajo valor de la energía de activación apunta a que la difusión es un factor muy importante en el proceso de deslignificación.

Curvelo y Pereira, (*Curvelo, 1995*), calcularon la energía de activación de Arrhenius para la etapa "bulk", dando un valor de 101,9kJ/mol. Es importante hacer notar que el valor de la energía de activación reportada en este trabajo se encuentra fuera de la media reportada en otros, (*Goyal, 1991*); (*Azis, 1989*); (*Nuñez, 1990*); (*Nuñez, 1992*).

### **1.3.3 Características de los licores residuales, alternativas de tratamiento y subproductos**

Los procesos de pulpeo que utilizan acción química en mayor o menor grado, generan licores residuales con un cierto contenido de materia orgánica procedente de la disolución y/o degradación de sustancias de la madera. Estos procesos representan la principal fuente de producción de lignina (entre otros subproductos). Si bien la lignina es base de valiosos productos, alrededor del 90% se quema o se elimina como efluente. Mientras que el objetivo único de los procesos de pulpeo tradicionales es la obtención de pulpas, las tecnologías emergentes tienden a considerar al árbol como una materia prima global, generando múltiples productos (*Area, 199a, 1998b, 1999*).

Durante el proceso de pulpeo hidroalcohólico ALCELL se extraen la lignina, hemicelulosas y otros componentes de la madera, formando el licor negro. Este licor es flasheado, y la lignina se recupera mediante una técnica de precipitación patentada, seguida de sedimentación, centrifugación (o filtración) y secado. El resultado es un polvo fino marrón (*Lora, 1989*). El líquido separado, que posee alcohol y sólidos disueltos (principalmente hemicelulosas parcialmente hidrolizadas), es enviado a una torre de destilación. El destilado es retornado al tanque de licor fresco, y los materiales pesados pueden concentrarse y quemarse, o aprovecharse para otros usos. En la destilación del licor gastado, cerca del tope, puede recuperarse furfural al 70%, (*Branch, 1990*). Este producto es de interés para la obtención de plásticos y estabilizantes de emulsiones. Se supone que puede llegar a ser uno de los subproductos importantes en el futuro (*Fales, 1988*).

#### **A) Obtención de lignina**

El método de recuperación propuesto de la lignina ALCELL produce un producto de peso molecular de 800 a 1500 g/mol, una polidispersidad menor de 4, un contenido de metoxilos similar al de la lignina nativa (20 % para latifoliadas y 14% para coníferas), y una temperatura de transición entre 130 y 150 °C, (*Lora, 1985*). La lignina se separa del licor negro residual mediante dilución (con agua y ácido), y enfriamiento. El contenido de alcohol del licor diluido es menor del 30% (mejor entre 12 y 21%), su temperatura es

menor de 60°C (mejor entre 40 y 50°C), y su pH menor que 3 (mejor entre 1,5 y 2,5). La lignina precipita con un alto rendimiento y elevado contenido de sólidos. La separación se realiza mediante sedimentación hasta obtener una pasta de 6 a 12% de sólidos, y posterior centrifugación hasta formar una torta de 30-40% de sólidos, que finalmente se seca formando un polvo fino.

### **B) Aprovechamiento de ligninas**

La utilización presente y futura de la lignina se basa en sus propiedades dispersantes, adhesivas y surfactantes. Sin embargo, su aprovechamiento se encuentra limitado con respecto a su potencial (*Area, 1999*).

Los campos de utilización actuales de la lignina pueden dividirse en cuatro grandes grupos:

- Lignina como parte remanente de las pulpas en los procesos de alto rendimiento.
- Lignina como combustible.
- Lignina como fuente de productos químicos de bajo peso molecular.
- Lignina como compuesto polimérico.

Si bien el proceso hidroalcohólico es muy reciente, y todavía no existe una industrialización de sus subproductos, se han explorado algunas aplicaciones, como ser: adhesivos para madera; compuestos moldeados; retardantes de llamas; aditivo de combustibles diesel; aditivos papeleros; aditivos para la liberación lenta de químicos agrícolas, veterinarios y farmacéuticos; materiales aislantes; surfactantes; materiales de fricción; extendedores de asfalto; refuerzo de gomas; aplicaciones médicas, ingeniería de plásticos; antioxidantes; químicos de bajo peso molecular. En general su performance parece ser superior a las ligninas comercialmente disponibles. Un uso interesante es la fabricación de espumas de poliuretano resistentes al fuego, mediante la hidroxipropilación de la lignina.

Estudios realizados en su utilización en la fabricación de paneles, en reemplazo de las resinas fenol-formaldehído han demostrado que un reemplazo del 30% de ligninas ALCELL ácidas, neutras o alcalinas en paneles muestran aceptables valores de absorción de agua, buena adhesión y mejores resistencias (módulo de ruptura) (*Lora, 1989*).

Se ha demostrado que la lignina organosolv de roble (red oak) puede reemplazar con éxito a las resinas fenol-formaldehído hasta en un 35% (*Cok, 1989*).

Otra aplicación interesante puede ser su conversión a polioles por oxialquilación, que pueden luego ser procesados para formar espumas de poliuretano, adhesivos y recubrimientos. En particular las ligninas organosolv, libres de azufre, menos condensadas y menos degradadas, pueden ser materiales adecuados para esta utilización de alto valor. Con contenidos de lignina de 20 a 30% pueden obtenerse poliuretanos de buena calidad. La utilización de las ligninas organosolv como extensor en plásticos polivinílicos también se ha estudiado pero sin resultados aceptables (Lora, 1989).

### C) Síntesis de poliuretanos derivados de la lignina

La síntesis de materiales poliméricos a partir de materias primas renovables ha sido tema de investigación en las últimas décadas. Muchos componentes de la biomasa (celulosa, quitina, suberina, etc.) han sido utilizados en una variedad de aplicaciones (Gandini y Belgacem, 1998; Meister et al., 1992). La lignina se encuentra entre estos componentes de la biomasa y ha sido el material escogido por algunos grupos de investigación (Glasser y Sarkanen, 1989; Hu, 2002). Las aplicaciones estudiadas incluyen: producción de poliois, poliuretanos, acrílicos, epóxidos y resinas fenólicas. Los principales factores promotores de la utilización de la lignina como materia prima en la síntesis de polímeros pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- Fuente de materia prima renovable y abundante: constituyó cerca de 15 a un 30% de las maderas y 12 a un 20% de las plantas anuales;
- Material con capacidad intrínseca de biodegradación. Es de esperar que esta propiedad sea transmitida a los polímeros donde es incorporada;
- Subproducto de la industria de pulpa de papel, disponible en grandes cantidades (estimada en 7 millones de toneladas por año);
- Posee varios grupos funcionales que pueden ser utilizados en una variedad de reacciones.

Los poliuretanos constituyen una familia heterogénea de polímeros, poseyendo a lo largo de la cadena polimérica el grupo uretano (-NHCO-EI-), designado por carbamato en la química orgánica de las pequeñas moléculas. El grupo uretano no constituye, en la mayor parte de las veces, el grupo funcional mayoritario, siendo la capacidad de incorporar otros grupos funcionales en la cadena de polímero responsable por la gama ensanchada de propiedades exhibidas por estos materiales. A pesar de la gran variedad de productos finales que es posible obtener de los poliuretanos, los principios químicos de su formación son muy parecidos y su base es de gran reactividad de los grupos

isocianato con un vasto conjunto de sustratos, expresamente con el grupo hidroxilo en la formación del grupo uretano.

La principal dificultad registrada en la incorporación de la lignina en la formulación de un poliuretano está relacionada con la elevada densidad de reticulación de este material natural. Los productos obtenidos son generalmente duros, vítreos y muchas veces quebradizos. La solución para sobrepasar este problema consiste en la introducción de un segmento flexible en la estructura del poliuretano.

La estrategia puede ser: la utilización de un isocianato polimérico (*Montanari, 1994; Evtuguin et al., 1998*), la síntesis de un poliol intermedio derivado de la lignina (*Kurple, 2000; Hatakeyama et al., 2002*) o, de más directa, la utilización de un poliol lineal en la formulación original (*Thring et al., 1997*). Por otro lado, la elección de la fuente de lignina es también un parámetro a considerar. Las ligninas resultantes de diferentes procesos de extracción (Kraft, Sulfito, Organosolv, Explosión de vapor) poseen propiedades diferentes en lo que respecta a la presencia de grupos hidroxilo (*Likon y Perdith, 1999*) y masa molecular (*Glasser et al., 1993*).

De acuerdo con Gandini (*Gandini, 2000*), existen actualmente pocos laboratorios que investigan sobre el tema de la utilización de las lignina en materiales poliméricos, no por falta de interés científico, sino por falta de financiamiento. Existe aún mucho trabajo por hacer para validar la viabilidad de ciertas aproximaciones y para abrir paso a otras propuestas, mediante investigación fundamental, tecnológica y económica.

Este trabajo tiene por objetivo estudiar la síntesis de poliuretanos de base lignina, privilegiando su utilización como macromonomero. En este aspecto se quita partido directo de la presencia de grupos hidroxilo (alifáticos y aromáticos) y se opta por un proceso, desde el punto de vista económico, más atractivo. La viabilidad de utilización de las lignina de Bagazo 30 y Bagazo 60 fue estudiada por comparación con dos ligninas de referencia: Indulin AT (lignina proveniente de un proceso kraft) y Alcell (lignina proveniente de un proceso organosolv).

#### **D) Detoxificación de efluentes con hongos**

Para la degradación de los componentes de la madera, los microorganismos más promisorios son los hongos de podredumbre blanca, ya que son capaces de degradar tanto la lignina como otros compuestos fenólicos, y permiten así detoxificar estos efluentes aumentando su biodegradabilidad por el fraccionamiento de compuestos de alto peso molecular. Entre los principales hongos utilizados están los Basidiomicetos. Los más estudiados son *Phanerochaete chrysosporium* y *Trametes versicolor*. Estos

hongos son capaces de degradar tanto la lignina como otras sustancias aromáticas. Ellos excretan un sistema enzimático extracelular capaz de degradar completamente la lignina presente en el licor negro. Las enzimas más importantes son lacasa, manganeso peroxidasa y lignina peroxidasa, (*Font, 2003*).

Desde finales de los años 70, varios estudios han demostrado que los efluentes de la industria de la pulpa y el papel pueden ser decolorizados por cultivos de hongos de podredumbre blanca. La mayoría de los trabajos han sido realizados utilizando *Phanerochaete chrysosporium*, pero otros hongos han sido también usados. *Trametes versicolor* y *Pleurotus pulmonaris* han tenido buenos resultados.

*P. chrysosporium* secreta lignina y manganeso peroxidasa (LiP y MnP, respectivamente), son sintetizadas y excretadas durante el metabolismo secundario en respuesta a la limitación de un nutriente (Nitrógeno o Carbono), (*Gabarrel, 1995*).

*T. versicolor* puede producir tanto lacasa constitutiva como inductiva, teniendo similar actividad en ambos casos. Puede producir también peroxidasa. Es por ello que estos hongos son muy utilizados para degradar una amplia variedad de polutantes, (*Moreira, 1997*).

Durante la producción de pulpa a través de proceso organosolv, el licor negro obtenido tiene mayores valores de DQO que los permitidos para su vertido al medio ambiente, así como toxicidad. Esta agua residual contiene principalmente lignina, un biopolímero aromático, heterogéneo y complejo que protege a las plantas de los ataques microbianos y de los insectos, además juega un rol estructural muy importante. La biodegradabilidad anaerobia de este licor negro es baja debido a la presencia de lignina y sus derivados. La baja biodegradabilidad y la toxicidad del licor negro sugieren una detoxificación para facilitar su posterior degradación, (*Romero, 2001*), mediante un tratamiento biológico convencional. La estrategia seguida para detoxificar estos licores negros fue tratarlos con hongos y estudiar las posibilidades que estos ofrecían.

#### **1.3.4 Características de las pulpas para cartón corrugado y de las pulpas de bagazo**

En la tabla siguiente (*Astals 1990*) se presentan los valores típicos de CMT de papeles industriales para ondular.

Tabla 1.2 Clasificación de papeles para ondular según valores mínimos de  $CMT_{60}$ \*

Gramaje/Calidad	A (N)	B (N)	C (N)	D (N)
130-150 g/m <sup>2</sup>	300	250	160	130
151-170 g/m <sup>2</sup>	330	260	190	140

\* El valor de  $CMT_{60}$  se obtiene ensayando la muestra 60 minutos después de haber formado la onda.

En el caso de cartones comerciales NSSC de latifoliadas y de mezclas de coníferas y latifoliadas, los valores típicos de CMT se encuentran entre 350 N y 250 N respectivamente (*Woster, 1985*).

El empleo de un nuevo método de pulpeo traerá como resultado la obtención de una pulpa con propiedades fisico-químicas y morfológicas diferentes, y por lo tanto un comportamiento particular en el proceso tecnológico. Es por esto que es de suma importancia estudiar la influencia del empleo de esta pulpa hidroalcohólica con mínimo porcentaje de hidróxido de sodio, en la formulación que se utilizará para la fabricación de papel para ondular.

En la actualidad, la producción de papeles industriales de alto gramaje tales como cartulinas, liner, papel onda y otros, emplean pastas constituidas por dos ó más materiales fibrosos. Las investigaciones se han encaminado a delimitar la mejor composición de la pasta y el grado de tratamiento mecánico necesario para alcanzar las mejores propiedades de las pulpas individuales y la pasta resultante del mezclado, cuyas propiedades finales no pueden considerarse propiedades aditivas de las pulpas integrantes.

#### **1.4 Influencia del mezclado de las pulpas en las propiedades del papel**

La calidad final del papel dependerá, además de la calidad de las pulpas, de algunos tratamientos complementarios que influyen en el mejoramiento de sus propiedades, y también en los efectos de mezclado de pulpas diferentes. Este aspecto debe tenerse en cuenta no sólo por la calidad del papel, sino también por la economía del proceso, lo cual a su vez está relacionado con el tipo de papel a producir.

Por otra parte, los estudios de este tipo llevados a cabo industrialmente consumen gran cantidad de recursos materiales, humanos y de tiempo, que conspiran desfavorablemente con su ejecución, por lo que el desarrollo de métodos y técnicas adecuadas que permitan determinar a escala de laboratorio las mejores mezclas y su implementación consecuente a escala industrial, es de gran importancia para el desarrollo de la tecnología papelera.

## **1.5 Estrategia de estudio para la aplicación de de una tecnología limpia en la producción de papel para ondular**

En los procesos de producción intervienen numerosos factores técnico-económicos, siendo de gran interés para los ingenieros de las fábricas el empleo de la modelación y la simulación de procesos para lograr un incremento de la productividad y la eficiencia de los procesos tecnológicos.

En la Industria de Pulpa y Papel, también se ha visto una aplicación de la modelación para alcanzar una mayor eficiencia en el proceso. De esta manera se reflejan en la literatura varios trabajos científico-técnicos relacionados con esto en los que se expresan las ventajas técnicas y económicas que esto representa, (*Chiang, 1997*); (*Tjeerdsma, 1994*); (*Vega, 1997*); (*Maciel 2001*)

Trabajos más recientes, para diferentes tipos de fibras, se refieren al estudio de la etapa de cocción mediante la modelación y simulación por computadoras. (*Wines et al, 1997*); (*González, 2003*), de igual forma se reporta el uso de paquetes de simulación como: *MASSBAL*, *MASSPAL*, *PC GEMS*, *GEMS*, *DYSIM*, *TUTSIM*, *ASPEN plus*, *WINGEMS* y *gPROMS*, algunos de ellos con paquetes de optimización integrados. (*González, 2003*)

Entre los métodos de modelación más utilizados en la industria de procesos químicos están los que abordan la modelación a través de la aplicación de la regresión múltiple y el diseño de experimentos lo que tienen la ventaja de proporcionar modelos para ser optimizados por métodos de programación lineal o no lineal. La estrategia de agregación consiste en integrar los modelos obtenidos en cada uno de los elementos en que se ha subdividido el proceso, de forma que los productos finales se pongan en función de la materia prima que se utiliza; para que luego el proceso pueda ser optimizado. (*González, 1982*)

Este método es el que se emplea en el trabajo para evaluar el impacto que tiene el empleo de la pulpa hidroalcohólica con mínimo porcentaje de sosa en el proceso de fabricación de papel para ondular.

Ejemplos de la aplicación de esta estrategia para la obtención de modelos agregados en la industria de pulpa y papel de Cuba se han recogido en varios trabajos, (*Rico, 1989*); (*Morales, 1992*); (*González, 1992*) y (*Santos, 1996*), en los que de forma satisfactoria se han logrado parámetros óptimos de operación mediante la optimización del sistema global.

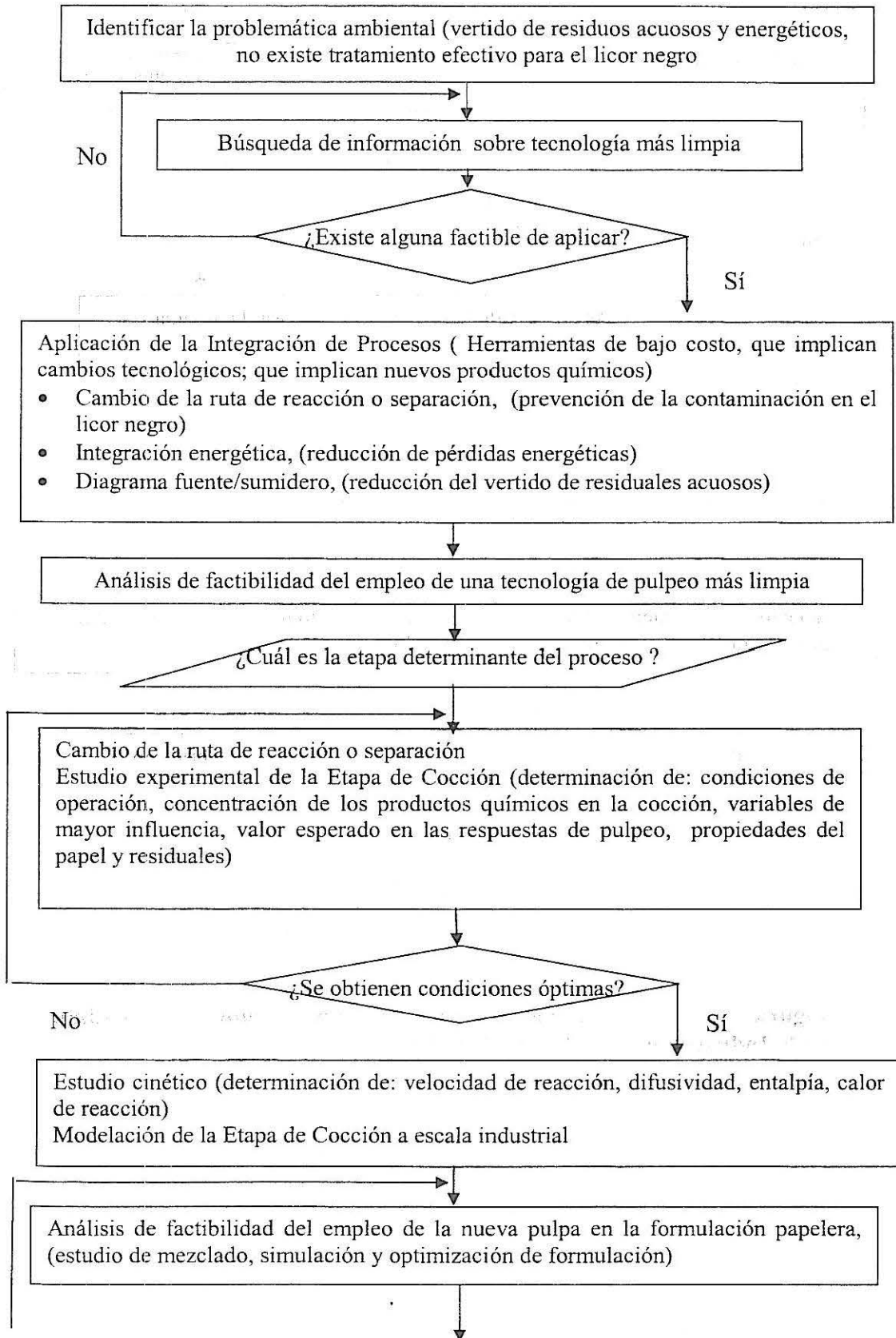
La estrategia general para el análisis de un proceso con el fin de simularlo incluye un estudio preliminar del proceso, análisis de todas las etapas identificando las variables de entrada y salida para la elaboración del modelo matemático detallado, determinación de los parámetros empíricos que caracterizan el modelo, simulación del modelo con ayuda de algún software y por último comprobación de la adecuación del modelo matemático y adaptación al proceso real. (González, 1982)

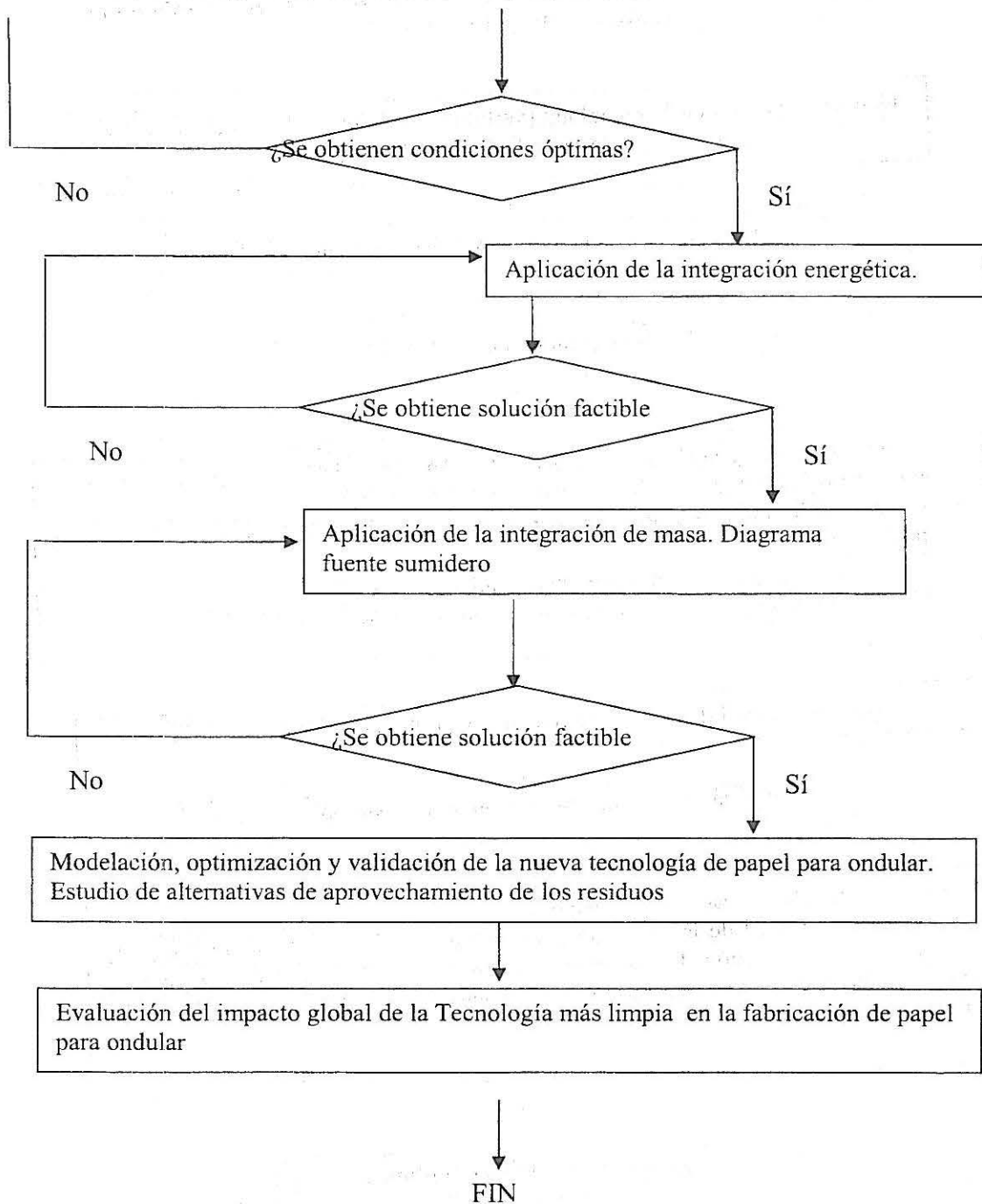
Una vez realizada la fundamentación teórica de los aspectos que se abordarán en el trabajo se tiene que los puntos a desarrollar son los siguientes:

1. Aplicación de las herramientas de integración de procesos para la minimización del vertido de residuales acuosos
2. Aplicación de las herramientas de integración de procesos para la minimización de las pérdidas energéticas
3. Aplicación de las herramientas de integración de procesos que fundamenten el empleo de etanol en el proceso de cocción del bagazo lo que conduce a:
  - Estudio experimental para obtener las condiciones de operación, las variables de mayor influencia y los rangos de operación de las mismas, evaluación de las variables respuestas del pulpeo y de propiedades de resistencias del papel para ondular, así como de los indicadores de contaminación del licor de cocción generado con la nueva tecnología. Propuesta de los cambios tecnológicos necesarios.
  - Estudio cinético del nuevo método de pulpeo. Modelación de la etapa de cocción a nivel industrial.
  - Evaluación del impacto del empleo de la pulpa elaborada con etanol en la formulación de pasta para papel ondulado.
  - Estimación de respuestas en el papel final producido con pulpa hidroalcohólica y de recorte, y de los indicadores económicos a través de los modelos matemáticos desarrollados para caracterizar las etapas del proceso.
  - Evaluación del impacto global de la metodología desarrollada.

De modo que, la metodología de integración de procesos a seguir para lograr una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular se muestra en el diagrama heurístico siguiente:

## Metodología para implementar una Tecnología más Limpia en la Industria de Papel para Ondular





**Figura 1.2 Metodología para implementar una Tecnología más Limpia en la Industria de Papel para Ondular**

## Capítulo 2. Pulpeo de bagazo con etanol en la tecnología de producción de papel para ondular

El etanol es un solvente orgánico que desde hace muchos años ha sido utilizado en el pulpeo de confineras y latifoliadas. En varios trabajos se han reportado las ventajas que presenta este como reactivo así como los diferentes métodos en que puede ser empleado en los procesos de pulpeo, entre los cuales deben mencionarse, ya que constituyen la base del estudio experimental que se realiza en este trabajo, los siguientes:

- Métodos que involucran autohidrólisis térmica utilizando el efecto hidrolizante de los ácidos orgánicos separados de la madera durante la cocción.
- Métodos de cocción organosolv alcalino

En el caso de estudio, dadas las cantidades de reactivos empleadas en el licor de cocción, se clasificaron los experimentos de acuerdo a los terminos siguientes:

1. Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con bajo porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 11%).
2. Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con alto porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 50%).

### 2.1 Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con bajo porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 11%)

Ante la posibilidad de emplear el pulpeo con etanol en la producción de pulpa con destino a ser utilizada en la formulación de pastas papeleras en la fabricación de papel para ondular, se realizaron experiencias de pulpeo a diferentes concentraciones de etanol y hidróxido de sodio en el licor de cocción, se varió también el tiempo de cocción y el grado de refino de la pulpa y se estudió el efecto de éstas variables en respuestas como: rendimiento, grado de cocción ( $\kappa$ ), % de lignina residual, y en propiedades físico-mecánicas como: resistencia al aplastamiento del anillo (RCT), resistencia a la compresión de la onda (CMT) y resistencia de canto en liners (CLT).

Para procesar los datos se utilizó un software específico, y para obtener las condiciones óptimas de operación se procedió a la optimización de los resultados obtenidos utilizando el método de optimización jerárquica. (*Akahnazarova, 1982*); (*Isaccson, 1970*); (*Seinfel, 2000*).

La estrategia seguida en el desarrollo de los experimentos fue la siguiente:

1. Se analizó el impacto del empleo de etanol en el pulpeo semiquímico de bagazo sobre propiedades físico mecánicas de hojas, para esto se realizaron experimentos de pulpeo a dos niveles de etanol, hidróxido de sodio en base a fibra seca de bagazo, y drenabilidad.
2. Se realizaron experimentos de pulpeo empleando tres niveles de etanol y hidróxido de sodio en base a fibra seca de bagazo en el licor de cocción para obtener el óptimo de concentración de estos elementos que propiciará la obtención de valores satisfactorios en las respuestas: RCT, CMT y CLT de hojas formadas con pulpa hidroalcohólica; y además se decidió evaluar variables del pulpeo como: porcentaje de lignina residual en el bagazo; número de kappa y rendimiento ya que estas también son variables indicadoras del proceso de deslignificación por lo que es de gran importancia que se tengan en cuenta para un análisis de la influencia del empleo de etanol en el proceso de pulpeo. Se estableció una jerarquía para las variables respuestas y se optimizan los resultados, estableciéndose las condiciones de trabajo en el rango estudiado de las variables independientes.
3. Se realizaron experimentos en un digester piloto similar al instalado en la industria, se incluyó entre las variables independientes el tiempo de cocción analizando su influencia en un intervalo que incluye el tiempo de cocción empleado en el proceso industrial y un tiempo superior a éste. Como variables respuesta de estos experimentos se midieron el número de kappa, el rendimiento en la cocción y el CMT en hojas formadas con pulpa hidroalcohólica. Sólo se evaluó la resistencia a la compresión de la onda CMT, dado que es la variable de respuesta más importante a medir dado el fin del papel que se va a producir.
4. Se realizó un diseño de experimentos similar al descrito en el punto 3, en este caso además se emplea en el licor de cocción antraquinona.
5. Se decidió analizar la posibilidad de reducir aún más el porcentaje de hidróxido de sodio, manteniendo en el mismo orden el resto de las variables dependientes y las condiciones operación empleadas en el diseño experimental descrito en el punto 3.

Es importante aclarar que el bagazo empleado en los diseños tiene las mismas características y es de origen cubano. Se hicieron réplicas de los experimentos y los

modelos presentados ya están decodificados. La caracterización del bagazo figura como anexo.

### **2.1.1 Influencia de la composición del licor y del grado de refino sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular**

Dado que la finalidad de la pulpa producida a través del empleo de etanol en la cocción, es para ser empleada en la formulación de pasta que se va a emplear en la fabricación de papel para ondular, se decide realizar un diseño experimental  $2^3$  con las variables independientes porcentaje de etanol, hidróxido de sodio y grado de refino, y como variables respuestas propiedades de resistencia físico- mecánicas del papel como son RCT, CLT y CMT.

Los experimentos se realizan en un reactor de 2 litros de capacidad, manteniendo constantes las siguientes condiciones:

Hidromódulo 5:1

Temperatura de cocción: 175 °C

Tiempo de cocción a la temperatura máxima: 60 min

Calentamiento a través de una resistencia eléctrica

Las hojas se formaron en un equipo formador Rapid Köthen según el método ISO 5259/2. La evaluación de las propiedades de resistencias se efectuaron siguiendo los métodos Tappi T-811, T-808, T-818

#### **Diseño factorial $2^3$**

Variables independientes:

$x_1$  = % etanol: 11 - 45

$x_2$  = % hidróxido de sodio: 3 - 12

$x_3$  = drenabilidad: 27- 52 °SR

Variables dependientes:

RCT, [lbf]; CMT, [lbf]; CLT, [lbf]

La selección de los niveles de las variables se realizó tomando en consideración trabajos similares que se han reportado en la literatura:

Valladares, (*Valladares, 1984*), en su trabajo refiere que el empleo de etanol favorece el proceso de deslignificación pero que a niveles mayores de 50% dificulta la deslignificación, es por esto que como límite superior se fija 45% de etanol, el nivel inferior se selecciona de los trabajos de Janson, (*Janson, 1986*); Sanjuán, (*Sanjuán, 1991*).

En relación a los niveles seleccionados para la hidróxido de sodio se toman en cuenta los trabajos de (*Sanjuán, 1991*); en los que realizan experimentos de pulpeo con hidróxido de sodio y etanol de diferentes tipos de materiales fibrosos, en estos trabajos los límites de hidróxido de sodio empleados son 6 -12 porcentaje, en este caso se mantiene el límite superior pero se reduce el límite inferior hasta 3 porcentaje debido a que uno de los objetivos que se persigue es la disminución de hidróxido de sodio en el proceso de cocción.

Para el grado de refino se ensayaron los valores de 52-27 <sup>0</sup>SR, en este caso se tiene en cuenta el grado de refino empleado en la pulpa cocida sólo con hidróxido de sodio y se ensayaron niveles inferiores para analizar su impacto en las propiedades del papel que se miden como respuesta. En esta selección además se tienen en cuenta los trabajos reportados por García (*García, 2001*); Turrado, (*Turrado, 2002*).

La matriz experimental aparece a continuación:

**Tabla 2.1 Matriz experimental del diseño experimental realizado**

Nro.	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	RCT	CMT	CLT
1	11	12	27	47,60	57,60	15,50
2	11	3	27	45,25	46,60	16,15
3	45	12	27	49,30	57,80	16,28
4	45	3	27	40,00	59,00	14,00
5	11	12	52	41,50	47,00	13,05
6	11	3	52	52,25	55,00	12,93
7	45	12	52	43,00	67,50	15,50
8	45	3	52	52,00	51,50	12,85

**Tabla 2.2 Modelos obtenidos para cada variable dependiente**

Variable dependiente	Modelo	R <sup>2</sup>
RCT	$55,25 + 3,7 * x_1 - 4,22 * x_2 + 1,87 x_3 - 0,52 * x_1 x_2 - 2,42 * x_1 x_3 + 0,1 * x_2 x_3$	98,98
CMT	$14,53 + 0,12 * x_1 - 0,52 * x_2 + 0,66 * x_3 + 0,71 * x_1 x_2 - 0,77 * x_1 x_3 + 0,17 * x_2 x_3$	95,09
CLT	$46,36 - 0,28 * x_1 + 1,67 * x_2 + 2,17 * x_3 - 1,6 * x_1 x_2 + 2,4 * x_1 x_3 - 1,76 * x_2 x_3$	99,40

Del análisis de los modelos, puede verse que excepto para la propiedad de resistencia CLT, la influencia de los niveles de etanol y hidróxido de sodio en el licor de cocción es tal que un aumento del porcentaje de etanol y una disminución del hidróxido de sodio favorecen las variables respuestas. En el caso del grado de refinación se obtiene que las

tres propiedades evaluadas se favorecen cuando se trabaja a niveles inferiores de grado de refinación, estos resultados coinciden con el comportamiento que se ha reportado para otros materiales fibrosos en pulpeos con etanol, lo que corrobora la influencia positiva de este reactivo en el proceso de deslignificación. (Muurinen, 2000); (Marton, 1982b), (Valladares, 1984).

### **2.1.2 Influencia de la composición del licor de cocción sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular y en indicadores de la deslignificación**

Se realiza un diseño de experimentos factorial  $3^2$  con el objetivo de determinar el impacto del empleo de etanol y hidróxido de sodio en el pulpeo de bagazo sobre respuestas como: rendimiento, número de kappa y porcentaje de lignina residual, y en las propiedades de resistencia: CMT, RCT y CLT a 27 °SR en el papel para ondular, ya que del diseño anterior se obtuvo que este grado de refinación tenía una influencia favorable en las propiedades de resistencia de hojas formadas con este tipo de pulpa.

Los experimentos se realizan en un reactor de 2 litros de capacidad, del mismo tipo del empleado en el diseño anterior, manteniendo constantes las siguientes condiciones:

Hidromódulo 5:1

Temperatura de cocción: 175 °C

Tiempo de cocción a la temperatura máxima: 60 min

Calentamiento a través de una resistencia eléctrica

Las hojas se formaron nuevamente en un equipo formador Rapid Köthen según el método ISO 5259/2. La evaluación de las propiedades de resistencias se efectuó siguiendo los métodos Tappi T-811, T-808, T-818

#### **Diseño factorial $3^2$**

Drenabilidad: 27 °SR (ISO 5267/1)

Variables independientes:

$x_1$  = % etanol: 11-30-45

$x_2$  = % hidróxido de sodio: 3 -7,5-12

Variables dependientes:

RCT, [lbf]; CMT, [lbf]; CLT, [lbf]; lignina residual, [%]; Kappa, Rendimiento, [%]

Como puede verse en este caso se mantienen los límites inferior y superior de las variables porcentaje de etanol y hidróxido de sodio y además se incluye un punto central con el objetivo de analizar el comportamiento de las variables respuesta en el mismo, de modo que se analice fundamentalmente el resultado que se obtendría si se reduce el porcentaje de etanol en la cocción.

La matriz experimental es la siguiente:

**Tabla 2.3 Matriz experimental del diseño experimental realizado**

Nro.	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	RCT	CMT	CLT	lignina residual	Kappa	Rendimiento
1	45	12	34,00	36,26	20,28	3,52	23,48	49,49
2	45	7,5	45,40	43,81	19,76	4,44	31,01	55,88
3	30	12	52,19	41,09	21,71	4,45	29,69	45,98
4	11	7,5	50,18	57,13	18,76	9,15	61,03	58,15
5	30	3	43,60	39,76	19,20	17,15	116,30	66,70
6	30	7,5	51,06	50,85	17,90	5,42	36,16	56,23
7	11	3	35,76	43,13	14,56	14,69	98,00	61,60
8	11	12	56,57	45,87	25,05	5,59	37,28	45,14
9	45	3	48,33	38,13	22,40	14,00	93,40	64,40

**Tabla 2.4 Modelos obtenidos para cada variable dependiente**

Variable dependiente	Modelo	R <sup>2</sup>
RCT	$51,48 + 2,46*x_1 - 2,55*x_2 + 3,91*x_1^2 - 8,78*x_1x_2 - 3,80*x_2^2$	97,99
CMT	$40,49 + 4,65 *x_1 - 0,36 *x_2 + 0,15 *x_1^2 - 1,15*x_1x_2 - 9,89*x_2^2$	96,33
CLT	$18,45 + 0,67*x_1 + 1,81*x_2 + 0,53*x_1^2 - 3,15*x_1x_2 + 1,72 *x_2^2$	97,56
lignina residual	$6,63 - 1,24*x_1 - 5,38*x_2 - 0,44*x_1^2 - 0,345*x_1x_2 + 3,56*x_2^2$	95,71
Kappa	$94,99 - 8,07*x_1 + 36,20*x_2 - 3,35*x_1^2 - 2,3*x_1x_2 + 23,62*x_2^2$	95,24
Rendimiento	$57,10 + 0,81*x_1 - 8,62*x_2 - 0,52*x_1^2 + 0,38*x_1x_2 - 1,20*x_2^2$	95,52

En los modelos anteriores se puede comprobar como la influencia de las variables independientes en las resistencias del papel es similar a lo obtenido en el diseño de experimento anterior lo que corrobora que las mejores respuestas en las resistencia del papel se obtienen al emplear niveles superiores de etanol, inferiores de hidróxido de sodio, para las condiciones fijadas de grado de refinación, temperatura, tiempo e hidromódulo durante la operación. El comportamiento de la resistencia CLT vuelve a comportarse diferente al resto de las resistencias y del mismo modo que en el diseño anterior.

En el caso de los indicadores de deslignificación que son evaluados se tiene que, el rendimiento, se comportan de modo que el empleo de niveles superiores de etanol e inferiores de hidróxido de sodio favorecen las respuestas, pero al analizar las interacciones de las variables se hace difícil establecer una tendencia general que caracterice el comportamiento de todas las variables a la vez. Los resultados se han evaluado a través de modelos que estiman el comportamiento de 6 variables

dependientes, es necesario entonces establecer una relación de compromiso para operar en aquellas condiciones donde se logren mejorar las respuestas de mayor importancia en las características del producto final.

El análisis de los modelos conduce a que cuando se utiliza más alcohol y menos hidróxido de sodio se favorecen las propiedades: **CMT, RCT, kappa** y **rendimiento**. En todas estas respuestas excepto el rendimiento, la interacción del etanol y la hidróxido de sodio ejercen un efecto negativo; el término cuadrático del alcohol tiene un efecto positivo sobre el CMT, pero ejerce una influencia negativa sobre el RCT, el número de kappa y el rendimiento.

Por otro lado la **CLT**, se ve favorecida al usar más alcohol y más hidróxido de sodio durante la cocción del bagazo, pero la interacción entre las variables ejerce una influencia negativa y la lignina residual se ve favorecida si se utiliza menos alcohol y menos hidróxido de sodio durante el pulpeo y en este caso, la respuesta también se ve favorecida por la interacción de las variables independientes etanol y hidróxido de sodio.

Como puede observarse de esta manera es imposible establecer un rango de operación que genere resultados óptimos para esta operación, ya que el aumento o disminución de las variables independientes ejerce efectos positivos para algunas variables pero para otras negativos, es decir, para una misma condición de operación todas las variables dependientes no son favorecidas.

Es por lo anterior, que se hace necesario organizar en orden de importancia para evaluar la calidad del producto final, las variables respuestas y obtener en base a esto las condiciones óptimas de operación.

Para dar solución a esta problemática, se recurrió a una optimización jerárquica, en la cual se optimizarán paso a paso cada una de las variables de acuerdo a su grado de importancia, comenzando por la de mayor importancia. El orden se estableció siguiendo el criterio de los expertos y fue el siguiente: CMT, RCT, CLT, Rendimiento, Lignina Residual y número de Kappa

La optimización fue realizada con ayuda del software LINGO<sup>TM</sup> y en la misma se obtuvo como resultado que en el rango estudiado de cada variable las condiciones óptimas de operación para llevar a cabo el pulpeo con etanol son las siguientes:

$x_1$  - alcohol = 45 %

$x_2$ - hidróxido de sodio = 3%

El planteamiento del problema se muestra a continuación:

**Planteamiento del problema de optimización jerárquica para obtener condiciones óptimas de pulpeo.**

MODEL:

MIN=  $6,63 - 1,24*x_1 - 5,38*x_2 - 0,44*x_1^2 - 0,345*x_1x_2 + 3,56*x_2^2$ ; ! Lig res  
 $x_1 \geq 11$ ; !Alcohol;  
 $x_1 \leq 45$ ; !Alcohol;  
 $x_2 \geq 3$ ; !Soda;  
 $x_2 \leq 12$ ; !Soda;

$217,6839 \geq 40,49 + 4,65 *x_1 - 0,36 *x_2 + 0,15 *x_1^2 - 1,15*x_1x_2 - 9,89*x_2^2$ ; !CMT

$55,62216 \geq 51,48 + 2,46*x_1 - 2,55*x_2 + 3,91*x_1^2 - 8,78*x_1x_2 - 3,80*x_2^2$ ; !RCT

$15,22126 \geq 18,45 + 0,67*x_1 + 1,81*x_2 + 0,53*x_1^2 - 3,15*x_1x_2 + 1,72 *x_2^2$ ; !RCT

$61,011 \geq 57,10 + 0,81*x_1 - 8,62*x_2 - 0,52*x_1^2 + 0,38*x_1x_2 - 1,20*x_2^2$ ; ! Rend

$95 \geq 94,99 - 8,07*x_1 + 36,20*x_2 - 3,35*x_1^2 - 2,3*x_1x_2 + 23,62*x_2^2$ ; ; kappa

$105 \leq 94,99 - 8,07*x_1 + 36,20*x_2 - 3,35*x_1^2 - 2,3*x_1x_2 + 23,62*x_2^2$ ; ; kappa

END

Local optimal solution found at step: 6

Objective value: 15.164200

Variable	Value	Reduced Cost
X1	45.00000	0.0000000
X2	3.000000	0.0000000

Row	Slack or Surplus	Dual Price
1	15.164200	1.000000
2	0.0000000	0.2350000
3	0.0000000	-0.4778000
4	4.000000	0.0000000
5	0.0000000	0.0000000
6	300.0000	0.0000000
7	126.4860	0.0000000

**2.1.3 Impacto sobre las propiedades físico-mecánicas del papel para ondular y en indicadores de la deslignificación cuando se emplea vapor directo en la cocción**

Como parte del estudio experimental se realizó un diseño de experimentos para la determinación a escala semi-piloto de las posibilidades del empleo del pulpeo con

etanol en las condiciones de un digestor similar en cuanto a la forma de calentamiento a los digestores industriales.

Los experimentos se realizaron en un digestor discontinuo piloto del mismo diseño de los empleados para el pulpeo de bagazo con hidróxido de sodio en condiciones industriales.

Las experiencias se ejecutaron de acuerdo a un plan Factorial Completo  $2^k$ . En este caso, dado los resultados satisfactorios en cuanto a resistencia del papel de los experimentos anteriores se ensayó la reducción de hidróxido de sodio en la cocción a un nivel menor que el experimentado en los diseños anteriores, además se incluyó la variable tiempo de cocción en el diseño.

El digestor empleado tiene 25 litros de capacidad, el calentamiento del bagazo y el licor de cocción se realizó a través de la inyección de vapor directo al interior del equipo, durante los experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

Hidromódulo 5:1

Temperatura de cocción:  $175^{\circ}\text{C}$

Tiempo a temperatura máxima: 15min

Calentamiento a través de la inyección de vapor directo

Presión de trabajo en el digestor  $7\text{ kgf/cm}^2$

Para la formación de las hojas, y la evaluación de las propiedades se siguieron las mismas normas y métodos referidos anteriormente.

### **Diseño factorial $2^3$**

Variables independientes

$x_1$ : tiempo de cocción 10 -15 min

$x_2$ : % Hidróxido de sodio 1,5 - 3% NaOH

$x_3$ : % alcohol 30 - 45%

Los niveles para la variable tiempo de cocción se seleccionaron de la siguiente forma: el nivel superior se seleccionó teniendo en cuenta que es ese el tiempo de cocción empleado en la operación industrial y se ensayó un límite inferior por debajo de éste con el objetivo de analizar la posibilidad de reducir aún más esta variable.

Variables dependientes:

Rendimiento, [%]

Número de Kappa

CMT, N

Los valores de rendimiento, número de kappa y CMT obtenidos en estas experiencias son valores que se encuentran entre los rangos de los obtenidos para el método de pulpeo semiquímico a la hidróxido de sodio, lo que demuestra que el etanol puede ser utilizado en el pulpeo con hidróxido de sodio para reducir el tiempo de cocción y el consumo de este reactivo y obtener pulpas de calidad a utilizar en la formulación de mezclas papeleras con destino a la producción de papel para ondular.

La matriz experimental aparece a continuación:

**Tabla 2.5 Matriz experimental del diseño experimental realizado**

No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Rendimiento	kappa	CMT
1	15	4,5	30	73,15	94,87	156,04
2	15	4,5	45	74,68	103,00	175,89
3	15	1,5	30	67,98	93,60	192,34
4	15	1,5	45	80,91	103,52	201,24
5	10	4,5	30	73,87	101,10	187,04
6	10	4,5	45	73,00	92,10	199,78
7	10	1,5	30	76,00	102,61	195,63
8	10	1,5	45	84,00	115,30	198,65

**Tabla 2.6 Modelos obtenidos para las variables dependientes**

Variable dependiente	Modelo	R <sup>2</sup>
Kappa	$101,76 + 0,53*x_1 - 2,03*x_2 - 0,47*x_3 + 0,76*x_1*x_2 - 9,98*x_1*x_3 + 0,63*x_2*x_3$	93,34
Rendimiento	$80,14 + 0,99*x_1 - 1,89*x_2 + 2,49*x_3 + 1,62*x_1*x_2 - 1,12*x_1*x_3 + 2,13*x_2*x_3$	95,67
CMT	$189,15 + 6,56*x_1 - 0,66*x_2 + 0,86*x_3 + 0,79*x_1^2 - 0,87*x_1*x_3 + 0,15*x_2*x_3$	97,34

En este caso en los modelos, las variables independientes etanol y hidróxido de sodio tienen una influencia similar a las obtenidas en el diseño 3<sup>2</sup> que se realizó previamente, es decir si se utiliza alto nivel de alcohol y bajo de hidróxido de sodio se obtendrán resultados favorables en las respuestas. Para el caso del tiempo de cocción que es la tercera variable que se incluye en este diseño, se obtiene que trabajando en estas condiciones se logran mejores resultados en las variables respuestas si se trabaja con tiempo de cocción igual a 15 minutos

Una vez que se han establecido las condiciones de operación para lograr valores de calidad en las respuestas del pulpeo de bagazo con etanol, es importante hacer notar que

en los experimentos anteriores se ha trabajado con los porcentajes de etanol y hidróxido de sodio en base a la fibra seca de bagazo.

De acuerdo a lo anterior se ha introducido en el licor de cocción el etanol no se ha excedido el límite de presión con que se trabaja en las condiciones industriales, 7 kgf/cm<sup>2</sup>, en el pulpeo a la hidróxido de sodio, aspecto conveniente para este estudio, ya que dado los buenos resultados alcanzados en los experimentos anteriores es un elemento a considerar en el análisis de las posibilidades de implementación de este método de pulpeo en condiciones industriales. No obstante a ello se decidió realizar un diseño experimental donde los reactivos se adicionaron como porcentajes pero en función del hidromódulo. Para este caso, la estimación de la presión en condiciones similares a estas, 50 % de etanol en función del hidromódulo, arrojó el resultado de una presión de trabajo de 14 kgf/cm<sup>2</sup>, (*Morales, 2003*).

#### **2.1.4 Empleo de antraquinona como catalizador**

En este caso dado que en los experimentos que se han mostrado anteriormente se estableció que la condición óptima de uso de etanol es 45 % base fibra seca de bagazo, se decide realizar un diseño experimental factorial 2<sup>2</sup>, con el objetivo de analizar la influencia que sobre la respuesta tiene el empleo de antraquinona en la cocción.

En la literatura se han reportado trabajos demostrando el beneficio que tiene en el pulpeo a la hidróxido de sodio con etanol el empleo de otros aditivos que favorezcan el proceso y la antraquinona es uno de estos, (*Sabatier, 1989*); (*Janson, 1986*); (*Vargas, 1988*).

Las experiencias se realizaron en digestores discontinuos de un litro de capacidad. Como variables independientes se analizaron las siguientes:

x<sub>1</sub>: hidróxido de sodio, %: 1- 1,5

x<sub>2</sub>: antraquinona, %: 0- 1

Los niveles de las variables se seleccionaron haciendo las siguientes consideraciones: en el caso de la hidróxido de sodio se redujo el porcentaje inferior a partir del valor obtenido como favorable en los experimentos anteriores debido a que la inclusión de antraquinona en este proceso puede contribuir a que se pueda utilizar aun menos hidróxido de sodio y el nivel superior para la antraquinona se tomó de lo reportado en los trabajos que se refirieron de Sabatier, Janson y Vargas.

Como variables dependientes se evaluaron:

Número de kappa

Rendimiento, %

CMT, N, de hojas formadas base 127 g/m<sup>2</sup>

Las variables tiempo de cocción y temperatura se mantuvieron fijas en:

Tiempo de cocción: 15 minutos

Temperatura: 175°C

Para la formación de las hojas, y la evaluación de las propiedades se siguieron las mismas normas y métodos referidos anteriormente.

Matriz experimental del diseño y resultados:

**Tabla 2.7 Matriz experimental del diseño experimental realizado**

No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Kappa	Rendimiento, %	CMT, N (a 130 g/m <sup>2</sup> )
1	1,5	1	101,35	82,30	241
2	1	1	100	81,00	220
3	1,5	0	102	80,06	160
4	1	0	103	79,50	157

En los resultados obtenidos los valores de la propiedad CMT, son mayores en las experiencias donde se emplea antraquinona en el licor de cocción. Esto coincide con resultados reportados en la literatura donde se ha comprobado que la adición de antraquinona en el pulpeo hidroalcohólico con hidróxido de sodio favorece el proceso de deslignificación, así como el rendimiento en el pulpeo, ya que aumenta la selectividad durante el proceso de cocción (*Muurinen, 2000*), (*Sabatier, 1989*); (*Janson, 1986*); (*Vargas, 1988*).

### **2.1.5 Impacto de la minimización de hidróxido de sodio**

En este caso se realiza un diseño experimental similar al que se refiere en el epígrafe 2.1.4, del tipo factorial 2<sup>3</sup>, pero en este caso se analiza la posibilidad de reducir el consumo de hidróxido de sodio hasta un uno porcentaje manteniendo el resto de los niveles de las variables independientes y condiciones iguales a las empleadas en el diseño mencionado, las cuales son:

Hidromódulo 5:1

Temperatura de cocción: 175 °C

Tiempo de cocción: 15min

Calentamiento a través de la inyección de vapor directo.

Presión de trabajo en el digestor 7 kgf/cm<sup>2</sup>

Para la formación de las hojas, y la evaluación de las propiedades se siguieron las mismas normas y métodos referidos anteriormente.

### Diseño factorial 2<sup>3</sup>

Variables independientes

x<sub>1</sub>: tiempo de cocción: 10 -15 min

x<sub>2</sub>: % Hidróxido de sodio: 1 – 1,5% NaOH

x<sub>3</sub>: % de etanol: 11-45%

Variables dependientes:

Rendimiento, [%]

Número de Kappa

CMT, N

Los valores de rendimiento, número de kappa y CMT obtenidos en estas experiencias son valores que se encuentran entre los rangos de los obtenidos para el método de pulpeo semiquímico a la hidróxido de sodio, lo que demuestra que con el nivel de etanol empleado y manteniendo el resto de las condiciones ensayadas puede reducirse el porcentaje de hidróxido de sodio hasta un uno por ciento y obtener pulpas de calidad para emplear en la formulación de mezclas papeleras con destino a la producción de papel para ondular.

Si se comparan los modelos de ambos diseños, epígrafe 2.1.3 y los obtenidos en este, se comprueba que la influencia de las variables independientes es la misma y prácticamente no hay variación en los coeficientes de cada término.

**Tabla 2.8 Matriz experimental del diseño experimental realizado**

No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Rendimiento	kappa	CMT
1	15	1,5	30	73,22	94,73	158,04
2	15	1,5	45	74,98	102	176,13
3	15	1	30	70,13	95,70	191,68
4	15	1	45	83,54	101,13	200,13
5	10	1,5	30	74,23	96,20	189,93
6	10	1,5	45	73,03	100	197,78
7	10	1	30	74,15	98,13	196,63
8	10	1	45	80,32	104,25	197,13

**Tabla 2.9 Modelos obtenidos para las variables dependientes**

Variable dependiente	Modelo	R <sup>2</sup>
Kappa	$105,76 + 0,48*x_1 - 2,99*x_2 - 0,27*x_3 + 0,68*x_1x_2 - 11,79*x_1x_3 + 0,43*x_2x_3$	95,63
Rendimiento	$75,44 + 1,26*x_1 - 1,77*x_2 + 2,69*x_3 + 1,50*x_1x_2 - 0,91*x_1x_3 + 2,53*x_2x_3$	96,77
CMT	$183,53 + 4,65*x_1 - 0,86*x_2 + 0,86*x_3 + 0,71*x_1^2 - 0,77*x_1x_3 + 0,17*x_2x_3$	96,45

Por lo anterior se establece que las condiciones de operación a emplear en el pulpeo semiquímico de bagazo con etanol y hidróxido de sodio, son las siguientes:

- Porcentaje de etanol, base fibra seca: 45%
- Porcentaje de hidróxido de sodio, base fibra seca: 1 %
- Hidromódulo 5:1
- Temperatura de cocción: 175 °c
- Tiempo de cocción: 15min

### 2.1.6 Estudio cinético de la deslignificación

En este proceso, el sistema reactante es un sistema de dos fases sólido-líquido en el que la reacción se lleva a cabo en la fase sólida y la velocidad global del proceso está controlada por:

1. La difusión de los reactivos en la fase líquida (licor de cocción) al interior de la fibra de bagazo
2. Absorción del reactivo en la fase sólida
3. Reacción química en la fase sólida
4. Desorción de los productos de la reacción del sólido
5. Difusión de los productos hacia la fase líquida.

En la etapa de digestión de este proceso, las partículas están rodeadas completamente de licor, se ha comprobado (*April, 1992*), (*El-Sakhawy 1995 a, b*), (*Muurinen, 2000*) que el empleo de una mezcla de etanol y hidróxido de sodio en el proceso de cocción mejora de forma significativa la difusión de los reactivos en el seno de las partículas de fibra, en esto tiene una mayor influencia el etanol, por lo que la difusión del reactivo desde la fase líquida es muy rápida. De igual forma la absorción del reactivo por el sólido se favorece.

Sin embargo, otros autores (*Gustafson, 1983*), (*Santos, 1997*), han planteado que la difusión de los productos de la reacción a través del sólido hacia la fase líquida es un proceso lento por lo que la mayor concentración de lignina disuelta se encuentra en el seno del material fibroso, esto a su vez hace que la reacción reversible sea muy improbable ya que en este sistema estas reacciones pueden ocurrir si la concentración de lignina en el seno del licor ya muy débil en reactivos es alta.

Dado el análisis realizado anteriormente se decide nuevamente ensayar una reacción cinética de primer orden con respecto a la lignina residual, se calcularon las constantes de velocidad de reacción para distintas condiciones de cocción. Se sigue el mismo

Integrando esta ecuación se obtiene:

$$\ln L = -k_0' t + \ln L_0$$

Donde  $L_0$  es el contenido inicial de lignina en el bagazo. De acuerdo a esta ecuación, graficando el logaritmo natural de la lignina residual en la pulpa en función del tiempo de cocción, se obtendría una línea recta cuya pendiente es la constante de la velocidad de deslignificación, válida para las condiciones de cocción aplicadas.

En las figuras 2.1 y 2.2 se muestra la variación de la concentración de lignina residual en función del tiempo, primero para las experiencias realizadas en un digestor donde el calentamiento de la mezcla de bagazo y licor de cocción se realiza a través de una resistencia eléctrica, (calentamiento indirecto), tabla 2.11 y luego para las experiencias realizadas en un digestor piloto donde el calentamiento se realiza a través de la inyección de vapor directo en el interior del equipo, (calentamiento directo), tabla 2.12 Las curvas se han separado para que pueda observarse con mayor claridad el comportamiento lineal de las mismas, típico de procesos químico-mecánicos en los que para cada condición de cocción existe una sola pendiente.

**Tabla 2.10 Experiencias de pulpeo con etanol en el digestor calentado de forma indirecta**

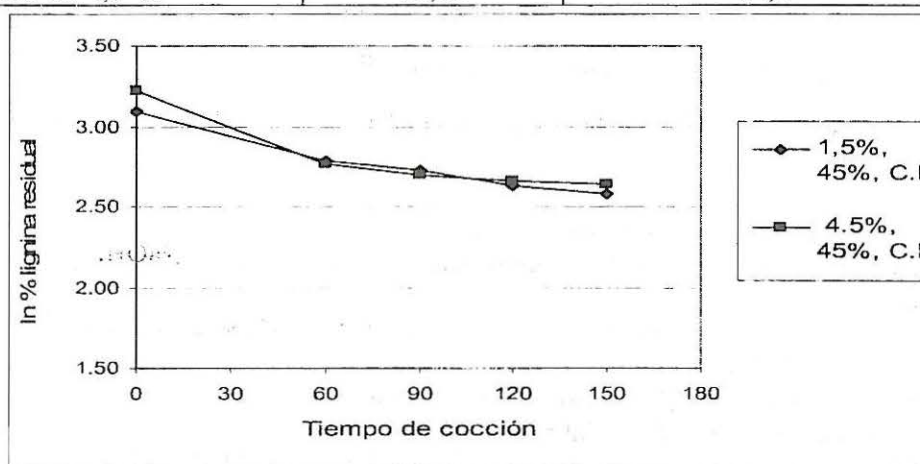
Condiciones de operación en la cocción:		
Codificación: temperatura (°C), tiempo de cocción (min), % de NaOH, % Etanol		
Micro reactor discontinuo de 200 mL de capacidad, calentado eléctricamente, (calentamiento indirecto)		
Lignina Klason total: 22 % (primeras 5 experiencias)		
Lignina Klason total: 25 % (últimas 5 experiencias)		
Código	% Lignina residual	% Deslignificación
175-0-1,5-45	22,00	0,00
175-60-1,5-45	16,24	26,18
175-90-1,5-45	15,24	30,73
175-120-1,5-45	13,85	37,05

175-150-1,5-45	13,21	39,95
175-0-4,5-45	25,00	0,00
175-60-4,5-45	15,88	36,48
175-90-4,5-45	14,81	40,76
175-120-4,5-45	14,34	42,64
175-150-4,5-45	14,00	44,00

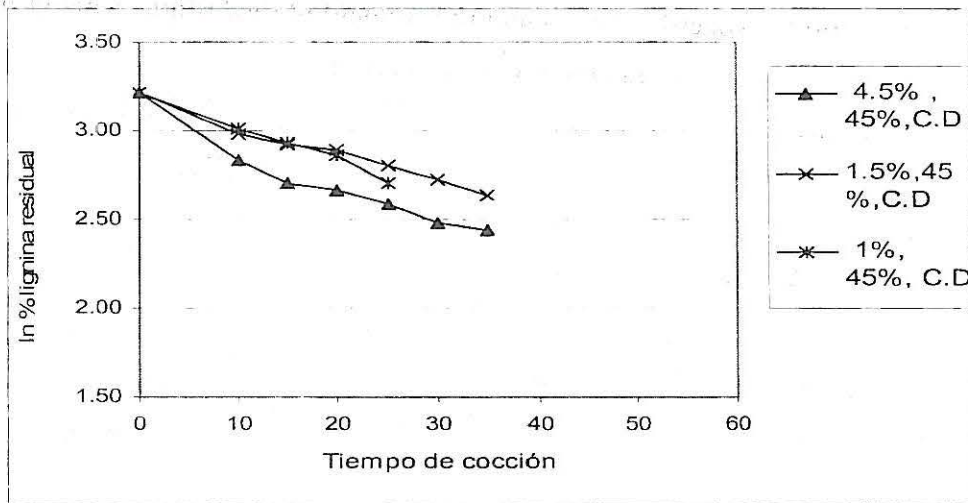
**Tabla 2.12 Experiencias de pulpeo con etanol en el digestor calentado de forma directa**

Condiciones de operación en la cocción:  
 Codificación: temperatura (°C), tiempo de cocción (min), % de NaOH, % Etanol  
 Reactor discontinuo piloto de 25 L de capacidad, calentado con vapor en el interior del mismo, (calentamiento directo)  
 Lignina Klason total: 25 %

Código	% Lignina residual	% Deslignificación
175-0-1-45	25,00	0,00
175-10-1-45	20,25	18,60
175-15-1-45	18,83	24,68
175-20-1-45	17,53	29,88
175-25-1-45	14,99	40,40
175-0-1,5-45	25,00	0,00
175-10-1,5-45	19,74	21,04
175-15-1,5-45	18,63	25,48
175-20-1,5-45	18,05	27,80
175-25-1,5-45	16,49	34,04
175-30-1,5-45	15,28	38,88
175-35-1,5-45	14,02	43,92
175-0-4,5-45	25,00	0,00
175-10-4,5-45	17,02	31,92
175-15-4,5-45	14,91	40,36
175-20-4,5-45	14,42	42,32
175-25-4,5-45	13,29	46,84
175-30-4,5-45	12,00	52,00
175-35-4,5-45	11,45	54,2



**Figura 2.1** % de lignina residual vs tiempo de cocción de experiencias realizadas en el digestor de calentamiento indirecto



**Figura 2.2** % de lignina residual vs tiempo de cocción de experiencias realizadas en el digestor de calentamiento directo

En la tabla 2.13 se muestra la ecuación y el coeficiente de regresión correspondiente a cada cocción.

**Tabla 2.13 Ecuación ajustada y coeficiente de regresión correspondiente a cada cocción**

Código:		
Temperatura °C, % NaOH, % Etanol, Tipo de Digestor, Intervalo de tiempo de cocción:		
C.I: Micro reactor discontinuo de 200 mL de capacidad, calentado eléctricamente.		
C.D: Reactor discontinuo piloto de 25 L de capacidad, calentado con vapor en el interior del mismo.		
Codificación		R <sup>2</sup>
175-1,5-45-C.I-(0-150)	$y = -0,0038x + 3,1149$	0,8254
175-4,5-45-C.I-(0-150)	$y = -0,0034x + 3,0476$	0,9543
175-1-45-C.D-(0-35)	$y = -0,0195x + 3,2208$	0,9861
175-1,5-45-C.D-(0-35)	$y = -0,0155x + 3,1834$	0,9788
175-4,5-45-C.D-(0-35)	$y = -0,0211x + 3,111$	0,9297

Como puede verse el coeficiente de regresión para cada curva es alto por lo que se puede concluir que los puntos graficados se ajustan a una línea de una única pendiente.

Como se explicó anteriormente estas líneas responden a la ecuación:

$$\ln L = -k_0' t + \ln L_0$$

a través de la cual se obtiene la constante de velocidad para cada condición estudiada:

Las constantes de velocidad,  $k_0'$ , y la velocidad de reacción para las diferentes condiciones se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2.14 Constante específica de velocidad y velocidad de deslignificación para cada condición de cocción**

No	Codificación	$k_0$ (min. <sup>-1</sup> )	$r=dL/dt$	$L_{\text{equilibrio}} = 0,045$ ; para este valor $dL/dt$
1	175-1,5-45-C.I-(0-150)	$0,38 \cdot 10^{-2}$	0,086	0,000171
2	175-4,5-45-C.I-(0-150)	$0,34 \cdot 10^{-2}$	0,072	0,000153
3	175-1-45-C.D-(0-35)	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,488	0,0008775
4	175-1,5-45-C.D-(0-35)	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,374	0,0006975
5	175-4,5-45-C.D-(0-35)	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,473	0,0009495

Como se observa en la tabla anterior, la velocidad de deslignificación en las cocciones realizadas en el digestor piloto en que el calentamiento es directo, es mayor incluso para concentraciones similares de hidróxido de sodio y etanol en la cocción, casos 1 y 4; 2 y 5. Por otro lado, se puede observar como la velocidad tiende a cero cuando la composición de la lignina residual se aproxima a la del equilibrio.

La energía de activación fue determinada por la ecuación de Arrhenius a partir de datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas en la cocción. Las experiencias a diferentes temperaturas se realizaron en el digestor piloto discontinuo de 25 litros de capacidad, bajo las mismas condiciones en cuanto a la concentración de etanol y hidróxido de sodio en el licor de cocción, se trabajó con hidromódulo 5:1. La concentración de etanol y hidróxido de sodio en el licor de cocción se tomó de acuerdo a los valores óptimos de estos reactivos obtenidos en el estudio experimental, estas condiciones fueron: 1% de hidróxido de sodio, 45% de etanol y 15 minutos de cocción

**Tabla 2.15 Datos para la determinación de la energía de activación**

$T^0 C+273= T, K$	$1/T$	$k(\text{min}^{-1})$	$\ln k$
155= 423	0,0024	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,039
165= 433	0,0023	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,42
175= 443	0,0022	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,66

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

donde:

A: constante de Arrhenius

E: energía de activación [kJ /mol]

R: constante ideal de los gases: 8,314 kJ/ kmol

T: temperatura absoluta, [K]

Una gráfica de  $\ln k$  vs  $1/T$ , da una línea recta cuya pendiente es  $-E/R$

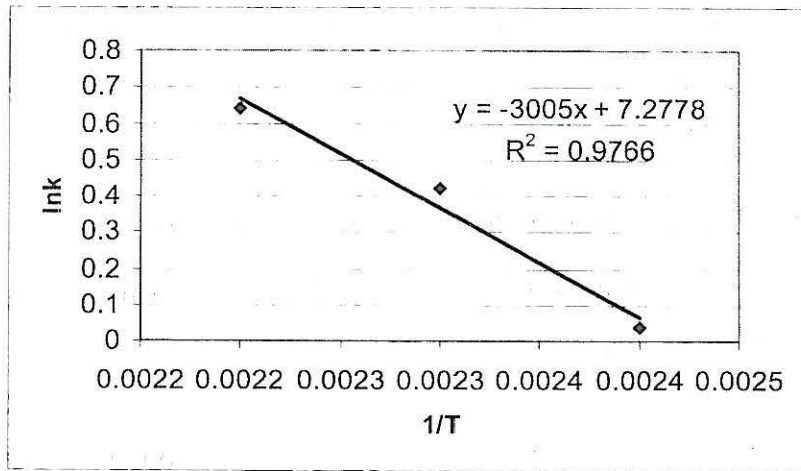


Figura. 2.3 Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción

La pendiente de esta línea representa a  $-E/R$ , por tanto conociendo que  $R = 8,314 \text{ KJ/Kmol}$ , se determina que:

$$-\frac{E}{R} = -3005$$

$$E = 3005 \cdot 8,314 \text{ kJ / kmol}$$

$$E = 24983,57 \text{ kJ / kmol}$$

$$E = 24,983 \text{ kJ / kmol}$$

Si se compara este valor  $24,98 \text{ kJ/mol}$  con algunos citados en la literatura, tabla 2.1.4, para procesos kraft e hidroalcohólicos de coníferas y latifoliadas se puede comprobar que se encuentra en el mismo orden que el obtenido anteriormente. Este valor bajo en la energía de activación apunta a que no es la etapa de reacción química la controlante en este proceso.

Tabla 2.16 Datos de energías de activación reportados en la literatura

Material fibroso	Tipo de pulpeo	Energía de Activación, kJ/mol	Referencia
Abeto	Sosa	32,00	(Aziz, 1989)
Abeto	Kraft	32,20	(Nuñez, 1990)
Pino	Kraft	34,26	(Srinivasan, 1997)
Abeto	Hidroalcohólico	28,10	(Larocque, 1941)
Eucaliptus	Hidroalcohólico	33,00	(Pererira, 1986)
Bagazo	Hidroalcohólico	29,30	(Nuñez, 1992)
Pino	Hidroalcohólico	30,00	(April, 1982)
Bagazo	Hidroalcohólico con NaOH	24,98	Este trabajo

La similitud en los valores se puede explicar por la existencia de mecanismos cinéticos similares, Kleinert (*Kleinert, 1975*), supone esto cuando explica que la etapa de deslignificación sigue un mismo mecanismo de reacción independientemente del agente de pulpeo utilizado durante el pulpeo isotérmico.

### 2.1.7 Aproximación a la expresión de la velocidad de reacción

En este caso se ensaya una reacción cuya expresión de la velocidad de reacción se expresa de la siguiente forma:

$$-dc_A/dt = k * [c_A]^a * [c_B]^b * [c_C]^c$$

Para determinar k, a, b y c, se le aplica log, de modo que se obtiene una ecuación del tipo:

$y = a_0 + a_1 * x_1 + a_2 * x_2 + a_3 * x_3$ , para obtener los coeficientes, la ecuación se resuelve por el método de los mínimos cuadrados

Condiciones de operación:

% de etanol empleado en la cocción: 45%

Tiempo de cocción: 15 min

Variables independientes:

$x_1$ : temperatura: 155 - 175<sup>0</sup>C

$x_2$ : % de hidróxido de sodio: 1 - 4,5%

$x_3$ : % de lignina inicial en el bagazo: 22 - 25%

Variables dependientes:

% de lignina residual en el bagazo

**Tabla 2.17. Matriz experimental y resultados**

Nro	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1, \%$	$dy_1/dt=v_0$
1	155	4,5	25	15,88	0,608
2	175	4,5	25	16,24	0,584
3	155	1,0	25	18,63	0,425
4	175	1,0	25	16,49	0,567
5	155	4,5	22	12,72	0,619
6	175	4,5	22	14,74	0,484
7	155	1,0	22	18,13	0,258
8	175	1,0	22	17,01	0,333

Se propone ensayar la siguiente ecuación:

$$v = k \cdot e^{-E/RT} \cdot [c_L]^L \cdot [c_e]^e \cdot [c_s]^s$$

donde:

$c_L$ : concentración de lignina

$c_e$ : concentración de etanol

$c_s$ : concentración de hidróxido de sodio

si se aplica logaritmo a la ecuación propuesta a ensayar se obtiene:

$$\log V = \log k - E/RT + L \cdot \log [c_L] + e \cdot \log [c_e] + s \cdot \log [c_s]$$

que es de la forma :

$$y = b_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3$$

Teniendo en cuenta que en este caso "y" es la velocidad, se obtiene el modelo siguiente:

$$y = 48,08 - 2934 \cdot x_1 + 0,089 \cdot x_2 - 0,06125 \cdot x_3$$

del cual se deduce:

$$b_0 = 48,08 = \log k + e \cdot \log [c_e]$$

$$a_1 = -2934 = -E/R$$

$$a_2 = 0,089 = L$$

$$a_3 = -0,0612 = s$$

de modo que se puede plantear la ecuación de velocidad siguiente:

$$v = 48,08 \cdot e^{-2934/T} \cdot C_L^{0,089} \cdot C_S^{-0,061}$$

Del análisis de experiencias realizadas de pulpeo de bagazo con etanol, figuras 2.1 y 2.2, se ha visto que en condiciones similares de composición inicial en el licor de cocción, temperatura, presión y tiempo de cocción, se han obtenido porcentajes de deslignificación marcadamente diferentes, esto se debe fundamentalmente al hecho de que los experimentos se han realizado en diferentes sistemas a distintas condiciones, los dos sistemas en que se han realizado los estudios cuyos resultados se han planteado en el trabajo son:

Sistema 1: Digestor donde la mezcla se calienta de forma indirecta a través de una resistencia eléctrica

Sistema 2: Digestor donde la mezcla se calienta de forma directa a través de la inyección de vapor al interior del equipo

Se han realizado experiencias de pulpeo en cada uno variando la temperatura, el tiempo de cocción y los porcentajes de hidróxido de sodio y etanol. En cada experiencia la

variable medida ha sido el porcentaje de lignina residual en el bagazo. Los resultados de cada cocción aparecen en las tablas 2.11 y 2.12 que se mostraron anteriormente.

La variación del porcentaje de lignina residual y el porcentaje de deslignificación para las diferentes condiciones de cocción aparecen en la figura 2.4 y 2.5 respectivamente, donde C.I se refiere a las experiencias realizadas en el digestor de calentamiento indirecto y C.D al de calentamiento directo.

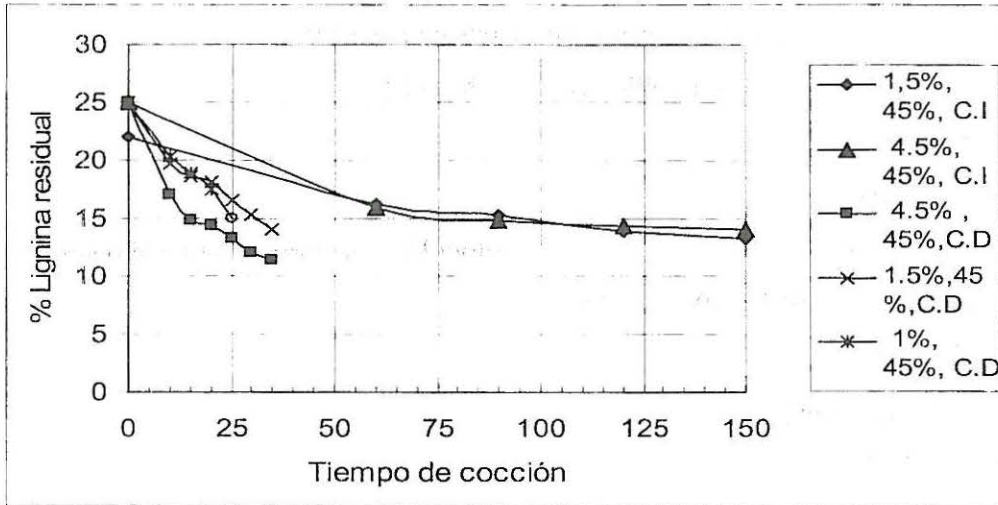


Figura 2.4 Lignina residual en función del tiempo

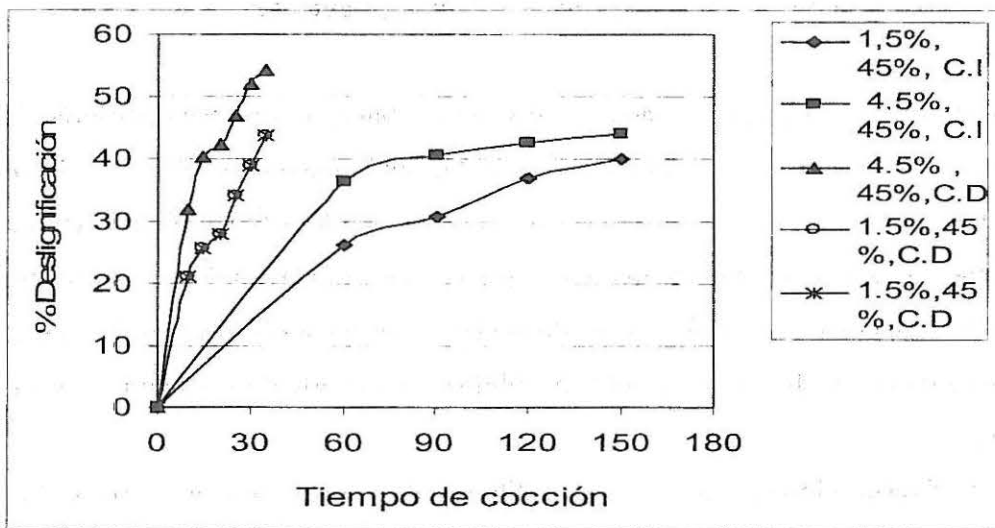


Figura 2.5 Evolución de la extracción de lignina en función del tiempo

Como se observa en las figuras anteriores, en las cocciones realizadas en el digestor de calentamiento directo, el porcentaje de deslignificación es mayor en todos los tiempos de cocción analizados si se compara con el de las experiencias del digestor de

calentamiento indirecto, por lo que se produce la cocción de la pulpa en un tiempo mucho menor que en el caso de las pulpas cocinadas en el digestor donde el calentamiento se efectúa de forma indirecta.

Del análisis anterior y para dar cumplimiento al objetivo planteado en el estudio cinético referido a la estimación de la difusividad de la lignina separada, se procede a estimar esta propiedad en los dos sistemas estudiados.

### 2.1.8 Estimación de la difusividad de la lignina en los dos sistemas estudiados

En este epígrafe se realiza un análisis de las experiencias realizadas en los dos tipos de digestores empleados, donde la diferencia fundamental ha estado dada por la forma de calentamiento utilizada para llevar la mezcla a la temperatura de cocción.

- Sistema 1: Digestor donde la mezcla se calienta de forma indirecta
- Sistema 2: Digestor donde la mezcla se calienta de forma directa

En la literatura se han reportado métodos y ecuaciones que se han desarrollado para estimar la difusividad en sistemas sólido-líquido. Treybal (*Treybal, 1977*), desarrolló varias correlaciones para diferentes formas de la partícula sólida a través de las cuales se puede calcular la difusividad en estado estacionario. Estas correlaciones también se han representado de forma gráfica en ese texto, figura 4.2, página 94.

De acuerdo a las características del sistema en estudio se selecciona la siguiente ecuación:  $E=f(D\theta/a^2)$

donde:

E: porcentaje de soluto extraído

$\theta$ : tiempo

a: diámetro promedio del sólido

Para fundamentar su uso se plantearon varias consideraciones:

- Se supone difusividad constante
- Al inicio la concentración de soluto,  $ca_0$ , es uniforme en todo el sólido y éste se encuentra embebido en un medio tal que el soluto se difundirá fuera del mismo, es decir, no habrá resistencia a la difusión en el fluido que rodea al sólido
- La concentración en la superficie del sólido se corresponde con  $ca_\infty$  y se mantiene invariable con el transcurso del tiempo
- Si la difusión se dejara continuar indefinidamente, la concentración alcanzaría el valor uniforme  $ca_\infty$  y  $ca_0 - ca_\infty$  es una medida de la cantidad de soluto removido.

- A un tiempo igual a  $\theta$ , la difusión estará dada por  $c_{A\theta}$ . La cantidad  $c_{A\theta} - c_{A\infty}$  es una medida de la cantidad de soluto sin extraer
- Se considera que las partículas de bagazo tienen forma cilíndrica, y son de diámetro y longitud constantes

A continuación se muestran los cálculos para la estimación de la difusividad en los dos sistemas:

**Tabla 2.18 Estimación de la difusividad en los sistemas de calentamiento directo e indirecto**

Caso 1: Calentamiento directo	Caso 2: calentamiento indirecto
Tiempo de cocción: 20 min= 1200 seg $c_{A\theta} = 0,16$ g de lignina/ g de bagazo	Tiempo de cocción: 20 min= 1200 seg $c_{A\theta} = 0,21$ g de lignina/ g de bagazo
Cálculo de la difusividad, D [cm <sup>2</sup> /seg] $c_{A0} = 0,25$ g de lignina/ g de bagazo $c_{A\infty} = 0,045$ g lignina/g de bagazo $c_{A\theta} = 0,16$ g de lignina/ g de bagazo E (fracción de soluto sin extraer)= $\frac{c_{A\theta} - c_{A\infty}}{c_{A0} - c_{A\infty}} = \frac{0,16 - 0,045}{0,25 - 0,045} = 0,56$	Cálculo de la difusividad, D [cm <sup>2</sup> /seg] $c_{A0} = 0,25$ g de lignina/ g de bagazo $c_{A\infty} = 0,045$ g lignina/g de bagazo $c_{A\theta} = 0,21$ g de lignina/ g de bagazo E (fracción de soluto sin extraer)= $\frac{c_{A\theta} - c_{A\infty}}{c_{A0} - c_{A\infty}} = \frac{0,21 - 0,045}{0,25 - 0,045} = 0,80$
La lectura de la abscisa de la figura 4.2 del Treybal, es $\frac{D\theta}{a^2}$ y en este caso es igual a 0,16; por lo que D= $\frac{0,16 \cdot a^2}{\theta} = \frac{0,16 \cdot (0,015)^2}{1200} = 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{seg}$	Similar al caso anterior, la lectura de la abscisa de la figura 4.2 del Treybal, es $\frac{D\theta}{a^2}$ y en este caso es igual a 0,01; por lo que D= $\frac{0,01 \cdot a^2}{\theta} = \frac{0,01 \cdot (0,015)^2}{1200} = 0,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{seg}$

Como puede verse la difusividad en el caso en el que el calentamiento se realiza con vapor es mucho mayor que en el caso en que el calentamiento es realizado de forma indirecta. Lo que explica el porque de la necesidad de emplear tiempos de cocción mayores para obtener el grado de deslignificación adecuado en el sistema que emplea el método de calentamiento indirecto.

De la misma forma que se han obtenido ecuaciones para estimar la difusividad en sistemas sólido-líquido, varios autores han planteado correlaciones para la determinación del coeficiente de transferencia de masa en estos sistemas, (**Treybal, 1977**).

Dada las características del sistema en estudio, difusión a través de un sólido embebido en un líquido, se utiliza la siguiente correlación la cual aparece en la tabla 3.3 del Treybal, la misma comprende el movimiento del fluido a través de un lecho de pellets:

$$\frac{F}{G} \cdot S^{0,58} = 0,442 \left( \frac{Re''}{\varepsilon} \right)^{-0,31}$$

y se cumple para el intervalo:

$$\left( \frac{Re''}{\varepsilon} \right) = 125 - 5000$$

Lo primero es comprobar que este intervalo se cumple para los casos de estudio.

**Tabla 2.19 Estimación del coeficiente de transferencia de masa en los sistemas de calentamiento directo e indirecto**

<b>Caso 1: calentamiento con vapor</b>	<b>Caso 2: Calentamiento resistencia eléctrica</b>
$\mu_{mezcla} = 0,8487 \text{ cP} = 0,8487 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm seg}$ la mezcla comprende etanol, NaOH y agua $\rho_{mezcla} = 0,867 \text{ g/cm}^3$	$\mu_{mezcla} = 0,8487 \text{ cP} = 0,8487 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm seg}$ la mezcla comprende etanol, NaOH y agua $\rho_{mezcla} = 0,867 \text{ g/cm}^3$
Cálculo de la velocidad de masa, $G'$ [g/seg $\text{cm}^2$ ] Se supone que en la cocción se alcanza una velocidad cercana a la del vapor que se inyecta. La velocidad del vapor se determina de acuerdo a la presión del mismo (7 kgf/cm <sup>2</sup> ), en la tabla 1.1, Pávlov. Haciendo los cálculos se determina en este caso $G' = 1300,5 \text{ g/seg cm}^2$	Cálculo de la velocidad de masa, $G'$ [g/seg $\text{cm}^2$ ] En este caso la velocidad se estima tomando en cuenta la velocidad de agitación del digestor, la cual es igual a: 2,5m/s. Haciendo los cálculos se determina que $G' = 950,75 \text{ g/seg cm}^2$
Cálculo del $Re''$ $Re'' = \frac{dp \cdot G'}{\mu}$ $dp = \text{diámetro promedio de partículas}$ se determinó que el bagazo tiene un $dp = 0,03 \text{ cm}$ $Re'' = \frac{0,03 \cdot 1300,5}{0,848 \cdot 10^{-2}} = 4597,03$ $\varepsilon = \text{volumen de vacío fraccional en un lecho}$ $a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{dp}$ $a = \text{superficie específica del sólido} =$ $\frac{dp}{2} = \frac{0,03}{2} = 0,015$ $\varepsilon = 1 - \frac{a \cdot dp}{6}$	Cálculo del $Re''$ $Re'' = \frac{dp \cdot G'}{\mu}$ $dp = \text{diámetro promedio de partículas}$ el bagazo tiene un $dp = 0,03 \text{ cm}$ $Re'' = \frac{0,03 \cdot 716,75}{0,848 \cdot 10^{-2}} = 2911,67$ $\varepsilon = \text{volumen de vacío fraccional en un lecho}$ $a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{dp}$ $a = \text{superficie específica del sólido} =$ $\frac{dp}{2} = \frac{0,03}{2} = 0,015$ $\varepsilon = 1 - \frac{a \cdot dp}{6}$

$\varepsilon=0,999$ $\left(\frac{Re''}{\varepsilon}\right) = 4643,47$ $Sh = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{ab}} = 3,26 \cdot 10^4$ $\frac{F}{G} \cdot S^{0,58} = 0,442 \left(\frac{Re''}{\varepsilon}\right)^{-0,31}$ $F = 0,117 \text{ g/seg cm}^2$	$\varepsilon=0,999$ $\left(\frac{Re''}{\varepsilon}\right) = 2940,21$ $Sh = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{ab}} = 5,22 \cdot 10^6$ $\frac{F}{G} \cdot S^{0,58} = 0,442 \left(\frac{Re''}{\varepsilon}\right)^{-0,31}$ $F = 0,0038 \text{ g/seg cm}^2$
--	---

## 2.2 Experiencias de pulpeo de bagazo de caña de azúcar con alto porcentaje de etanol en volumen (aproximadamente 50%)

Se realizaron experimentos a presiones en la cocción superiores a los 10 kgf/cm<sup>2</sup> con el objetivo de estudiar el impacto del empleo de presiones mayores a las aplicadas en el proceso con hidróxido de sodio en la resistencia del papel para ondular. Como variables dependientes se plantearon: porcentaje de hidróxido de sodio, hidromódulo y tiempo de cocción; como variables dependientes se evalúa el rendimiento y el CMT.

### 2.2.1 Impacto sobre el rendimiento y el CMT (bagazo cubano)

En el trabajo (*Area, 2002*), explica que al introducir en el licor de cocción alcohol se produce una elevación de la presión de vapor en el sistema. Por otro lado las cantidades de los productos químicos en el licor de cocción pueden calcularse por dos métodos, en la primera se calcula el porcentaje de estos productos en función de la masa de bagazo seco y en la segunda se hace esta determinación en función del hidromódulo, por tal motivo en esta última variante al emplearse en la cocción un hidromódulo de 5:1 se emplean mayores cantidades de etanol.

Es por lo anterior que si se toma en cuenta el porcentaje óptimo obtenido en los experimentos anteriores, 45%, la presión en el sistema podría superar los 7 kg/cm<sup>2</sup>, que es la presión a la que trabajan los digestores industriales de estos procesos.

Por esto se decidió realizar un diseño experimental, en el que las cantidades a emplear de etanol se calculó en función del hidromódulo utilizando los valores óptimos del estudio experimental anterior. Este estudio se hace con el objetivo de conocer el impacto sobre la propiedad CMT, de presiones superiores a los 7 kg/cm<sup>2</sup> en la cocción. Los experimentos fueron realizados en un digestor piloto de 2 litros de capacidad, la mezcla se calentó a través de una resistencia eléctrica.

Condiciones de operación:

Temperatura de trabajo: 175 °C

Porcentaje de etanol: 45%

Presión de trabajo: 14 kgf/cm<sup>2</sup>

$x_1$  = tiempo de cocción, min

$x_2$  = % de NaOH

$x_3$  = hidromódulo, se ensaya con diferentes hidromódulos ya que se quiere estudiar el impacto de presiones mayores en el rendimiento y la CMT del papel formado con pulpa hidroalcohólica.

En hojas formadas con pulpa semíquímica de bagazo a la hidróxido de sodio la propiedad de resistencia CMT dio un valor promedio  $160 \pm 10$  N, si se calcula el valor promedio de las hojas formadas con pulpa hidroalcohólica de bagazo se obtiene que es igual a 154 N, tabla siguiente, valor que se encuentra dentro del rango de las hojas de pulpa a la hidróxido de sodio.

**Tabla 2.20 Experimentos y resultados planificados**

No.	$x_1$	$x_2$	$x_3$	pH <sub>licor</sub>	Rendimiento	CMT <sub>pulpa de bagazo</sub>
1	30	2,5	10:1	5,87	82,13	147,50
2	30	1,5	10:1	5,43	83,66	133,00
3	30	2,5	5:1	5,72	82,83	142,50
4	45	1,5	5:1	5,37	85,16	146,00
5	45	2,0	7,5:1	5,42	85,46	166,50
6	45	2,0	7,5:1	5,42	83,44	165,00
7	60	2,5	10:1	5,65	81,18	169,50
8	60	1,5	10:1	5,23	82,62	172,00
9	60	2,5	5:1	5,54	82,09	154,50
10	60	1,5	5:1	5,10	82,04	154,00

Los menores valores de CMT se obtienen en las experiencias 1, 2 y 3, las que ocurren bajo el menor tiempo de cocción de los empleados en este estudio, 30 minutos, esto se debe a que en este sistema como el calentamiento de la mezcla es de forma indirecta se necesita un mayor tiempo para alcanzar mejores resultados.

### 2.2.2 Cinética del pulpeo hidroalcohólico a bajas temperaturas (bagazos argentino y colombiano).

El presente trabajo apunta a obtener pulpas hidroalcohólicas de bagazo de alto rendimiento (aproximadamente 80%) bajo condiciones moderadas de elaboración (presiones de proceso inferiores a 10 kg/cm<sup>2</sup>), incluyendo como alternativa la utilización

de hidróxido de sodio en bajas cantidades. Esto posibilitaría la adaptación de fábricas existentes a la utilización de dicho proceso, de mínimo impacto ambiental. Se realizaron estudios en los laboratorios CICELPA de Colombia y PROCYP de Argentina.

Se pretende desarrollar una tecnología ambientalmente compatible y económicamente competitiva de producción de cartones para corrugar, empleando materias primas renovables, para ello se parte de los beneficios que puede lograr la integración material y energética de los productos derivados de la caña de azúcar.

El estudio global incluye la posibilidad de utilizar las ligninas extraídas en productos de alto valor agregado, contribuyendo positivamente a la eficiencia económica del proceso.

### **Materiales y métodos**

Las determinaciones se realizaron en general según normas TAPPI siguientes, salvo las excepciones detalladas.

- a. Norma TAPPI T257 "Preparación de material para análisis químico"
- b. Norma TAPPI T233 "Fiber length of pulp by classification"

Las técnicas utilizadas para los análisis químicos (según la numeración de la Tabla 1) fueron:

1. Norma TAPPI T204 "Solvent Extractive of Wood and Pulp".
2. Norma TAPPI T207 "Water Solubility of Wood and Pulp".
3. Norma TAPPI T222 "Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp"
4. Useful Methods TAPPI UM250 "Acid-soluble Lignin in Wood and Pulp"
5. Método para Determinación de la Celulosa Pura, según K. Seifert.
6. Norma TAPPI T212 "One Percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp".
7. Norma TAPPI T211 "Ash in Wood and Pulp".
8. Norma TAPPI T9 "Holocellulose"
9. Norma TAPPI T203 "Alfa, beta and gamma cellulose"

### **Argentina**

Se utilizó bagazo provisto por la Planta Industrial Ledesma S.A. Jujuy, Argentina. Con respecto a la variedad de la caña de azúcar, solamente se conoce que es una mezcla de varias de ellas, utilizadas normalmente en el establecimiento. Según datos de origen, las muestras fueron desmeduladas en seco y secadas a 60°C.

La preparación del material para análisis químicos se realizó utilizándose para la molienda un equipo tipo Willey. Se efectuó un cuarteo según norma TAPPI T 605, para obtener la muestra para realizar las cocciones, los análisis químicos y la clasificación de fibras.

La clasificación granulométrica en seco del material recibido de las fábricas, y utilizado en las cocciones, se realizó con mallas 4, 10, 18, 20, 40, 60 y 80 mesh.

Para la caracterización microscópica del bagazo se procedió al disgregado del material utilizando una solución de clorito de sodio al 2% en medio ácido (Nuñez, 1999). Para la clasificación de fibras se utilizó el clasificador Bauer-McNett, con tamices de 30, 50, 100, 150 y 200 mesh (0,595, 0,297, 0,149, 0,105, y 0,074 mm respectivamente).

Las experiencias se realizaron en un micro reactor de 200 mL de capacidad, calentado eléctricamente. La temperatura se midió por medio de una termoresistencia, y la presión mediante un manómetro de Bourdón. Se realizó un calentamiento muy lento, midiéndose las presiones correspondientes en la curva ascendente y descendente.

Con el fin de encontrar la máxima temperatura de trabajo a presiones inferiores a  $9 \text{ kg/cm}^2$ , se determinaron las relaciones entre presión y temperatura para el sistema etanol:agua, con y sin agregado de NaOH.

Las mezclas con las cuales se realizó el trabajo (en todos los casos se trabajó con etanol azeotrópico) fueron:

- Etanol:agua: 50:50 (% en volumen)
- Etanol:agua: 50:50 (% en volumen) + 3% de NaOH sobre bagazo seco

El diseño contempló la obtención de pulpas con una mezcla 50:50 etanol:agua a  $150^\circ\text{C}$  en cocciones sin NaOH y con 3% de NaOH. Se realizaron cinco cocciones (0% NaOH) con el objetivo de definir el tiempo necesario para obtener un rendimiento del 80%. Como se encontró que los resultados del pulpeo a 30 minutos eran irrelevantes, se decidió eliminar ese punto de las cocciones con 3% de hidróxido de sodio. El tiempo para alcanzar la temperatura máxima fue de 25 min. El pH inicial en las cocciones con 0% NaOH se ajustó a 7, y con 3% de NaOH fue de 11,9.

Para cargar los microdigestores se practicó al material un desfibrado suave, con el objetivo de homogeneizarlo, reduciendo el tamaño de los trozos más grandes.

Se cargó la cantidad equivalente a 12 gramos secos de bagazo seco al aire, compactándolo mecánicamente. Luego de cumplido el período de cocción, se enfrió el digestor bajo chorro de agua. Se escurrió el licor residual y se midió el pH final.

El lavado del bagazo se realizó con etanol azeotrópico durante 2,5 horas en un equipo de extracción Soxhlet.

Una vez quitado el alcohol del equipo de extracción, se lavó el material con agua caliente en el mismo equipo, agregando el líquido desde la parte superior.

El rendimiento de las cocciones se obtuvo por dos métodos: por diferencia de peso, secando el material en su totalidad en estufa a 105°C y por cuantificación de sólidos en los licores residuales y líquidos de lavado, secando la totalidad de los líquidos para obtener el contenido de sólidos extraídos del material. No se encontraron diferencias significativas entre ambos métodos.

El grado de deslignificación se determinó midiendo el contenido de lignina residual en pulpas (método Klason, insoluble y soluble). Se molió todo el material hasta que una fracción mayor al 80% pasó por un tamiz de 40 mesh, realizando el análisis sobre esa fracción.

Para el análisis de los resultados se utilizaron técnicas estadísticas adecuadas, y un software específico.

### Colombia

El bagazo fue provisto por la empresa Propal de Colombia, proveniente de distintos ingenios. Es sometido a 2 etapas de desmedulado: un 1° desmedulado en seco en la planta azucarera y 2° desmedulado en húmedo en la fábrica de papel. Sumando ambos, se extrae aproximadamente un 30% en peso (médula). Seco al aire, presenta una humedad de 26,8%.

La clasificación granulométrica en seco, con mallas 20, 40, 60 y 80 mesh, Norma Icontec 32, (0,841, 0,420, 0,250 y 0,177 mm respectivamente), se realizó en un equipo MLW.

Para las cocciones, se utilizó un digestor marca MK de 6 litros de capacidad y sistema de recirculación, con controles de temperatura y presión. La cantidad de muestra tratada fue de 460 g (seco 100%); volumen del licor de 4,6 litros, y tiempo de elevación de temperatura de 45 min.

Se realizaron 6 experiencias a 162 °C, utilizando relaciones etanol-agua de 52 y 62 % y una carga alcalina de 2,5 % (sbs). Para un hidromódulo de 1:10, cumplido el tiempo variable a máxima temperatura, se enfrió el digestor externamente con agua fría para evitar evaporación y se sacaron los licores para su evaluación. Se realizan 2 lavados sucesivos de 15 minutos con mezcla etanol-agua 50:50 y un último lavado con agua por 15 min (todo a temperatura ambiente) y se guardaron los licores para posteriores determinaciones químicas.

Se evaluó el rendimiento sobre una muestra representativa de la pulpa obtenida y se comparó con el rendimiento proveniente de la determinación de los sólidos extraídos en

el licor de cocción y líquidos de lavado. Ambos dieron resultados similares. Para la determinación del grado de deslignificación, se desfibró el material y sobre el mismo se determinó lignina Klason insoluble y soluble, por espectro ultravioleta a 210 nm.

## Resultados y Análisis

### Caracterización de la materia prima

La caracterización de los bagazos argentino y colombiano se presenta en anexo.

### Relaciones presión-temperatura en pulpeo hidroalcohólico

En la tabla 2.2.4 se informan los resultados de las mediciones de presión correspondientes a las mezclas etanol-agua, realizadas para determinar el rango de trabajo. Se presentan los promedios de las mediciones ascendentes y descendentes para las mezclas etanol: agua sin NaOH, y los valores de la curva ascendente con NaOH.

**Tabla 2.21:** Presiones (manométricas) del sistema etanol-agua con y sin NaOH (marcado: rango aproximado de trabajo)

Temperatura	Etanol-Agua	Etanol-Agua	Etanol-Agua	Agua**
	50/50%	40/60%	50/50% + 3% NaOH*	100%
(°C)	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )
135	5,2	4,9	5,3	2,2
140	6,0	5,8	6,2	2,7
145	7,0	6,7	7,2	3,2
150	8,2	7,8	8,4	3,8
155	9,5	9,0	9,7	4,5
160	11,0	10,5	11,4	5,3
165	12,8	12,2	13,2	6,1
170	14,8	14,2	15,4	7
175	17,2	16,5	18,0	8,1
180	20,0	19,2	20,9	9,2
185	23,2	22,3	24,4	10,4

\* Agregado considerando una relación licor/bagazo (hidromódulo) supuesto de 8.

\*\* Medido con fines comparativos

Si bien la utilización de una temperatura cercana a 140°C permitiría trabajar a una presión de aproximadamente 6 kg/cm<sup>2</sup>, lo cual sería muy favorable a la adaptación de tecnologías existentes, la deslignificación con este sistema en esas condiciones es prácticamente nula.

Se verificó entonces que la máxima temperatura permisible de los sistemas en estudio para no exceder los 9 kg/cm<sup>2</sup> de presión es de 150°C (correspondientes a 8 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente). Con esto se podrían utilizar los digestores existentes en las fábricas, con modificaciones menores, siempre que los materiales de construcción soporten el sistema alcohólico, y el medio ácido. No obstante, se realizaron cocciones a 162°C (Colombia) contemplando la posibilidad de tener un digestor que pueda trabajar a presiones de 11 kg/cm<sup>2</sup>.

### Resultados de las cocciones

El diseño y la codificación se presentan en la tabla 2.2.5.

**Tabla 2.22:** Diseño de cocciones y codificación

Argentina						
Temperatura	150°C					
Relación etanol:H <sub>2</sub> O	50:50					
tiempo a Tmax (t)	30	60	90	120	150	
Codificación	150-30-50-0	150-60-50-0	150-90-50-0	150-120-50-0	150-150-50-0	
Codificación	-	150-60-50-3	150-90-50-3	150-120-50-3	150-150-50-3	
Colombia						
Temperatura	162°C					
Relación etanol:H <sub>2</sub> O	52:48			62:38		
tiempo a Tmax (t)	90	120	150	90	120	150
Codificación	162-90-52- 2,5	162-120-52- 2,5	162-150-52- 2,5	162-90-62- 2,5	162-120-62- 2,5	162-150-62- 2,5

**Codificación:** Temperatura (°C)- tiempo a T max. (min.)- % etanol (V/V) - % NaOH (sbs)

Los resultados de pH final, rendimiento de las cocciones, y lignina Klason de las pulpas se muestran en la Tabla 2.23

**Tabla 2.23** Resultados de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo

Cocción	pH final	Rendimiento sobre pulpa	Lignina Insoluble**	Lignina Soluble**	Lignina Total ***	Lignina ****	Designificación
		(%)	(% sps)	(% sps)	(% sps)	(% sbso)	(%)
150-30-50-0	-	88,14	18,75	1,48	20,23	17,83	19,2
150-60-50-0	-	85,18	17,92	1,48	19,40	16,52	25,1
150-90-50-0	4,9	84,35	18,27	1,45	19,72	16,63	24,6
150-120-50-0	4,9	80,90	17,78	1,34	19,12	15,47	29,9
150-150-50-0	4,9	81,94	17,61	1,28	18,89	15,48	29,8
150-60-50-3	6,5	86,21	17,47	1,37	18,84	16,24	26,4
150-90-50-3	6,5	83,23	17,05	1,26	18,31	15,24	30,9
150-120-50-3	6,3	82,83	15,47	1,25	16,72	13,85	37,2
150-150-50-3*	6,2	80,91	15,11	1,22	16,33	13,21	40,1
150-150-50-2,5	6,2	82,95	16,92	1,28	18,20	15,10	31,6
150-150-0-3	5,6	85,66	21,95	1,29	23,24	19,91	9,8
162-90-52-2,5	6,0	86,05	1,52	16,94	18,46	15,88	35,2
162-120-52-2,5	6,0	82,80	1,48	15,80	17,28	14,31	41,6
162-150-52-2,5	6,0	81,03	1,44	16,87	18,31	14,84	39,4
162-90-62-2,5	6,1	83,56	1,48	15,63	17,11	14,30	41,7
162-120-62-2,5	6,1	81,64	1,56	15,19	16,75	13,67	44,2
162-150-62-2,5	6,0	82,44	1,64	13,39	15,03	12,39	49,4

**Codificación:** Temperatura (°C)- tiempo a T max. (min.)- % etanol (V/V) - % NaOH (sbs)

\*Los datos presentados corresponden al promedio de dos cocciones, siendo los coeficientes de variación de los parámetros medidos, menores al 5%.

\*\* Ver Anexo

\*\*\* Lignina total (insoluble + soluble) calculado sobre pulpa seca (%sps)

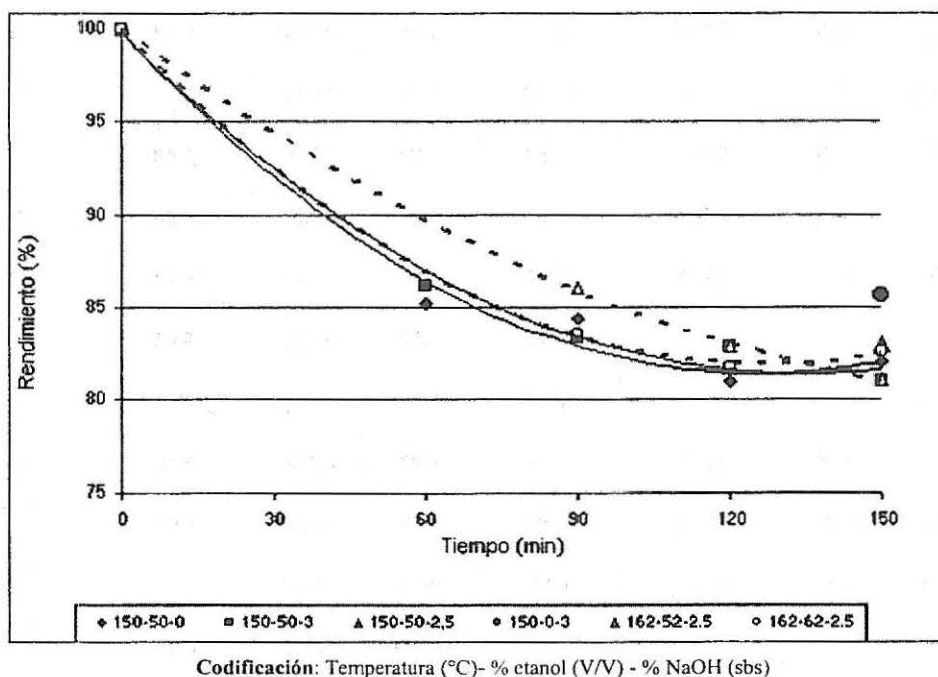
\*\*\*\* Cálculo de Lignina x Rendimiento para obtener el valor sobre bagazo inicial seco (%sbso)

En la primera hora de cocción se neutralizó la totalidad del hidróxido de sodio, posiblemente por reacción con los extractivos saponificables y desacetilación de las hemicelulosas.

La evolución de los rendimientos en función del tiempo, en cocciones hidroalcohólicas de bagazo se presentan en la figura 2.6.

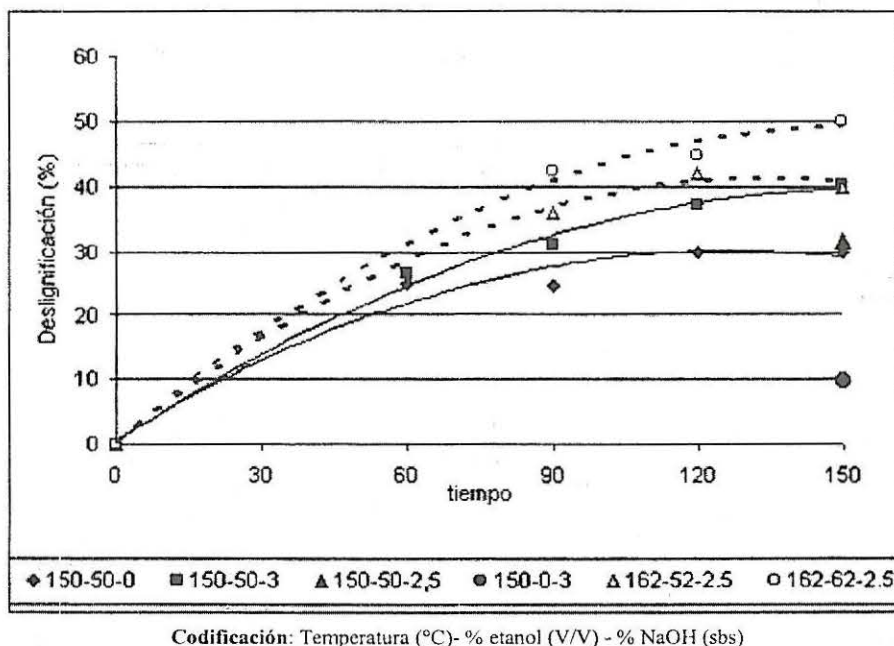
Se observa que las curvas no presentan diferencias significativas.

En las curvas de rendimiento en función del tiempo pueden identificarse dos pendientes, una de pérdida rápida de material, y otra mucho más lenta, podemos observar que la pendiente de la recta a tiempos altos presenta una tendencia levemente descendente, por lo que podría suponerse que a mayor tiempo proseguirá la pérdida de material pero con una lentitud extrema.



**Figura 2.6** Evolución del rendimiento en función del tiempo.

La evolución de la extracción de lignina en función del tiempo para las condiciones en estudio, se presenta en la figura 2.7.



**Figura 2.7** Evolución de la extracción de lignina en función del tiempo.

Según se observa, la cocción realizada sin hidróxido de sodio, produce una deslignificación inferior a las demás condiciones estudiadas.

A 150 °C las curvas de deslignificación para 0% y 3% de NaOH son bien diferentes (líneas llenas). En las condiciones planteadas, aproximadamente un 15 % de la lignina puede extraerse en 30 minutos en ambos casos.

Cuando no se agrega hidróxido de sodio, en 120 minutos el porcentaje aumenta a un 30 %. A partir de allí la extracción de lignina es nula.

Con 3 % de NaOH en 150 minutos se extrae aproximadamente un 40 % de la lignina originalmente presente en el bagazo, y aparentemente la remoción continuaría a mayores tiempos.

Es evidente que el hidróxido de sodio extrajo componentes que permitieron abrir la estructura del complejo lignina-carbohidratos, haciendo más accesible el licor y como consecuencia, la deslignificación.

Analizando las curvas a 162 °C y una carga alcalina de 2,5 % (líneas punteadas), el aumento de la relación etanol-agua de 52 a 62 % aumenta los porcentajes de deslignificación, siendo el máximo obtenido a 150 minutos del 50 %.

La selectividad del proceso es una medida importante para verificar el comportamiento del sistema en pulpas semiquímicas (*Sjöstrom, 1993*).

La determinación de selectividad en este caso fue calculada con relación a la extracción de lignina y otros materiales (incluye polisacáridos y extractivos). Estas relaciones, se presentan en la Tabla 2.23 y figura 2.8

**Tabla 2.24** Determinación de la selectividad de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo

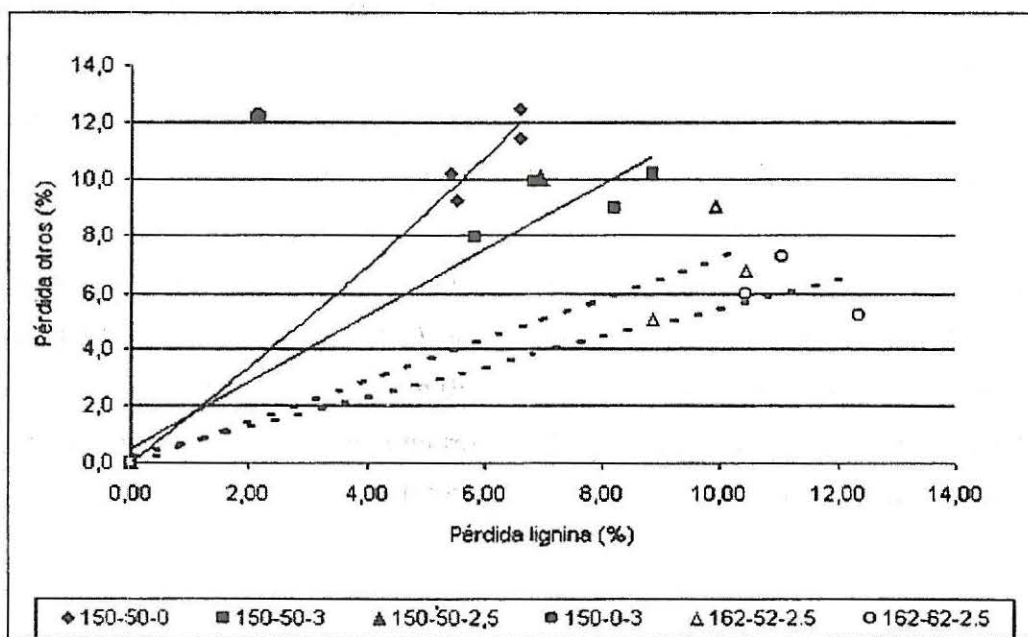
Código	Pérdida material (% sbso)*	Extracción lignina (% sbso)**	Extracción otros (% sbso)***	Selectividad ****
<b>Argentina</b>				
150-60-50-0	12,79	5,54	7,25	0,76
150-90-50-0	13,40	5,43	7,97	0,68
150-120-50-0	16,15	6,59	9,56	0,69
150-150-50-0	17,53	6,58	10,95	0,60
150-60-50-3	13,79	5,82	7,97	0,73
150-90-50-3	16,77	6,82	9,95	0,69
150-120-50-3	17,17	8,21	8,96	0,92
150-150-50-3	19,09	8,85	10,24	0,86
<b>Colombia</b>				
162-90-52-2,5	13,95	8,86	5,09	1,74
162-120-52-2,5	17,20	10,43	6,77	1,54
162-150-52-2,5	18,97	9,90	9,07	1,09
162-90-62-2,5	16,44	10,44	6,00	1,74
162-120-62-2,5	18,36	11,07	7,29	1,52
162-150-62-2,5	17,56	12,35	5,21	2,37

\* 100% menos el rendimiento.

\*\* Considerando lignina inicial: 22,06% sbso (Argentina) y 24,50% sbso (Colombia)

\*\*\* Pérdida de material menos lignina extraída

\*\*\*\* Lignina extraída / extracción otros compuestos



**Figura 2.9** Curva de selectividad de cocciones hidroalcohólicas de bagazo

El análisis de las curvas de selectividad muestra que el proceso sin NaOH es el menos selectivo. Las selectividades, en general, aumentan con el agregado de álcalis, y con el incremento de la temperatura y de la relación etanol-agua.

Se ensayó una cinética de primer orden con respecto a la lignina residual, y se calcularon las constantes de velocidad de reacción para las distintas condiciones de cocción.

Se asume que la velocidad de deslignificación es proporcional al producto de la lignina no removida y a la concentración de reactivos químicos en el licor para una dada temperatura, entonces la velocidad de reacción se puede representar con la siguiente ecuación:

$$-dL/dt = k [OH^-] [Etanol] L$$

donde:

$-dL/dt$ = velocidad de deslignificación

$k_0$ = constante de la velocidad de deslignificación

$[OH^-]$ = concentración de NaOH en el licor

$[Etanol]$ = concentración de etanol en el licor

$L$ = contenido de lignina de la pulpa (% sbso)

Para condiciones constantes de pulpeo, temperatura y composición del licor, la ecuación (1) toma la forma:

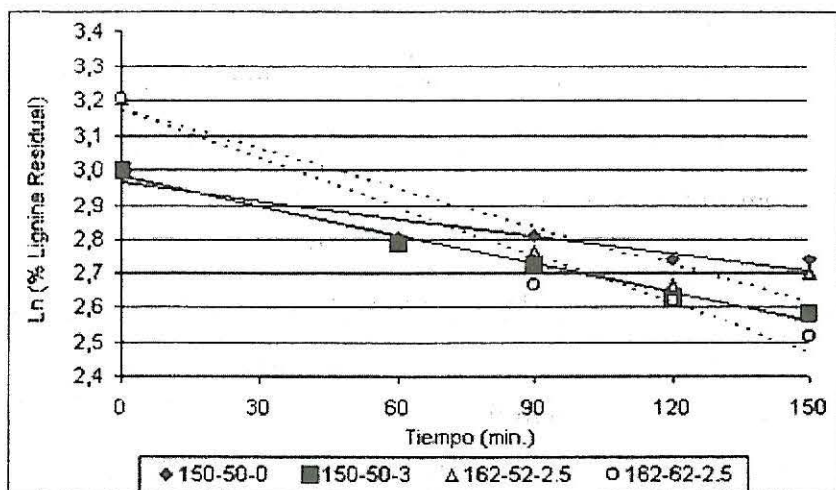
$$-dL/dt = k' L$$

Integrando la ecuación (2) se obtiene la ecuación siguiente

$$\ln L = -k' t + \ln L_0$$

Donde  $L_0$  es el contenido inicial de lignina en el bagazo. De acuerdo a esta ecuación, graficando el logaritmo natural de la lignina remanente en la pulpa en función del tiempo de cocción, se obtendría una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad de deslignificación, válida para las condiciones de cocción aplicadas.

La figura 2.2.8 muestra el  $\ln$  de la lignina residual en función del tiempo.



Codificación: Temperatura (°C)- % etanol (V/V) - % NaOH (sbs)

**Figura 2.10** Logaritmo de lignina residual en función del tiempo

Se observa que para cada condición estudiada la pendiente es única, denotando que el procesos se encuentra en el rango quimimecánico (rendimientos del 80 %). Esto es diferente en los procesos químicos, donde se diferencian dos pendientes, correspondientes a la fase bulk y final.

Las constantes de velocidad de reacción, se presentan en la tabla 8.

**Tabla 2.24** Constantes de velocidad de reacción de deslignificación hidroalcohólica de bagazo

Condición	$K'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
150-50-0	$0,17 \times 10^{-2}$	0,87
150-50-3	$0,29 \times 10^{-2}$	0,99
162-52-2,5	$0,37 \times 10^{-2}$	0,91
162-62-2,5	$0,47 \times 10^{-2}$	0,96
175-50-0 (10)	$0,41 \times 10^{-2}$	0,99

$k'$ : constante de velocidad de deslignificación

Se observa que además de aumentar con la temperatura, la velocidad de la reacción de la deslignificación hidroalcohólica de bagazo (en este rango) aumenta con las cargas de etanol y de álcalis.

A 150 °C, con el agregado de 3 % de NaOH al licor de cocción, la velocidad de reacción aumenta un 65 %. A 162 °C y 2,5 % de NaOH, se obtiene un valor de velocidad de reacción 10% inferior que a 175 °C sin el agregado de NaOH. Además, a 162 °C e igual carga alcalina, aumentando la relación etanol-agua a 62 % la velocidad de reacción se incrementa en un 21 %.

### 2.2.3 Selectividad del proceso de pulpeo hidroalcohólico de alto rendimiento y reactividad de ligninas (altas temperaturas)

El presente trabajo apunta a obtener pulpas hidroalcohólicas de bagazo de rendimientos aproximados al 80%, utilizando las temperaturas y presiones del pulpeo hidroalcohólico clásico, con el agregado de hidróxido de sodio en bajas cantidades. El estudio global incluye la posibilidad de utilizar las ligninas extraídas en productos de alto valor agregado, contribuyendo positivamente a la eficiencia económica del proceso. Se pretende desarrollar una tecnología ambientalmente compatible y económicamente competitiva de producción de cartones para corrugar, empleando materias primas renovables, para ello se parte de los beneficios que puede lograr la integración material y energética de los productos derivados de la caña de azúcar.

#### Materiales y métodos

Se utilizó bagazo provisto por la Planta Industrial Ledesma S.A. Jujuy, Argentina, desmedulado en seco y secado a 60°C. Con respecto a la variedad de la caña de azúcar, solamente se conoce que es una mezcla de varias de ellas, utilizadas normalmente en el establecimiento. Las características químicas y anatómicas del bagazo figuran en un trabajo anterior (*Area, 2002*).

Las cocciones se realizaron en un digestor rotativo de 2 litros de capacidad, con tiempo de precalentamiento de 60 minutos. Todas las cocciones estudiadas se realizaron a 175°C con etanol azeotrópico, en una relación etanol: agua de 50:50 (% en volumen). Se aplicó un diseño factorial ensayando cuatro niveles de hidróxido de sodio y dos tiempos. Se realizaron dos cocciones adicionales en condiciones intermedias, disminuyendo la relación licor: bagazo.

**Tabla 2.25 Variables de cocción**

Punto	NaOH (%)	Tiempo a Tmax. (min)	licor:bagazo
1	0,0	30	10:1
2	1,5	30	10:1
3	2,5	30	10:1
4	3,0	30	10:1
5	0,0	60	10:1
6	1,5	60	10:1
7	2,5	60	10:1
8	3,0	60	10:1

9	2,0	45	7,5:1
10	2,0	45	7,5:1

Una vez finalizada la cocción, se lavó el material con 1,5 litros de alcohol, se centrifugó, y posteriormente se lavó con agua.

El rendimiento de las cocciones se obtuvo por diferencia de peso, secando muestras en estufa a 105°C. Se cuantificaron los sólidos de los licores residuales mediante el secado de muestras.

Para la determinación de la selectividad de las cocciones se cuantificaron los pentosanos en pulpas, como xilanos + arabinanos, a partir de los hidrolizados Klason, mediante cromatografía líquida HPLC. Se utilizó una columna AMINEX-HPX87H (BIO-RAD). Las condiciones cromatográficas fueron: eluyente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mM; velocidad de flujo: 0,6 ml/min; detección: índice de refracción; temperatura: 35°C.

## Resultados y análisis

### Características de los pulpeos

Los resultados de pH final, rendimiento de las cocciones, lignina y carbohidratos de las pulpas se muestran en la Tabla 2.26

Tabla 2.26 Resultados de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo

Tipo	pHf	Rendimiento (%)	Sólidos en licor (%)	Kappa	Pentosanos * (% sps)	Lignina Insoluble (% sps)	Lignina Soluble (% sps)	Lignina Total ** (% sps)	Lignina *** (% sbs)	OH fenólicos (%)
1	4,5	75,0	2,42	132	23,05	15,14	1,17	16,31	12,23	1,67
2	5,4	81,3	1,69	118	26,85	15,50	1,38	16,88	13,72	2,36
3	5,8	79,1	1,93	105	26,43	15,48	1,11	16,59	13,12	1,84
4	6,0	78,8	2,15	96,5	26,13	14,92	1,05	15,97	12,58	1,83
5	4,5	67,2	2,94	115	17,21	13,94	1,02	14,96	10,05	1,89
6	5,3	77,2	1,98	111	21,84	13,95	1,10	15,05	11,62	2,32
7	5,7	77,5	2,17	101	26,62	12,85	1,20	14,05	10,89	1,68
8	5,9	79,0	2,41	87,0	26,39	12,78	0,85	13,63	10,77	1,40
9	5,4	83,8	2,70	110	26,11	14,83	1,16	15,99	13,40	2,21
10	5,5	82,6	2,66	110	26,30	14,02	1,38	15,41	12,73	2,36

\* Pentosanos en bagazo original: 25,41 (% sbs)

\*\* Lignina total (insoluble + soluble) calculado sobre pulpa seca (% sps)

\*\*\* Cálculo de Lignina x Rendimiento para obtener el valor sobre bagazo inicial seco (% sbs)

Las figuras 2.11 y 2.12, muestran la relación entre las variables kappa, rendimiento, lignina y pentosanos en pulpa.

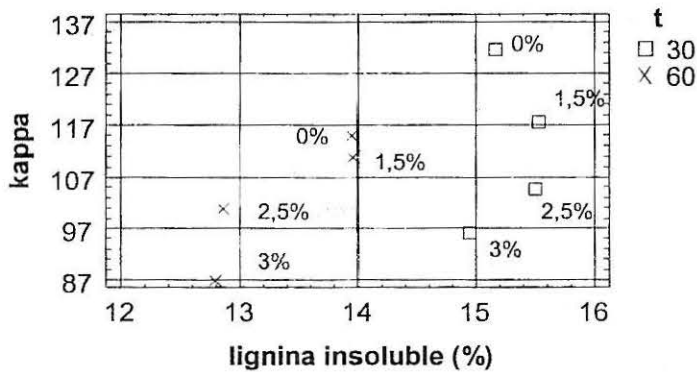


Figura 2.11 Kappa vs. lignina insoluble en pulpas

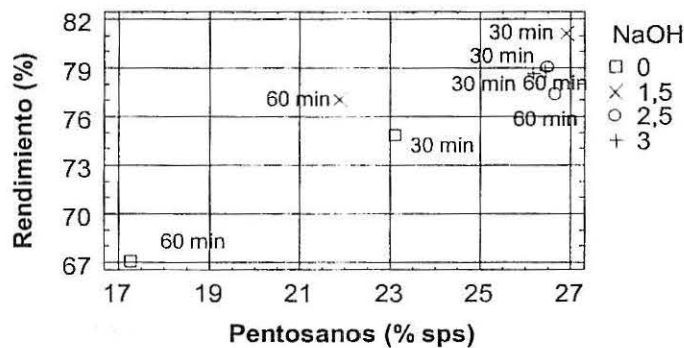


Figura 2.12 Rendimiento vs. pentosanos

Se observa en la figura 1 que el número de kappa no guarda una correlación directa con el porcentaje de lignina, variando, de acuerdo con el tiempo de reacción. En las

cocciones de 60 minutos se puede vislumbrar una variación proporcional, mientras que en el caso de 30 minutos, la lignina insoluble es aproximadamente constante para diferentes números kappa. La figura 2.2.10 muestra la variación del rendimiento con los pentosanos remanentes en la pulpa ( $R^2= 0,92$ ). La pérdida de pentosanos es importante sobre todo en las cocciones más ácidas (0% ó 1,5% de hidróxido de sodio), dando lugar a los menores rendimientos. El resto de las cocciones no presentan diferencias significativas entre sí. Los sólidos en el licor presentan un comportamiento similar ( $R^2= 0,72$ ). La variación de los pentosanos en pulpa con el pH final es muy similar ( $R^2= 0,80$ ).

El pH final del licor aumenta significativamente con la carga de hidróxido de sodio y disminuye con el tiempo de reacción. Los OH fenólicos son mayores significativamente en las cocciones realizadas con 1,5% de NaOH, evidenciando una lignina más reactiva. No presentan variaciones con el tiempo de cocción. Como se ve en la tabla 2.2.10, hace falta una cantidad igual o superior al 3% de NaOH para neutralizar los acetilos del bagazo (pH final cercano a la neutralidad).

La selectividad del proceso es una medida importante para verificar el comportamiento del sistema en pulpas semiquímicas (*Sjöstrom, 1993*). La selectividad fue calculada, en este caso, con relación a la extracción de lignina y pentosanos. Estas relaciones, se presentan en la tabla 2.27 y la figura 2.13

**Tabla 2.27 Determinación de la selectividad de las cocciones hidroalcohólicas de bagazo**

Punto	Pérdida material (% sbs)*	Extracción lignina (% sbs)**	Extracción pentosanos (% sbs)***	Selectividad ****
1	25,0	9,83	8,12	1,21
2	18,7	8,34	3,58	2,33
3	20,9	8,94	4,51	1,98
4	21,2	9,48	4,82	1,97

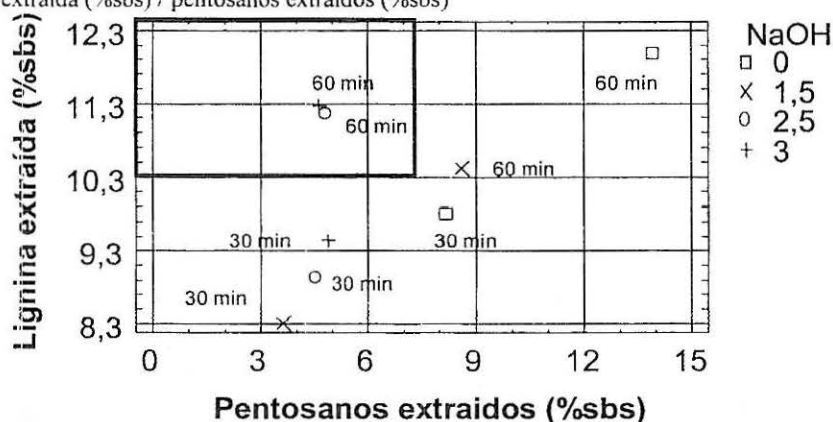
5	32,8	12,01	13,84	0,87
6	22,8	10,44	8,55	1,22
7	22,5	11,17	4,78	2,34
8	21,0	11,29	4,56	2,47
9	16,2	8,66	3,53	2,45
10	17,4	9,33	3,69	2,53

\* 100% menos el rendimiento.

\*\* Considerando lignina inicial: 22,06% sbs

\*\*\* Considerando pentosanos iniciales: 25,41% sbs

\*\*\*\* Lignina extraída (%sbs) / pentosanos extraídos (%sbs)



**Figura 2.13: Selectividad en función de la carga de NaOH y del tiempo de cocción**

Del análisis de las curvas de selectividad surge que la mayor deslignificación con la menor pérdida de carbohidratos se produce utilizando las mayores cargas de NaOH (2,5 y 3%) y el mayor tiempo (60 min). Roh y Shin (*Roh, 1985*), señalan que la adición de pequeñas cantidades de álcali parecen proteger los carbohidratos más que producir deslignificación. Puede observarse que en este caso, esto resulta válido en porcentajes de NaOH mayores al 1,5%.

### 2.3 Estudio de mezcla de pulpa con alto porcentaje de etanol y pulpa de papel de recorte

Las pulpas se refinaron a 25° Shopper Riegler mediante un refinador de laboratorio Bauer de 8". Luego se mezclaron en una proporción: 30% de OCC (Old Corrugated Containers), 70% de bagazo.

La pulpa reciclada se obtuvo a partir de OCC de cajas de cartón dúplex. La caracterización microscópica de las capas se realizó con analizador de imágenes Leica, utilizando el colorante Graff C, que distingue los procesos por coloración diferencial, y los factores de peso de Isemberg (*Isemberg, 1967*).

Los ensayos físico-mecánicos se realizaron sobre hojas de 135 g/m<sup>2</sup> según normas TAPPI. Se ensayó la pulpa de OCC 100% como control.

Para el análisis de los resultados se utilizaron técnicas estadísticas adecuadas, y un software específico.

#### Características del OCC

Las imágenes microscópicas de las capas constituyentes del cartón corrugado utilizado en los empastes con bagazo se presentan en las figuras 2.14 y 2.15

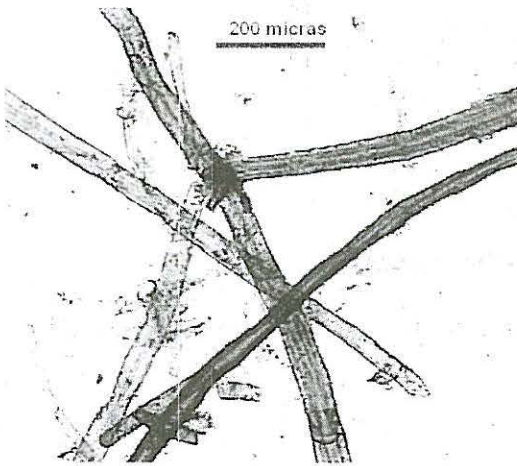


Figura 2.14 Liner teñido con Graff C

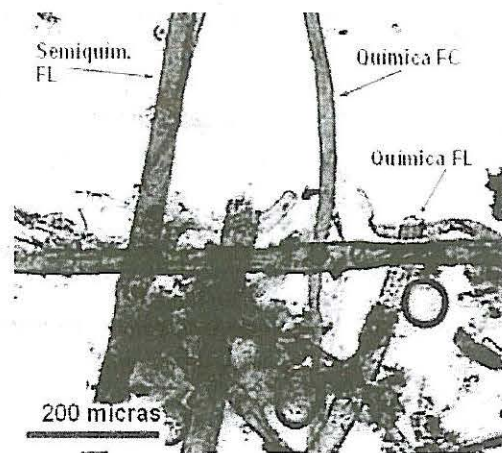


Figura 2.15 Papel onda teñido con Graff C

Se observa en la figura 2.14 que el liner está compuesto en un 100% fibras largas semiquímicas de coníferas (FLSQ).

La figura 2.15 muestra el material disgregado proveniente del papel onda, compuesto por fibras largas semiquímicas de coníferas en un 32% (FLSQ), fibras químicas de coníferas en un 14% (FLQ) y fibras químicas de latifoliadas en un 5% (FCQ).

La cuantificación de las de las fibras del OCC completo indicó que estaba compuesto principalmente por fibras semiquímicas de coníferas (81%), con porcentajes menores de fibras químicas de coníferas (14%) y fibras químicas de latifoliadas (5%).

### Características de las mezclas

Los resultados de los ensayos físico-mecánicos de las hojas de 135 g/m<sup>2</sup> (gramaje seco) de mezclas bagazo:OCC, 70:30 y reciclado de OCC puro, se presentan en la tabla 2.28.

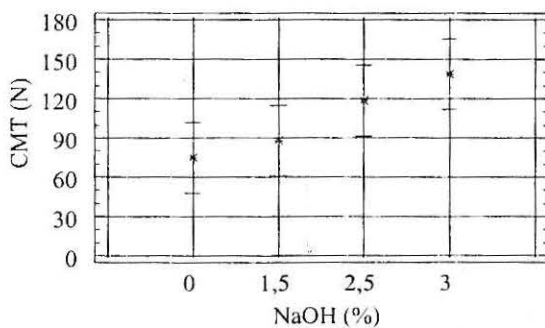
**Tabla 2.28 Propiedades físico-mecánicas de las mezclas**

Puntos	Vol. Esp. (cm <sup>3</sup> /g)	I.Explosión (kPa m <sup>2</sup> /g)	I.Rasgado (mN m <sup>2</sup> /g)	I.Tracción (N m/gr)	Elongación (%)	RCT (kN/m)	CMT (N)	Rigidez (Taber, mN m)	Permeabilidad (μm/Pa s)	LSCT (Nm/g)
1	2,17	1,17	7,50	27,7	1,65	1,05	49	1,96	17,2	16,0
2	2,27	1,11	6,66	24,6	1,6	1,05	51	2,02	12,7	15,8
3	2,19	1,34	8,50	26,6	1,71	1,11	98	1,72	11,9	16,7
4	1,98	1,66	9,20	32,6	2,00	1,41	131	1,75	5,93	18,6
5	1,99	1,41	8,67	27,8	1,43	1,42	101	2,20	10,0	16,9
6	2,07	1,33	8,86	28,9	1,71	1,30	124	2,21	14,0	16,2
7	1,98	1,73	8,27	33,4	1,84	1,36	139	1,64	10,1	18,0
8	1,93	1,89	9,07	35,0	1,92	1,30	147	1,76	7,37	18,7
9	2,02	1,47	8,19	29,5	1,88	1,23	107	1,70	11,4	17,0
10	2,08	1,41	8,79	29,5	1,96	1,35	101	1,88	10,6	16,9
OCC	1,85	2,01	14,5	33,6	2,31	1,32	128	1,87	12,1	17,1

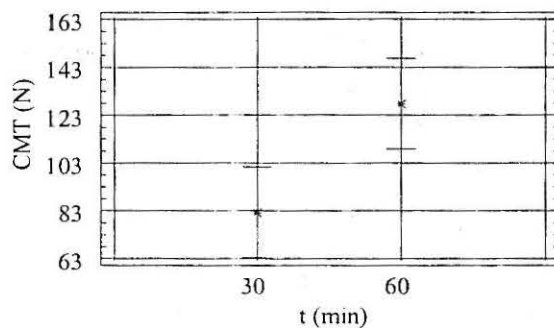
Se observa que el OCC utilizado presenta valores similares a las mezclas en la mayoría de las propiedades, salvo rasgado, debido a la influencia de la longitud de fibras.

El análisis de varianza muestra que la relación licor:bagazo en los niveles ensayados no influye sobre los resultados en ningún caso.

La carga de NaOH llega a aumentar significativamente el CMT (figura 2.16), cuando varía entre 0 y 3% (test de rangos múltiples). El tiempo también incrementa significativamente esta propiedad (figura 2.16).



**Figura 2.16 CMT vs. Carga de NaOH**



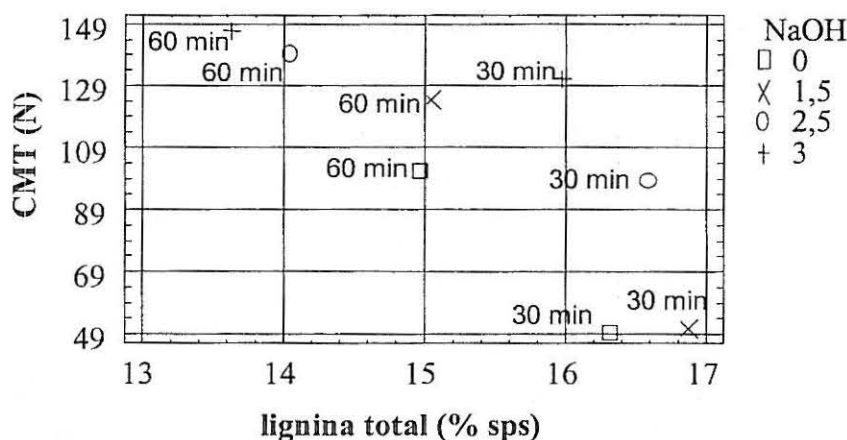
**Figura 2.17 CMT vs. tiempo a T máx.**

En el caso de la resistencia a la compresión tramos cortos (short span), la variación con el NaOH es similar, aunque las diferencias son más marcadas. En el RCT y la mayoría de las propiedades se visualiza una tendencia en el mismo sentido, aunque las diferencias no se detectan estadísticamente. El volumen específico, la permeabilidad y la rigidez, se comportan en forma opuesta. Esta tendencia se puede visualizar asimismo mediante el grado de correlación que presentan las propiedades entre ellas (tabla 2.29). La Rigidez Taber es la única propiedad que correlaciona (negativamente) con la cantidad de pentosanos en la pulpa.

**Tabla 2.30 Correlación entre propiedades de las mezclas**

	CMT	RCT	I.SCT	Rigidez Taber
<b>Lignina total</b>	-0,77	-0,66	-0,63	ns
<b>Kappa</b>	-0,87	Ns	-0,88	ns
<b>Pentosanos</b>	ns	Ns	ns	-0,79
<b>CMT</b>	--	0,77	0,83	ns
<b>RCT</b>	0,77	--	0,76	ns
<b>I.SCT</b>	0,83	0,66	--	0,64
<b>Densidad</b>	0,88	0,84	0,89	ns
<b>I.Tracción</b>	0,85	0,63	0,91	ns
<b>I.Explosión</b>	0,90	0,67	0,96	ns
<b>I.Rasgado</b>	0,83	0,78	0,67	ns
<b>Permeabilidad</b>	-0,72	-0,70	-0,88	ns
<b>Elongación</b>	ns	Ns	0,65	0,73

La figura 2.18 muestra la variación del CMT en función de la lignina total en pulpas. Las figuras 2.19 a 2.20 presentan las propiedades más importantes de los cartones (mezclas) en función de las condiciones de cocción hidroalcohólica del bagazo. Se marcó con un recuadro la región de propiedades aceptables.



**Figura 2.18 CMT vs. lignina total en pulpas**

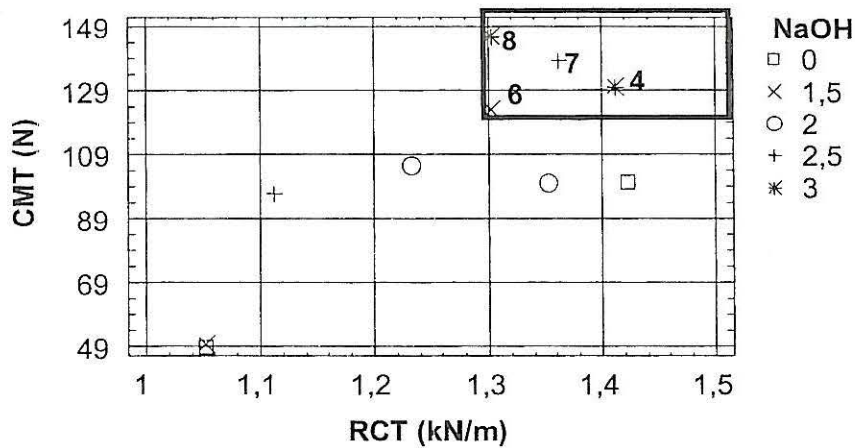


Figura 2.19 CMT vs. RCT de mezclas

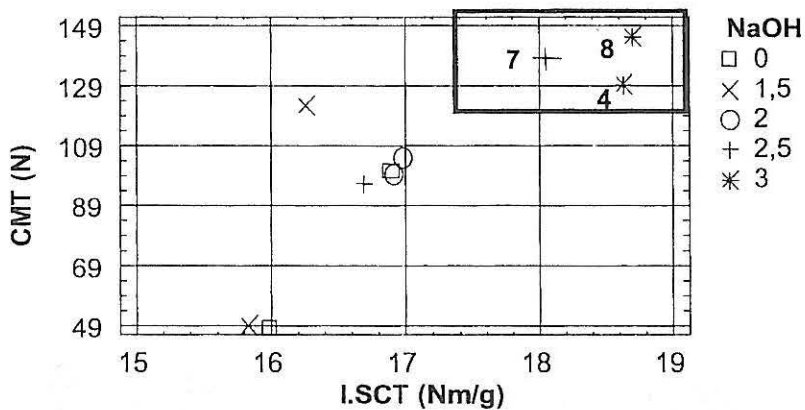


Figura 2.20 CMT vs. I.SCT de mezclas

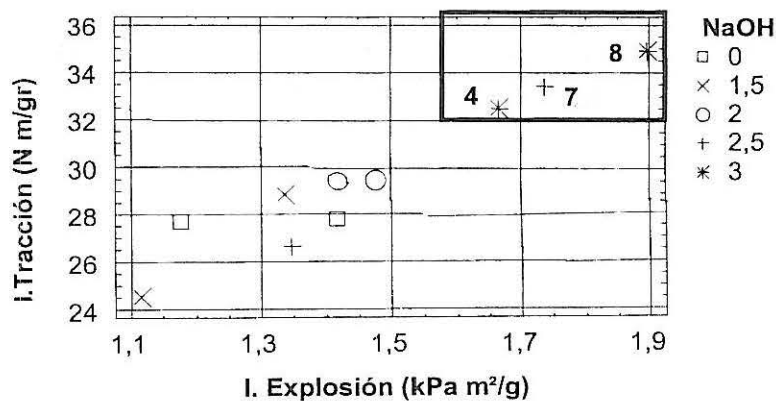


Figura 2.21 I.Tracción vs. I.Explosión de mezclas

Se observa que las pulpas que presentan las mejores propiedades son la pulpa 8 (3% de NaOH y 60 min), la pulpa 7 (2,5% de NaOH y 60 min), la pulpa 4 (3% de NaOH y 30 min), en ese orden, y en algunos casos, la pulpa 6 (1,5% de NaOH y 60 min). Solamente

la pulpa 8 presenta un valor de CMT similar al encontrado por Turrado et al. (Turrado, 2001) en mezclas de 33% de OCC con 67% de pulpa hidroalcohólica de bagazo con 1,5% de hidróxido de sodio (superior a 140 N). Esto puede deberse a diferencias en la composición y por ende, resistencias, del OCC utilizado.

Durante los ensayos de evaluación del CMT se observó que las ondas fallaron de dos maneras diferentes, representadas en la figura 2.22 a) y b). En las pulpas con bajos valores de resistencia de onda (CMT menor a 120 N) la falla se produjo en una de las paredes de la onda, y no se observaron deformaciones en el resto de la onda (figura 2.22 a)). En el caso de pulpas con valores de CMT mayores a 120 N (pulpas 4, 6, 7, 8 y OCC), la deformación de las bases de la onda (aplastamiento) se produce previo a la ruptura, fallando ambas paredes de la onda a medida que se continúa con la aplicación de la carga (figura 2.22 b)). Según los mecanismos propuestos por Fellers et al. (Fellers, 1989) para cartones de baja densidad y para cartones de media y alta densidad respectivamente, las fallas serían producidas por dos mecanismos diferentes: mientras que en a) la falla en compresión se genera en el quiebre de segmentos de fibras; en b) ocurre por dislocación de las paredes de las fibras causada por el desplazamiento de microfibrilas.

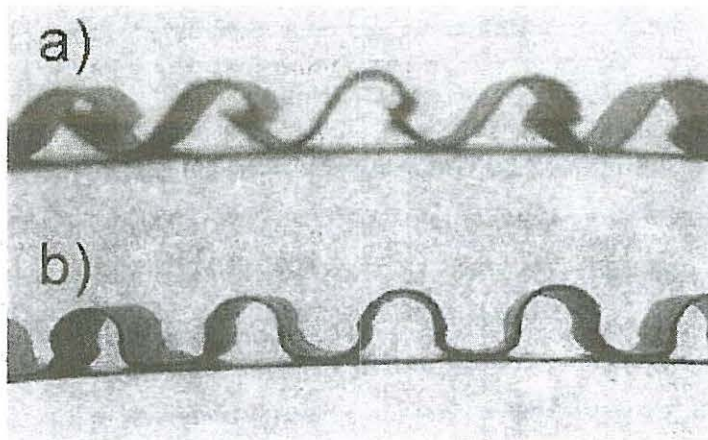


Figura 2.22 Tipos de fallas observadas durante el ensayo de compresión CMT.

#### 2.4 Formulación óptima de mezcla de pulpa hidroalcohólica con bajo porcentaje de etanol y pulpa de recorte

Como se explicó en el capítulo 1, el empleo de un nuevo método de pulpeo traerá como resultado la obtención de una pulpa de propiedades físico-químicas y morfológicas diferentes y por lo tanto un comportamiento particular en el proceso tecnológico, es por

esto que es de suma importancia estudiar la influencia del empleo de la nueva pulpa, (pulpa hidroalcohólica con mínimo porcentaje de hidróxido de sodio), en la formulación que se utilizará para la fabricación de papel para ondular.

En el caso particular que nos ocupa, la pasta se evaluará con la composición de cada tipo de pulpa, que son: pulpa semiquímica de bagazo a la hidróxido de sodio, semiquímica hidroalcohólica, cocida con 1 y 1,5% de hidróxido de sodio, ya que se vió en el diseño experimental que las propiedades de las pulpas cocidas con los porcentajes de hidróxido de sodio referidos son similares, y pulpa de papel recuperado.

Aunque generalmente el comportamiento de las propiedades de las pulpas no es lineal, se seleccionó un método de enrejado simple para facilitar el trabajo experimental. Los requerimientos para el mismo son que las pruebas se efectúan a 6 puntos de composición del enrejado.

El objetivo principal de este estudio está en analizar la factibilidad de sustituir en la formulación de la pasta a emplear en la fabricación de papel para ondular, el uso de la pulpa semiquímica de bagazo a la sosa por pulpa semiquímica hidroalcohólica.

La nomenclatura empleada en el estudio fue la siguiente:

1. Pulpa de bagazo obtenida en el pulpeo con etanol: Hidroalcohólica
2. Pulpa de papel reciclado: Reciclado
3. Pulpa de bagazo obtenida en el pulpeo con hidróxido de sodio: Bagazo Semiquímica

Se planificó un diseño de mezcla tres componentes, las respuestas medidas en los 6 puntos de composición del diseño se representan por un polinomio general simplificado de 6 términos como aparece a continuación:

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Para el desarrollo experimental se hizo el siguiente análisis:

Para la formación de las hojas, las pulpas fueron refinadas a diferentes grado de refinación (<sup>0</sup>Schopper Riegler) según el comportamiento de la curva de refino de los diferentes componentes, en este caso el papel recuperado y la pulpa semiquímica de bagazo se refinaron hasta 21 y 22 <sup>0</sup>S.R, la pulpa hidroalcohólica con 1% y 1,5 % de hidróxido de sodio se refinó hasta 27 <sup>0</sup>S. R, ISO 5267/1.

Con las pulpas obtenidas se hizo un diseño enrejado simple de 6 puntos y se formaron hojas de 127 g/m<sup>2</sup> en un formador de hojas del laboratorio de acuerdo a la norma ISO 52699/2. Las hojas se evaluaron para obtener el aplastamiento de la forma ondulada, CMT.

Los valores de los componentes puros se representan como vértices del triángulo.

Se obtuvieron ecuaciones del tipo:

$$CMT = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Donde:

$$b_1 = Y_1 = \text{CMT del componente puro 1 (Hidroalcohólica)}$$

$$b_2 = Y_2 = \text{CMT del componente puro 2 (Reciclado)}$$

$$b_3 = Y_3 = \text{CMT del componente puro 3 (Bagazo Semiquímica)}$$

$$b_{12} = 4Y_{12} - 2Y_1 - 2Y_2$$

$$b_{13} = 4Y_{13} - 2Y_1 - 2Y_3$$

$$b_{23} = 4Y_{23} - 2Y_2 - 2Y_3$$

$$X_1 = \text{Fracción del componente 1 puro;}$$

$$X_2 = \text{Fracción del componente 2 puro;}$$

$$X_3 = \text{Fracción del componente 3 puro;}$$

$$1 = X_1 + X_2 + X_3$$

Los resultados obtenidos para los tres tipos de pulpa y las diferentes composiciones de las mezclas con hojas formadas en el laboratorio se muestran a continuación. Los modelos de mezcla de los tres componentes, que representan la propiedad CMT para cada condición de cocción se muestran debajo de cada tabla.

Del punto 7 al 10 se muestran otras formulaciones estudiadas las que pueden ser comprobadas con los modelos obtenidos.

**Tabla 2.31 Formulaciones y evaluación de CMT para 1% de hidróxido de sodio, 45% de etanol**

Nro	Formulación	%	Valor de CMT
1	Hidroalcohólica	100	220
2	Reciclado	100	266
3	Semiquímica	100	190
4	Hidroalcohólica-Semiquímica	50-50	174
5	Hidroalcohólica-Reciclado	50-50	188
6	Reciclado - Semiquímica	50-50	200
7	Hidroalcohólica-Reciclado	35-65	205
8	Hidroalcohólica-Reciclado-Semiquímica	25-25-50	183
9		25-50-25	189
10		50-25-25	181
11		33-33-33	179

$$CMT [N] = 220 * x_1 + 266 * x_2 + 190 * x_3 - 220 * x_1x_2 - 124 * x_1x_3 - 112 * x_2x_3$$

**Tabla 2.32 Formulaciones y evaluación de CMT para 1% de hidróxido de sodio, 45% de etanol**

Nro	Formulación	%	Valor de CMT
1	Hidroalcohólica	100	224
2	Reciclado	100	266
3	Semiquímica	100	190
4	Hidroalcohólica-Semiquímica	50-50	182
5	Hidroalcohólica-Reciclado	50-50	191
6	Reciclado – Semiquímica	50-50	203
7	Hidroalcohólica-Reciclado	35-65	269
8	Hidroalcohólica-Reciclado-Semiquímica	25-25-50	189
9		25-50-25	230
10		50-25-25	219
11		33-33-33	240

$$CMT[N] = 220 * x_1 + 266 * x_2 + 190 * x_3 - 208 * x_1 x_2 - 92 * x_1 x_3 - 112 * x_2 * x_3$$

Para la determinación de las formulaciones de pulpa hidroalcohólica y papel reciclado, se partió de la propiedad de los modelos de mezcla ternaria de ser reducidos a modelos de mezclas binarias haciendo cero el valor del tercer componente. Se fue disminuyendo el porcentaje de pulpa de bagazo obtenida en el pulpeo con hidróxido de sodio, hasta hacer cero el valor de este componente en la mezcla.

De la experiencia productiva de la fábrica, se obtuvo que en hojas formadas en el laboratorio con 40 % de pulpa semiquímica de bagazo y 60 % de papel reciclado se obtenían valores de CMT de 200 N, estableciendo este valor como límite inferior de indicador de calidad de resistencia CMT, en hojas formadas en el laboratorio, se evalúan los modelos para 1 % de hidróxido de sodio y 45% de etanol y 1,5% de hidróxido de sodio y 45 % de etanol, haciendo  $x_3$ , pulpa semiquímica de bagazo igual a cero.

Las ecuaciones se reducen de la siguiente forma:

a) 1% de hidróxido de sodio cáustica.

$$CMT = 200$$

Entonces la formulación recomendada debe ajustarse a ese valor y siendo:

$$200 = CMT = 220 * x_1 + 266 * x_2 + 190 * x_3 - 220 * x_1 x_2 - 124 * x_1 x_3 - 112 * x_2 * x_3$$

Tendremos para  $x_3 =$  cero que la ecuación se reduce a:

$$200 = \text{CMT} = 220 * x_1 + 266 * x_2 + 190 * (0) - 220 * x_1 x_2 - 124 * x_1 (0) - 112 * x_2 (0)$$

$$200 = 220 * x_1 + 266 * x_2 - 220 * x_1 x_2$$

Siendo la mezcla binaria:

$$1 = x_1 + x_2, \text{ que es lo mismo que: } x_2 = 1 - x_1 \text{ y queda la ecuación}$$

$$200 = 220 * x_1 + 266 * (1 - x_1) - 220 * x_1 * (1 - x_1);$$

Resolviendo algebraicamente se obtiene la ecuación de segundo grado:

$$0 = 220 * x_1^2 - 266 * x_1 + 66$$

De donde se puede determinar  $x_1$  resolviendo la ecuación de segundo grado, en la cual aparecen dos soluciones de  $x_1$ :

$x_1 = 0,86$ ; que significa: 86 % de pulpa hidroalcohólica y 14% de pulpa de reciclado

$x_1 = 0,35$ ; que significa 35% de pulpa hidroalcohólica y 65% de pulpa de reciclado

Es decir que con cualquiera de las dos formulaciones anteriores se obtendrá un valor de CMT cercano a 200 N, valor deseado para esta formulación.

Para obtener la formulación óptima, se recurre a representar las mezclas en un diagrama triangular donde la variable respuesta es el costo, en el que se selecciona como óptima aquella mezcla que tenga un menor costo.

En las tablas 2.33 y 2.34, se muestran los costos de cada tipo de pulpa y los costos de las formulaciones de los 6 puntos correspondientes al enrejado simple.

**Tabla 2.33 Costos de pulpas comprendidas en el diseño de mezcla**

Tipo de Pulpa	Costo de Producción (\$/año)
Pulpa Hidroalcohólica (1,5% NaOH)	2591326
Pulpa Hidroalcohólica (1% NaOH)	2568366
Pulpa Semiquímica	2793041
Pulpa Reciclado	1868745

**Tabla 2.34 Costo de las formulaciones de pasta para la cocción con 1% de hidróxido de sodio, 45% de etanol**

Formulación	%	Costo, \$/año
Hidroalcohólica	100	2568366
Reciclado	100	1868745
Semiquímica	100	2793041
Hidroalcohólica-Semiquímica	50-50	2680704
Hidroalcohólica-Reciclado	50-50	2218556
Reciclado - Semiquímica	50-50	2330893

$$\text{Costo } (\$/\text{año}) = 2,56 * 10^6 * x_1 + 1,86 * 10^6 * x_2 + 2,79 * 10^6 * x_3 - 2 * x_1 x_2 + 2 * x_1 x_3 + 1,3310^{-9} * x_2 * x_3$$

Si se evalúa el modelo anterior y se comprueba en el diagrama triangular que se muestra en la figura 2.23, se puede comprobar que la formulación de pasta óptima de pulpa hidroalcohólica y pulpa reciclado es la que contiene 35 % de la primera y 65% de la segunda respectivamente, con un costo de 2113612 \$/año.

b) El mismo procedimiento aplicado para el modelo obtenido bajo la condición de cocción de 1,5% de hidróxido de sodio y 45 % de etanol, arroja los siguientes resultados:

$x_1 = 0,85$ ; que significa: 85 % de pulpa hidroalcohólica y 15% de pulpa de reciclado

$x_1 = 0,38$ ; que significa 38% de pulpa hidroalcohólica y 62% de pulpa de reciclado

Puede comprobarse también en el diagrama triangular de la figura 2.23, para estas condiciones de cocción de la pulpa hidroalcohólica que se obtendrá un valor de CMT cercano a 200 N, valor deseado para esta formulación.

De igual forma para obtener la formulación óptima, se recurre a representar las mezclas en un diagrama triangular donde la variable respuesta es el costo.

En las tabla 2.35, se muestran los costos de cada tipo de pulpa y los costos de las formulaciones de los 6 puntos correspondientes al enrejado simple, para la condición de cocción en estudio.

**Tabla 2.35 Costo de las formulaciones de pasta para la cocción con 1,5% de hidróxido de sodio, 45% de etanol**

Formulación	%	Costo, \$/año
Hidroalcohólica	100	2591326
Reciclado	100	1868745
Semiquímica	100	2793041
Hidroalcohólica-Semiquímica	50-50	2692184
Hidroalcohólica-Reciclado	50-50	2230036
Reciclado – Semiquímica	50-50	2330894

$$\text{Costo (\$/año)} = 2,59 * 10^6 * x_1 + 1,86 * 10^6 * x_2 + 2,79 * 10^6 * x_3 + 2 * x_1 x_2 + 2 * x_1 x_3 + 4 * x_2 * x_3$$

Si se evalúa el modelo y se comprueba en el diagrama triangular de costo correspondiente a estas condiciones de cocción, se puede comprobar que la formulación de pasta óptima de pulpa hidroalcohólica y pulpa reciclado es la que contiene 38 % de pulpa hidroalcohólica y 63% de pulpa reciclado con un costo de \$/año 2143326.

Si se comparan los dos estudios de mezcla realizados: pulpa hidroalcohólica con 1% de hidróxido de sodio y pulpa de recorte y pulpa hidroalcohólica con 1,5 % de hidróxido de sodio y pulpa de recorte, se comprueba que con los dos se obtienen resultados satisfactorios del valor de CMT pero la formulación óptima económica es menos

costosa en el primero por lo que debe emplearse esta formulación en los análisis subsiguientes de modelación del proceso total.

A continuación se muestran los diagramas triangulares para cada una de las condiciones de cocción, en los mismos pueden identificarse los intervalos de la propiedad CMT para diferentes puntos de mezcla.

### Condiciones de cocción

1% de sosa, 45% de etanol, Temperatura durante la cocción: 175°C. Digestor discontinuo con vapor inyección de vapor. Danují

Variable respuesta: CMT, [N], Costo [\$ /año]

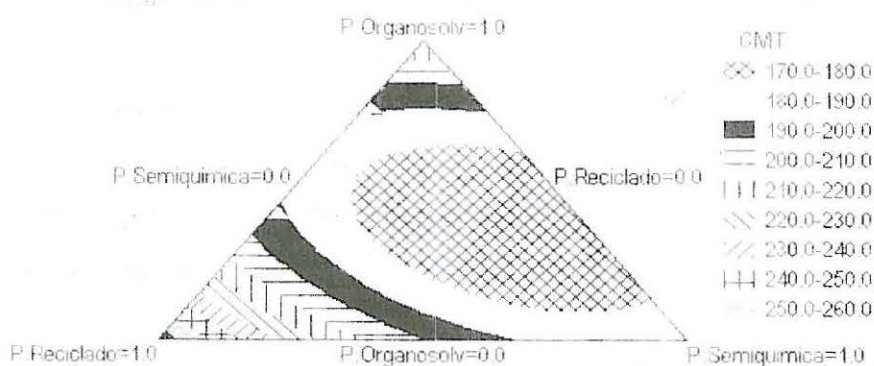


Diagrama triangular de contorno, 1% de sosa, 45% de etanol en la cocción. Respuesta: CMT

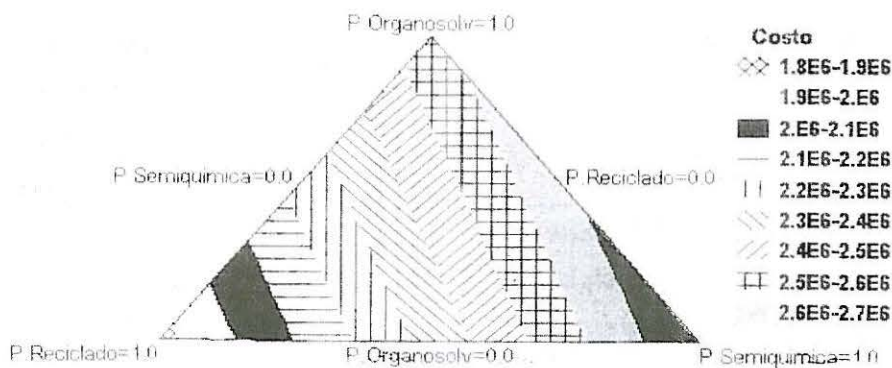


Diagrama triangular de contorno, 1% de sosa, 45% de etanol en la cocción. Respuesta: Costo

### Condiciones de cocción

1,5 % de sosa, 45% de etanol, Temperatura durante la cocción: 175°C. Digestor discontinuo con vapor inyección de vapor. Damuji

Variable respuesta: CMT,[N], Costo [\$/año]

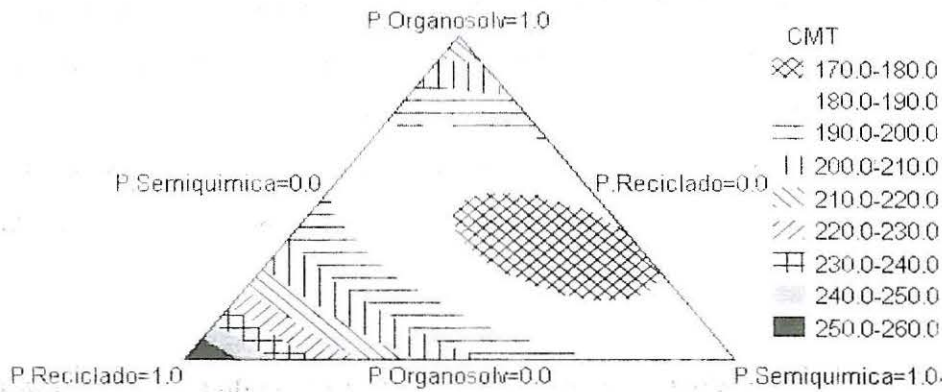


Diagrama triangular de contorno, 1% de sosa, 45% de etanol en la cocción. Respuesta: CMT

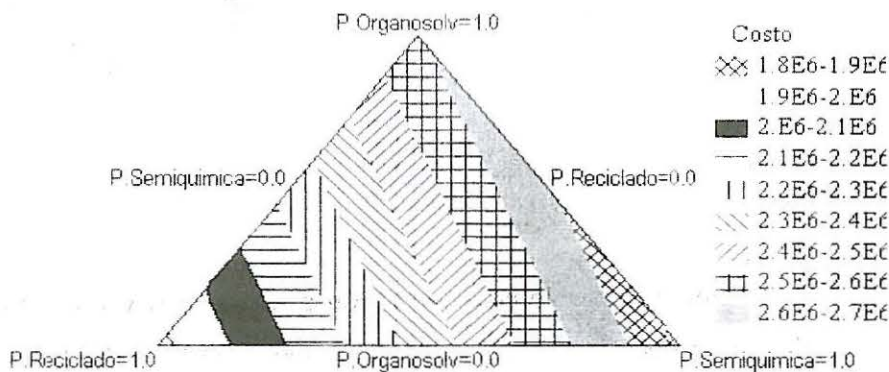


Diagrama triangular de contorno, 1% de sosa, 45% de etanol en la cocción. Respuesta: Costo

Figura 2.23 Diagramas triangulares para mezcla de pulpa de hidroalcohólica-Reciclado- bagazo Semi-química

## 2.5 Alternativas para el tratamiento de los licores residuales del pulpeo con etanol

### 2.5.1 Caracterización de los residuales de pulpeo de bagazo semi-químico estudiados con bajo porcentaje de etanol

El pulpeo con etanol además de que permite alcanzar una tecnología más limpia, beneficia la calidad de la lignina residual y posibilita su empleo como materia prima

para obtener productos de mayor valor agregado. (Yongho, 1996); (Sansigolo, 1994); (Nuñez, 1991).

Por otro lado, el hecho de introducir etanol en el proceso obliga a extremar las medidas de seguridad en el proceso que impidan las pérdidas de etanol por escape o derrame en el proceso, además la posibilidad de recuperar el etanol por destilación simple y recircularlo al proceso, evita los escapes de gases contaminantes a la atmósfera como ocurre en el proceso de pulpeo a la hidróxido de sodio.

En análisis realizados al licor negro generado del pulpeo semiquímico de bagazo utilizando diferentes agentes químicos en el licor de cocción, se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 2.36 Caracterización de los residuales del pulpeo de bagazo semiquímico estudiado**

	pH	Sól. Susp. Totales (mg/L)	Sól. Sedimentables (mg/L)	D.Q.O. (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)
Licor de Pulpeo con NaOH	6,9	1135	50	14831	1200
Licor de pulpeo con NaOH y etanol	5,4	≤ 0,5	466	8118	20
Licor del pulpeo con NaOH, etanol y antraquinona	6,2	≤ 0,5	597	4756	24

Como puede verse los indicadores de contaminación son menores y favorables en los residuales obtenidos del proceso de digestión que empleó en el licor de cocción etanol, demostrándose de esta forma la efectividad del método.

Si nos referimos en mayor detalle a los resultados de la caracterización de estos tipos de residuales, se puede apreciar una reducción de la carga contaminante, en el caso de la DBO<sub>5</sub> la reducción fue bastante significativa estando este parámetro incluso por debajo del límite máximo permisible que establece la norma cubana NC 27:99, (NC 27:99), para el vertimiento de aguas residuales (1999), en el caso de la DQO la carga se redujo dos veces.

En relación al pH, se puede decir que su valor es menor que 6, valor mínimo admisible por la normativa mencionada anteriormente, cuestión que puede ser salvada si tenemos en cuenta que estos residuales deben ser tratados para la recuperación de lignina y caracterizados nuevamente para analizar la posibilidad de que puedan mezclarse con los

procedentes de la planta de tratamiento de aguas evitando su impacto negativo al cuerpo receptor.

Por otro lado, teniendo en cuenta los valores de DQO y DBO<sub>5</sub> referidos en la tabla anterior se constata que el índice de biodegradabilidad del residual, dado por la relación entre la DQO y la DBO<sub>5</sub>, es de 0,2 % el cual es muy bajo para el empleo de tratamientos biológicos.

Los sistemas de tratamiento de residuales convencionales que se aplican en las fábricas de papel para el licor generado en la etapa de digestión no son aplicables desde el punto de vista económico a fábricas de cartoncillo ya que estas últimas no incluyen etapa de blanqueo en el proceso lo cual hace impracticable económicamente esta alternativa de tratamiento, por lo que se hace necesario buscar otras soluciones.

La tendencia en el mundo de la industria papelera es a la máxima utilización y reuso de las corrientes residuales, por lo que sería provechoso en este caso tratar de emplear el residual para la obtención de otros productos.

Una de las ventajas del pulpeo con etanol es la posibilidad de recuperación de la lignina, producto considerado de alto valor agregado. La industria del papel considera desde hace mucho tiempo a la lignina técnica como un recurso potencial capaz de contribuir a la economía de la misma.

La lignina residual obtenida del licor generado del pulpeo hidroalcohólica, por su bajo contenido de sodio puede ser utilizada como fertilizante. Otra tecnología es convertirla en vainillina para ser utilizada como saborizante y para confeccionar plásticos (*Conneghan, 1995*).

El tratamiento más importante que se le da a la lignina es su industrialización y sus derivados como la sulfolignina a partir de la reacción de la lignina con el etanol y otros agregados químicos menos perjudiciales. Estos pueden ser utilizados como acondicionadores para suelos, dispersantes para la extracción del petróleo y aglomerantes para hacer tableros, además la lignina y sus derivados al ser tratados se utilizan también para el mejoramiento de suelos compactados, salinos y erosionados obtenida de los licores negros del pulpeo de bagazo lo que provoca un incremento en la estabilidad de los agregados lográndose un efecto sustancial en el mejoramiento de la estructura de estos.

### **2.5.2 Separación de la lignina del licor de cocción de pulpeo de bagazo con alto porcentaje de alcohol**

La determinación del contenido de lignina insoluble residual en pulpas se realizó por el método Klason, (TAPPI T222) y la lignina soluble por TAPPI UM250.

La reactividad de la lignina en los licores residuales se midió mediante el contenido de hidroxilos fenólicos. Para ello se utilizó la técnica espectrofotométrica de Goldshmid (17).

Para la obtención de lignina a partir de los licores residuales, se realizaron cocciones a mayor escala, con digestor MK de 7L. Se utilizaron las condiciones que produjeron ligninas con mayor contenido de hidroxilos fenólicos (1,5% de hidróxido de sodio, 30 y 60 minutos). Luego de la recuperación del alcohol, por destilación, se realizó la precipitación de la lignina llevando la fase acuosa a pH 2 con ácido sulfúrico. La lignina decantada se lavó con agua a 80°C y el precipitado obtenido se secó en estufa a 50°C.

### **2.5.3 Síntesis de poliuretanos derivados de la lignina**

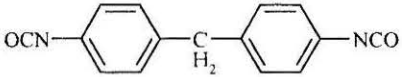
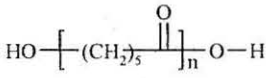
El sistema químico estudiado consistió en un sistema basado en tres componentes:

- Lignina (Bagazo 30, Bagazo 60, Indulin AT, Alcell)
- Diisocianato de metileno-4,4'-difenileno (MDI)
- Polioliol de base policaprolactona de masa molecular 1000, 750 y 400, designados respectivamente por, PCL1000, PCL750 y PCL400

Las ligninas designadas por Bagazo 30 y Bagazo 60 son ligninas resultantes del proceso organosolv, desarrollado en el ámbito del presente proyecto.

Son ligninas obtenidas a partir de caña de azúcar y asociadas a la procesos donde se hizo variar el tiempo de cocción (30 y 60 minutos). Como referencia, fueron seleccionadas dos ligninas : Indulin AT de la MeadWestvaco (lignina kraft) y Alcell de la Repap (lignina-organosolv). La elección del polioliol tuvo por base introducir flexibilidad en el producto final y actuar como disolvente de la lignina, permitiendo realizar la síntesis del poliuretano masiva. La elección particular de un polioliol de base policaprolactona estuvo dado por sus características de biodegradabilidad y biocompatibilidad. En la tabla 1 se muestran algunas propiedades del MDI y de la PCL.

**Tabla 2.37. Propiedades del MDI y de la PCL (1000, 750 y 400)**

Nombre	Masa molecular	Fórmula estructural	Presencia de OH o NCO (mol/g)
MDI	250		8.000 E-03
PCL1000	1000		1.996 E-03
PCL750	750		2.674 E-03
PCL400	400		4.991 E-03

### 3. Caracterización de las ligninas utilizadas

Espectroscopia de infrarrojo: Los espectros de las ligninas fueron adquiridos en un espectrofotómetro de FTIR Bomen (Modelo MB104) utilizando pastillas de KBr. La concentración de lignina en el KBr fue de aproximadamente un 1% masiva. Los espectros fueron adquiridos para una gama de frecuencias comprendida entre 4000 y 650 cm<sup>-1</sup>, utilizando 25 barrimientos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

La Figura 1 muestra la comparación entre los espectros obtenidos para las ligninas Bagazo 30, Bagazo 60, Indulin AT y Alcell. Todas las ligninas presentan la banda característica atribuida a los OH (3420-3450 cm<sup>-1</sup>) y las bandas centradas, aproximadamente, la 2936 y 2845 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a la vibración por estiramiento de los CH. La región correspondiente al estiramiento del grupo C=Lo presenta algunas diferencias. Las ligninas organosolv (Alcell, Bagazo 30 y Bagazo 60) presentan una vibración señalada a 1703-1718 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento de la C=El no conjugado con el anillo aromático. La Indulin AT presenta sólo un “hombro” señalado a 1696 cm<sup>-1</sup>. Solamente las ligninas Bagazo 30 y Bagazo 60 presentan vibraciones

perfectamente señaladas a 1655 cm<sup>-1</sup>, atribuidas al estiramiento de la C=Lo conjugado con el anillo aromático.

De acuerdo con *Sharma et al. (2004)*, las vibraciones más características de la lignina son señaladas a 1513 y 1597 cm<sup>-1</sup> (vibraciones del anillo aromático). La existencia de una banda a 1513 cm<sup>-1</sup> de intensidad superior a la de la banda señalada a 1597 cm<sup>-1</sup>, muestra que la lignina fue obtenida, posiblemente, a partir de maderas blandas. Esta particularidad es más notada en el espectro de la Indulin AT.

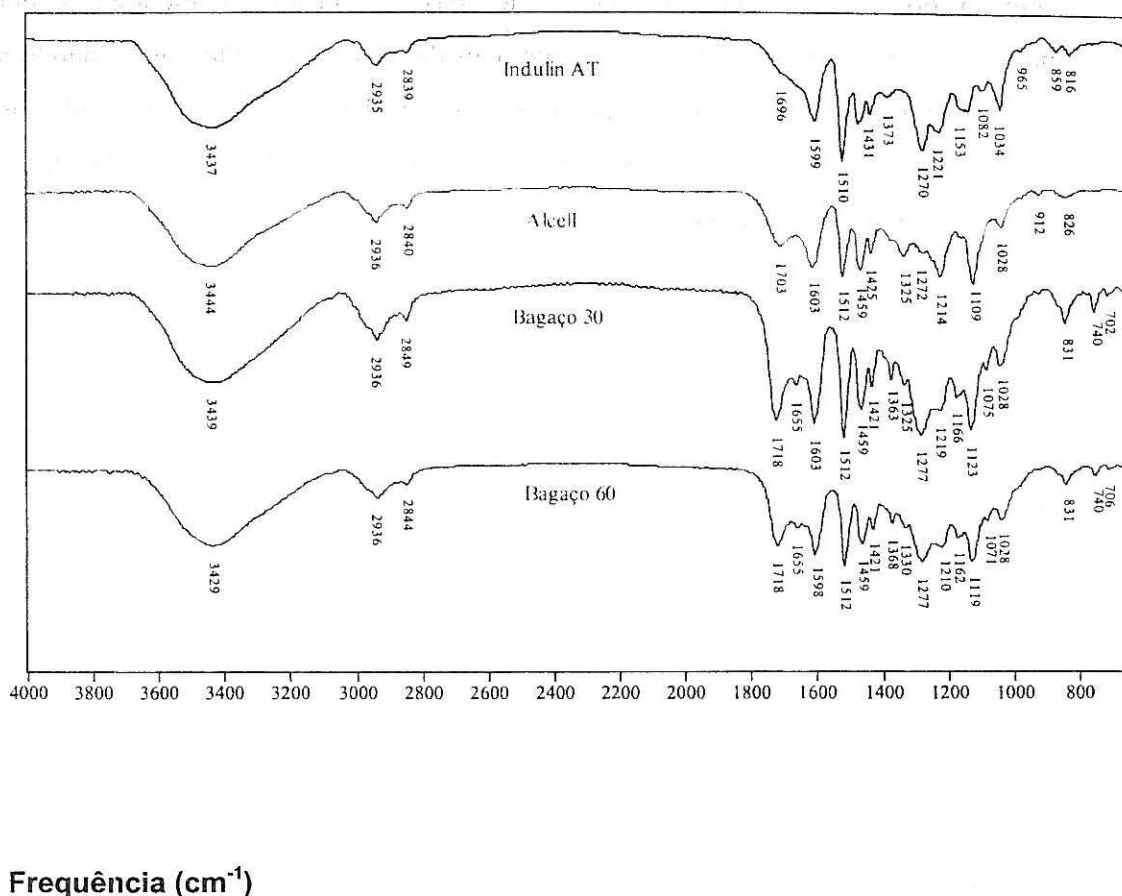
La zona del espectro abajo de 1400 cm<sup>-1</sup> es de difícil análisis, existiendo muchas bandas resultantes de la superposición de varios modos vibracionales. Pero, existen, en esta región, bandas características de las unidades monoméricas de la lignina que contribuyen a su caracterización estructural. La estructura de la lignina puede, de acuerdo con *Boeriu et al. (2004)*, ser detectada por la presencia de las siguientes vibraciones:

Lignina Guaiacil – 1269 cm<sup>-1</sup> (vibración del anillo guaiacil y estiramiento C=El), 1140 cm<sup>-1</sup> (deformación C-H), 854 y 817 cm<sup>-1</sup> (vibraciones de los C-H);

Lignina Guaiacil-Seringuil – 1326 cm<sup>-1</sup> (vibración del anillo seringuil condensado con el anillo guaiacil) y 843 cm<sup>-1</sup> (vibraciones C-H).

El análisis de los espectros obtenidos muestra que la lignina Indulin AT presenta una estructura del tipo guaiacil mientras las ligninas Alcell, Bagazo 30 y Bagazo 60 presentan una estructura del tipo Guaiacil-Seringuil.

Transmitância



**Figura 2.24** Comparación de los espectros de FTIR de las ligninas Bagaço 30 y Bagaço 60 con las ligninas de referencia (Indulin AT y Alcell).

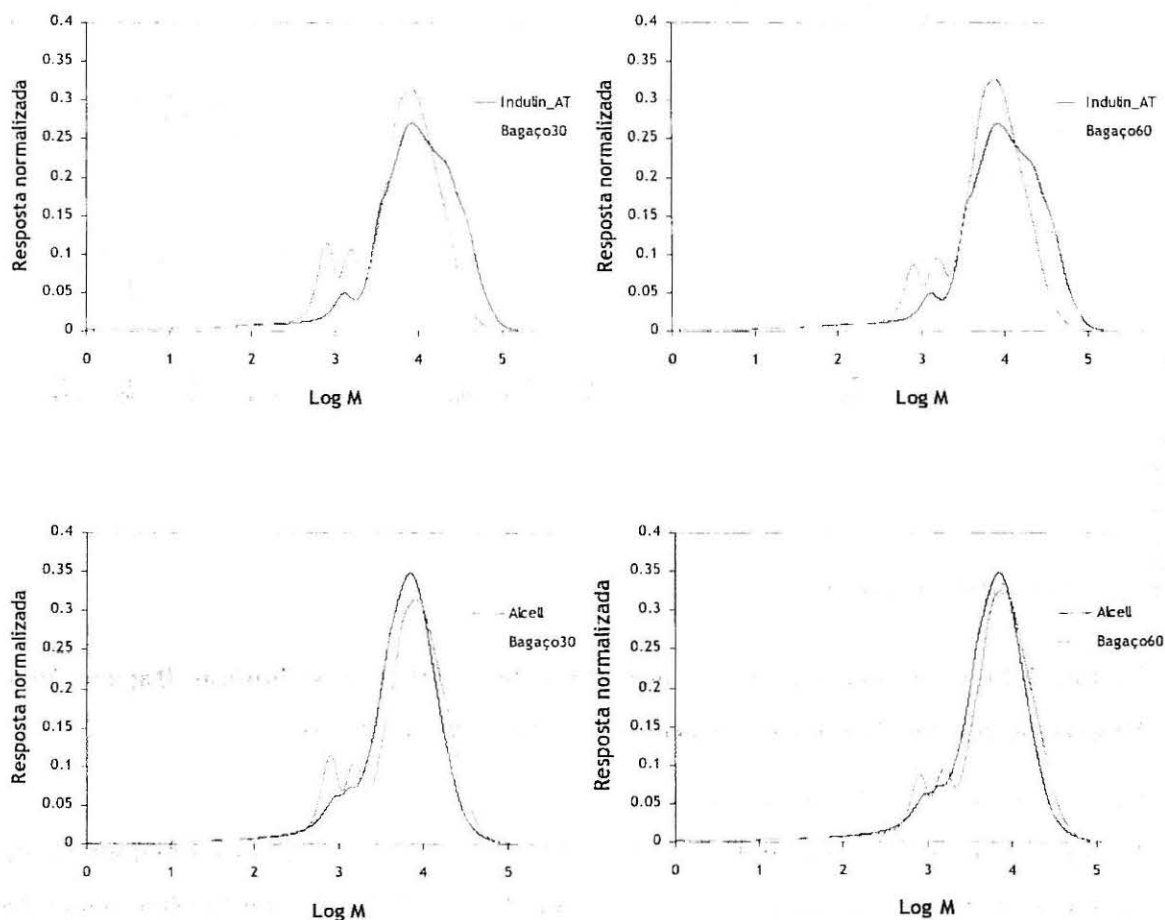
#### Cromatografía de exclusión de tamaño (SEC)

La distribución de la masa molecular de las ligninas fue obtenida por cromatografía de exclusión de tamaño. El equipamiento utilizado fue un HPLC Varian ProStar, equipado con un detector UV-VILES para operar a un cubrimiento de onda de 280 nm. Se utilizó un sistema de columnas constituido por pre-columna y dos columnas PLgel Mixed D.

Los análisis fueron realizadas a 60 oC, utilizando DMF (0.01 M LiBr) a un caudal de 1 ml/min. Las muestras para los análisis fueron obtenidas por dilución de la lignina en el efluente (concentración aproximada de 4 mg/ml) y filtradas (filtro de 0.45 µm) inmediatamente antes del análisis. Los cromatogramas obtenidos fueron posteriormente normalizados (área total) y a escala del tiempo transformada, utilizando una calibración en poliestireno, en la correspondiente escala de masas moleculares.

La Figura 2 muestra la comparación de las distribuciones de masas moleculares de las ligninas Bagaço 30 y Bagaço 60 con las ligninas utilizadas para referencia (Indulin AT y Alcell). El análisis de los cromatogramas muestra que las ligninas Bagaço 30 y

Bagazo 60, poseen una distribución de masas moleculares idéntica y tienen la particularidad de que presenten dos fracciones de masa molecular baja. Cuando se hace la comparación con las ligninas de referencia, la distribución es más próxima de la distribución obtenida para la lignina Alcell. La lignina Indulin AT está desplazada para masas moleculares superiores.



**Figura 2.25 Comparación de la distribución de masas moleculares de las ligninas Bagazo 30 y Bagazo 60 con las ligninas de referencia (Indulin AT y Alcell).**

#### Determinación de la presencia de grupos hidroxilo

La determinación de la presencia de grupos hidroxilo fenólicos fue realizada por el método espectrofotométrico desarrollado por Gärtner y Gellerstedt (1999). El equipamiento utilizado fue un espectrofotómetro de UV-VILES Varian (Modelo Cary 50). La presencia de grupos hidroxilo total fue determinado recurriendo al método de la acetilación de acuerdo con la norma ASTM D 4274

Como referencia, se utilizó la caracterización de la Indulin AT realizada por otro laboratorio (Ceride, Santa Fe-Argentina), habiéndose obtenido valores concordantes para la presencia de hidroxilos fenólicos. La determinación de la presencia de grupos hidroxilo totales fue realizada sin éxito. El espectro de FTIR de las ligninas acetiladas mostró que la acetilación fue incompleta, detectándose la presencia de una banda residual correspondiente a la vibración por estiramiento del grupo OH (3420-3450 cm<sup>-1</sup>). La dificultad en obtener resultados reproductivos es referida en algunos trabajos (*Gosselink et al., 2004*) y justifica la débil concordancia de los valores reportados en la literatura.

La Tabla 2.38 muestra los valores resultantes de la aplicación de la técnica espectrofotométrica a las cuatro ligninas estudiadas. La presencia de OH totales no es presentado para la lignina Alcell, Bagazo 30 y Bagazo 60 debido a las dificultades experimentales. El valor presentado para la Indulin AT fue determinado por el Ceride.

**Tabla 2.38 Presencia de OH fenólicos y totales.**

Lignina	Presencia de OH fenólicos (mmol/g)	Presencia de OH totales (mmol/g)
Indulin AT	2.413	4.370
Alcell	1.647	nd
Bagazo 30	1.220	nd
Bagazo 60	1.231	nd

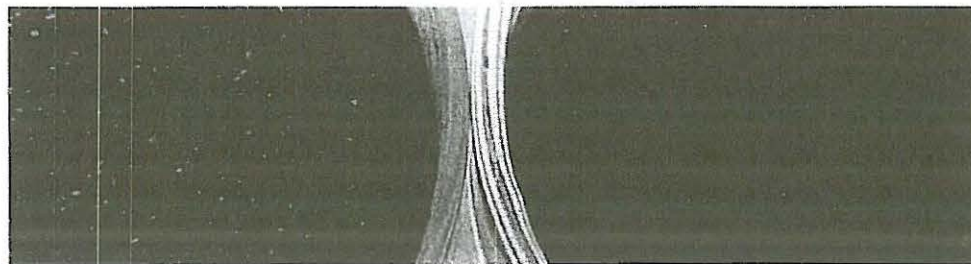
nd. no determinado

#### Otras observaciones

Las ligninas, independientemente de su origen y proceso de obtención, son sólidos amorfos castaños, con temperaturas de transición vítrea comprendidas entre 70 y 170°C (*Gandini, 2000*).

Las muestras de lignina Bagazo 30 y Bagazo 60 presentan un aspecto poco homogéneo, comparativamente con las muestras de las ligninas Indulin AT y Alcell (Figura 3). La

observación por microscopía óptica de las cuatro muestras confirmó esta observación, verificándose, para las ligninas Indulin AT y Alcell, la casi inexistencia de aglomerados de lignina.



**Figura 2.26 Aspecto de las ligninas Bagazo 30 y Alcell**

En una tentativa de verificar si la composición de los aglomerados presentes en las ligninas de Bagazo era diferente del restante material, se analizaron por SEC las dos fracciones por separado, obteniéndose cromatogramas coincidentes.

La solubilidad en DMF y THF fue completa para las cuatro ligninas estudiadas. El tiempo necesario para disolver las ligninas de Bagazo fue superior debido a la presencia de los aglomerados de lignina.

#### 4. Estudio de la formación de poliuretanos de base lignina por FTIR-ATR

##### Procedimiento experimental

El estudio de la formación de los poliuretanos basados en la lignina fue realizado por FTIR en el modo ATR, de acuerdo con la metodología desarrollada por *Barreiro (2000)*. Esta técnica fue aplicada con éxito, por nuestro grupo de investigación, para la síntesis de poliuretanos derivados de la lignina (*Cateto et al., 2004*). El equipamiento utilizado fue un FTIR Bomen (Modelo MB104), equipado con una célula ATR horizontal Graseby Specac.

Las condiciones utilizadas en la síntesis (pre-tratamiento de los reagentes, condiciones de temperatura, razón NCO/OH) fueron escogidas para minimizar las reacciones secundarias, que provocaron puntos de reticulación química (formación de grupos alofanato y biureto) (*Lama et al, 1998*).

Los ensayos fueron todos realizados por triplicado obteniéndose errores, para el cálculo de la conversión final, entre 0.7 y 2 %.

Las muestras para los estudios de polimerización fueron preparadas, de acuerdo con la formulación pretendida, en recipientes de polipropileno. El procedimiento utilizado

obedeció a un patrón que fue seguido para todos los ensayos y puede ser descrito en las siguientes fases:

(i) Preparación de los reagentes:

El polioliol y la lignina fueron desgasificados bajo vacío durante por lo menos una noche, a la temperatura de 60 °C. El isocianato fue fundido y filtrado en caliente, inmediatamente antes de su utilización.

(ii) Homogeneización de la mezcla polioliol-lignina:

El polioliol y la lignina fueron pesados en una balanza analítica en las proporciones deseadas. La homogeneización de la mezcla fue promovida con la ayuda de una barra magnética, colocando el recipiente de polipropileno sobre una placa de calentamiento a la temperatura de 80 °C;

(iii) Adición del isocianato:

Después de homogeneización de la mezcla formada por el polioliol y lignina, se añadió un volumen conocido de isocianato con la ayuda de una micropipeta y se aumentó la agitación. La duración de la agitación fue de 30 segundos, después de los cuales se transfirió rápidamente, para la célula ATR, aproximadamente 1 ml de la mezcla reactiva. Esta cantidad fue suficiente, en todos los casos, para cubrir completamente el cristal

(iv) Adquisición de los datos de FTIR-ATR:

Inmediatamente después de la introducción de la mezcla reactiva en la célula ATR se inició el modo de adquisición cinético presente en el software de adquisición (GRAMS/32). El tiempo de adquisición entre espectros fue programado para 30 segundos y la duración del ensayo para 30 minutos. Se utilizó una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 3 barridos por espectro. La Figura 4 muestra un registro típico de una experiencia.

Análisis de los espectros de infrarrojo

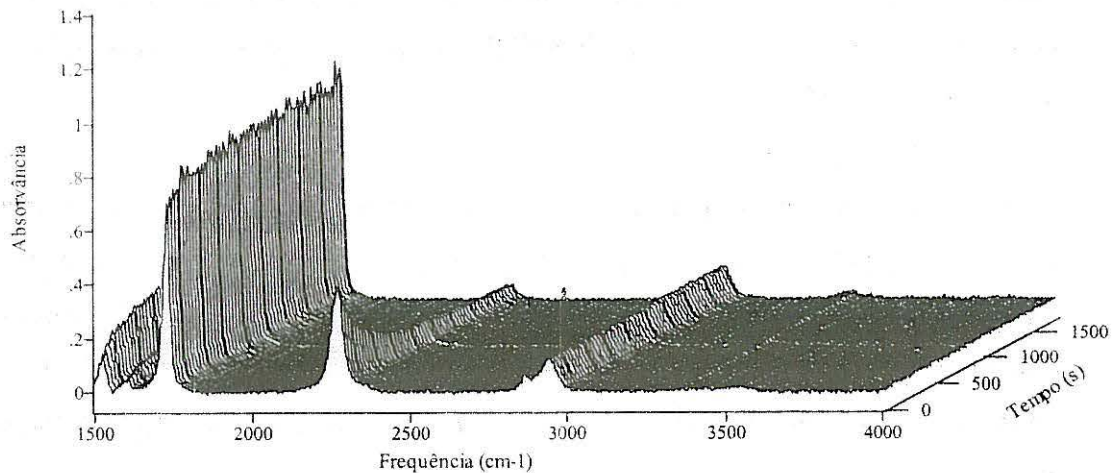
La cuantificación de los grupos isocianato fue obtenida utilizando la vibración asimétrica del grupo NCO a 2270  $\text{cm}^{-1}$ . La pérdida de energía observada para esta frecuencia fue relacionada con la disminución de la concentración del grupo NCO y su cuantificación fue efectuada recurriendo a la ley de Beer-Lambert.

El área integrada de la absorbancia (ANCO) fue calculada con el programa GRAMS/32, considerando una línea de base lineal trazada entre los puntos 2150 y 2350  $\text{cm}^{-1}$

La conversión de grupos NCO (pNCO) fue determinada a partir de la siguiente expresión:

$$p_{\text{NCO}} = 1 - \frac{A_{\text{NCO}}}{A_{\text{NCO}_0}}$$

donde es el área integrada de la absorbancia correspondiente a la concentración inicial de grupos NCO.



**Figura 2.27. Registro típico de una experiencia de FTIR**

Resultados y discusión en este trabajo fueron realizados los siguientes ensayos:

- Estudios donde se hizo variar la masa molecular del polioliol y % de lignina. Fueron utilizadas policaprolactonas con masa molecular de 400, 750 y 1000. Para cada uno de los poliols se realizaron ensayos con 10, 15, 20 y 25 % de lignina. La lignina utilizada fue la Indulin AT. La razón NCO/OHtotal fue de 1 y se utilizó una temperatura de 80 °C.
- Estudios comparativos de las ligninas de Bagazo con la Indulin AT y Alcell. La masa de las muestras fue determinada teniendo por base una razón NCO/OHPCL=1 y la utilización de 0.5 ml de isocianato. El volumen de isocianato fue aumentado para 0.6 ml de forma de obtener una razón NCO/OHPCL de 1.2. Se realizaron ensayos para dos temperaturas, 80 y 90 °C.

La Figura 5 muestra la evolución de la conversión de los grupos NCO con el tiempo para los varios ensayos efectuados, con la Indulin AT. Para cada una de las series

(PCL1000, PCL750 y PCL400) se verifica que, en una primera fase, la conversión aumenta con el aumento de la presencia de lignina. A medida que la reacción prosigue, este comportamiento se invierte, obteniéndose conversiones finales (30 minutos) superiores para los ensayos con menor presencia de lignina. Esta tendencia tiende a desaparecer a medida que la masa molecular del polirol disminuye. Para los ensayos realizados con la PCL400 se alcanzan conversiones finales (30 minutos) próximas del 100%. Más, esta conversión se consigue al fin de 15 minutos de reacción. La comparación de la conversión final con un valor de referencia (conversión crítica), definido como la conversión de grupos isocianato correspondiente al consumo de todos los hidroxilos del polirol, muestra que la lignina es incorporada en el poliuretano por reacción química. Esta observación es confirmada por las pruebas de Hinchamiento realizadas (Figura 6). Las muestras de poliuretano no se disuelven en dimetilformamida (DMF), mostrando antes un comportamiento típico de un polímero con reticulación química: hincha con el disolvente. Estas pruebas mostraron aunque, un polirol de masa molecular baja favorece la incorporación de la lignina, aunque origine un producto poco flexible. La elección del polirol a utilizar en la síntesis de poliuretanos deberá considerar estos dos aspectos.

Los ensayos realizados con las ligninas de Bagazo (Bagazo 30 y Bagazo 60) mostraron que, teniendo por base el mismo presencia de lignina (un 10%), estas presentan un comportamiento, en tener que reactividad, intermedio entre la lignina Indulin AT y la lignina Alcell (Figura 7). Para las dos experiencias (realizadas a 80 y 90 °C), el comportamiento de las ligninas de Bagazo es idéntico en los minutos iniciales y difiere en los minutos finales para la experiencia realizada a 80 °C. Teniendo por base los ensayos de caracterización realizados, sería de esperar un comportamiento idéntico, una vez que nunca fue detectada ninguna diferencia significativa entre las dos ligninas. La diferencia registrada a 80 °C, así como la obtención de conversiones finales (30 minutos) inferiores a las obtenidas para la lignina Alcell, puede justificarse por la heterogeneidad de estas muestras (presencia de aglomerados de lignina).

La heterogeneidad de las ligninas de Bagazo puede ser apuntada como el factor menos favorable a su utilización en la síntesis de poliuretanos. El aprovechamiento de estas ligninas beneficiaría la implementación de procesos de aislamiento para la obtención de materiales más homogéneos, más de acuerdo con las ligninas disponibles comercialmente

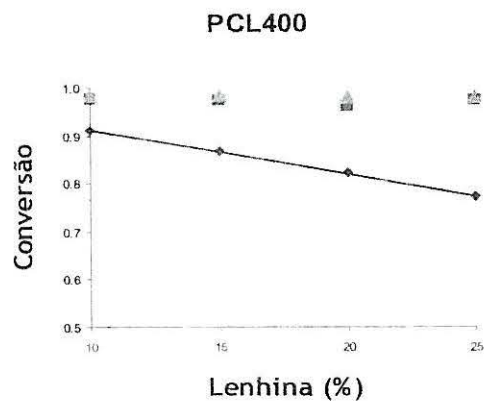
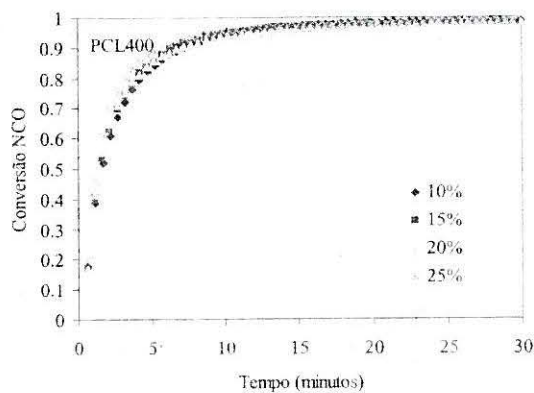
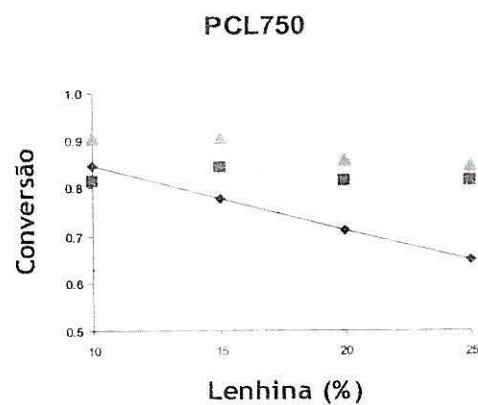
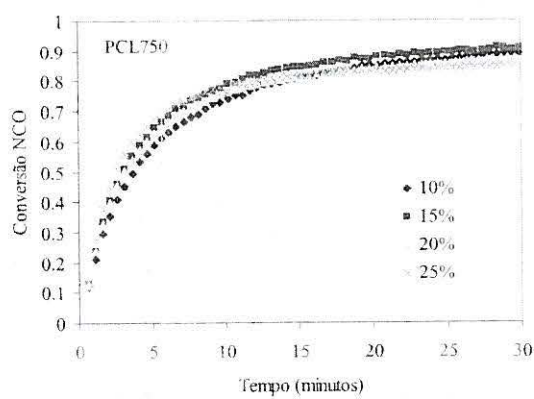
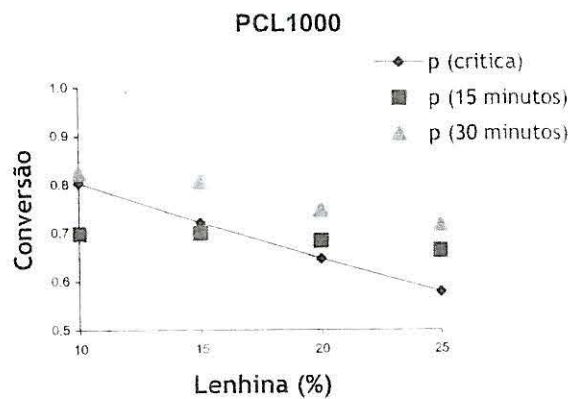
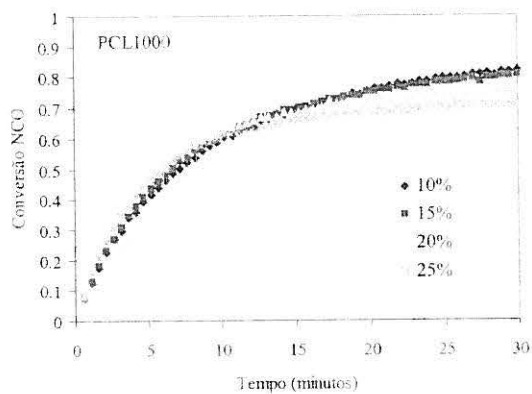


Figura 2.28. Registro de la evolución de la conversión de grupos NCO con el tiempo.

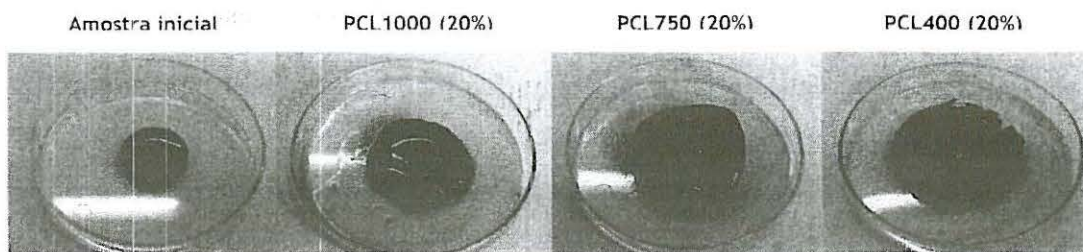


Figura 2.29. Pruebas de hinchamiento realizados para las muestras con un 20% de lignina.

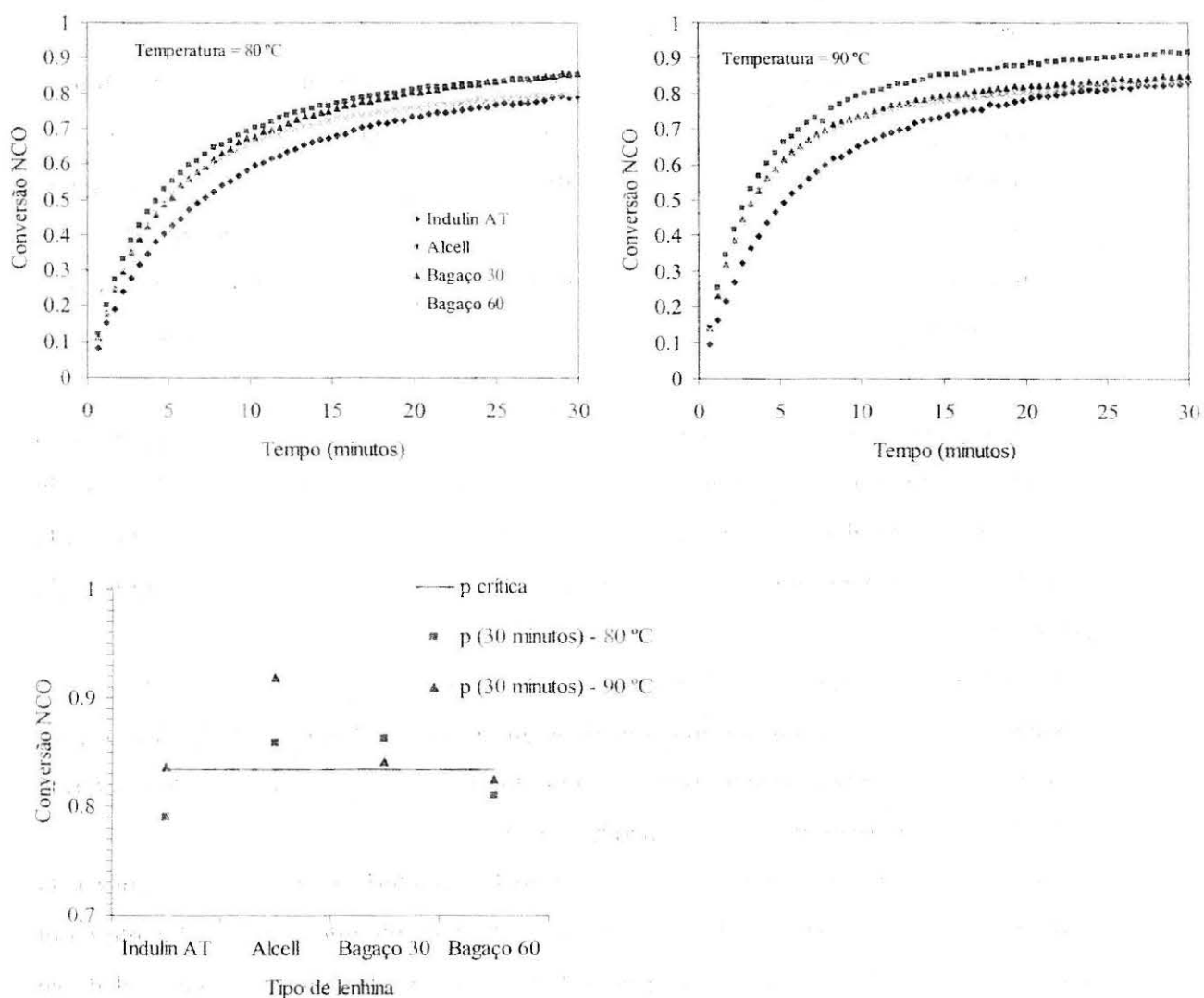


Figura 2.30 Estudio comparativo de las ligninas de Bagaço (Bagaço 30 y Bagaço 60) con las ligninas de referencia (Indulin AT y Alcell)

## **Análisis de los resultados**

Los estudios realizados en el ámbito de este trabajo apuntan para la viabilidad de la utilización de la lignina como macromonomero en la síntesis de poliuretanos. Los ensayos por FTIR muestran que la lignina fue incorporada en el poliuretano final por reacción química con el isocianato (formación de conexiones uretano). La conversión obtenida experimentalmente para los grupos NCO es superior a la conversión crítica (conversión de grupos isocianato correspondiente al consumo de todos los hidroxilos del polioliol). Las condiciones utilizadas en la síntesis (pre-tratamiento de los reagentes, condiciones de temperatura, razón NCO/OH) refuerzan esta conclusión. Siempre se trabajó en condiciones desfavorables a la ocurrencia de reacciones secundarias del grupo isocianato, garantizando que la reticulación química introducida en el poliuretano final era debida a la estructura reticulada de la lignina.

Las pruebas de hinchamiento realizados confirman que la estructura final del polímero corresponde a una red tridimensional obtenida por reticulación química. Para una misma serie (PCL1000, PCL750 y PCL400), el aumento del contenido de lignina corresponde a un decrecimiento en el volumen final del polímero hinchado. Para las muestras con el mismo contenido de lignina, el volumen final del polímero hinchado es menor para muestra sintetizada con La PCL400. La utilización de la PCL400 favorece la incorporación de la lignina y añade un segmento flexible corto, dos factores que contribuyen para aumentar la densidad de reticulación de las muestras, contribuyendo para su aspecto rígido y quebradizo. De entre los poliois estudiados, la PCL750 es la elección más favorable: favorece la incorporación de lignina (cuando comparada con la PCL1000) e introduce mayor flexibilidad en los productos finales (cuando comparada con la PCL400).

Los estudios realizados con las ligninas de Bagazo, obtenidas en el ámbito del presente proyecto, indican que estas son más reactivas que la lignina Indulin AT (lignina Kraft), presentando un comportamiento próximo de la lignina Alcell (organosolv). Presentan la desventaja de que sean un material poco homogéneo.

Las dificultades experimentales encontradas en la caracterización de las ligninas y la consecuente falta de reproducibilidad de los resultados obtenidos, principalmente en el que respecta a la determinación de grupos hidroxilo, apuntan para la necesidad de se concentren esfuerzos en la normalización de protocolos de caracterización. Este objetivo sería conseguido mediante realización de ensayos inter-laboratorios y es una

preocupación frecuentemente referida en las publicaciones científicas recientes sobre el tema de la caracterización y utilización de ligninas.

#### **2.5.4 Tratamiento de los licores negros con *Phanerochaete chrysosporium* y con *Trametes versicolor***

La baja biodegradabilidad y la toxicidad del licor negro obtenido en el proceso Organosolv sugieren una detoxificación mediante los hongos<sup>(1,2,5)</sup>.

El objetivo principal de esta parte del trabajo fue determinar las condiciones necesarias para lograr una reducción de la toxicidad del licor negro del pulpeo con etanol del bagazo de la caña de azúcar, con *P. chrysosporium* y *T. versicolor* a escala de erlenmeyer. Se presentan los resultados obtenidos al tratar el licor negro diluido al 25 % mediante *P. chrysosporium* a 2 temperaturas diferentes (25°C y 37°C), y 2 medios diferentes; el tratamiento del licor negro a una concentración del 90 % mediante *T. versicolor* a 25°C; y el tratamiento de estos licores directamente con el enzimas.

#### **Producción del inóculo**

El medio de crecimiento utilizado en el caso de *Phanerochaete chrysosporium* es el propuesto por Kirk y col. (1978). La concentración de glucosa y de nitrógeno varía en dependencia del medio limitante.<sup>(6)</sup>

*Medio de crecimiento: glucosa, amonio, acetato de sodio, micro y macronutrientes.*

#### *Medio limitante de Nitrógeno*

Glucosa ..... 10 g/l  
NH<sub>4</sub>Cl..... 0.286 g/l  
Macronutrientes ..... 100 ml  
Micronutrientes ..... 10 ml  
Acetato de sodio ..... 3.3 g

#### *Medio limitante de Glucosa*

Glucosa ..... 8.25 g/l  
NH<sub>4</sub>Cl ..... 2.30 g/l  
Macronutrientes ..... 100 ml  
Micronutrientes ..... 10 ml  
Acetato de sodio ..... 3.3 g

La obtención del micelio se ha obtenido a partir de la inoculación de erlenmeyers de 500 ml con un volumen de medio de 100 ml de malta al 2%, con una concentración final de esporas del orden de 10<sup>5</sup> esporas/ml. Se ha dejado a 25°C y agitación orbital (135 rpm). Después de 4 o 5 días se ha formado una densa capa de micelio, el cual se ha

separado del medio y se ha triturado hasta obtener un medio homogeneizado. A la suspensión resultante se ha añadido el mismo volumen de solución salina (NaCl 0.8%). Se ha añadido 10 ml de la suspensión de micelio obtenida en 100 ml de medio (25% licor negro). Los erlenmeyers fueron dejados a una temperatura de 25°C y una agitación de 135 rpm, durante 5 días.

*Composición del medio para T. versicolor*

Glucosa ..... 8 g/l

NH<sub>4</sub>Cl ..... 10 ml/l

Macronutrientes ..... 10 ml/l

Micronutrientes ..... 1 ml

2,2 dimetilsuccinato ... 1.168 g/l

Ajustar a pH 4.5

**Tabla 2.39 Composición de Macro y Micronutrientes**

Micronutrientes	Concentración (g/l)	Macronutrientes	Concentración (g/l)
Ácido nitril-triacético	1.5	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	20
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	3.0	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	5
MnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	0.5	CaCl <sub>2</sub>	1
NaCl	1.0		
FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.1		
CoSO <sub>4</sub>	0.1		
ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.1		

<b>CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>0.1</b>		
<b>CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O</b>	<b>0.01</b>		
<b>AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12 H<sub>2</sub>O</b>	<b>0.01</b>		
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	<b>0.01</b>		
<b>NaMoO<sub>4</sub></b>	<b>0.01</b>		

En el caso del *Trametes versicolor* la suspensión micelial fue obtenida por inoculación de un segmento de 1 cm de diámetro de la zona de crecimiento del hongo en agar malta al 2%, en 100 ml de medio de extracto de malta 2%(m/v) en erlenmeyers. Los erlenmeyers fueron incubados a 25°C y con una agitación de 135 rpm. Después de 3 días una densa capa de micelio se ha formado, la cual fue separada del medio de cultivo y se ha triturado con un homogenizador Polytron hasta obtener un medio homogenizado. A la suspensión resultante se ha añadido el mismo volumen de solución salina (NaCl 0.8%).

Se ha añadido 10 ml de la suspensión de micelio en 100 ml de medio (85% licor negro). Los erlenmeyers fueron dejados a una temperatura de 25°C y una agitación de 135 rpm durante 5 días.

#### **Métodos analíticos**

La Glucosa fue medida con un analizador de Glucosa y Lactato Model 2700 de la Yellow Spring Instrument.

La absorbancia de la muestra en el espectro ultravioleta a 280 nm en cubetas de cuarzo de 1 cm se utiliza como indicador de la concentración total de compuestos aromáticos. Las muestras de agua residual fueron filtradas y diluidas con tampón tetraborato 0,02 M a pH=9,1; se diluye para obtener absorbancias inferiores a 0,8 unidades, corresponde diluir 0,030 ml de muestra en 2 ml de tampón.

La absorbancia en el espectro visible a 440 nm en cubetas de cuarzo de 1 cm se utiliza como indicador del color. Las muestras de agua residual filtradas fueron diluidas en

tampón tetraborato 0,02 M a pH=9,1 por tal que tuvieran una absorbancia inferior a 0,8 unidades, con una dilución de 0,100 ml de la muestra y 2 ml de tampón.

La toxicidad se determina en el Microtox System de Microbics Corporation, basado en el porcentaje de pérdida de la llama emitida por una bacteria bioluminiscente (*Photobacterium phosphoreum*) al ponerla en contacto con una muestra filtrada a pH 7. El valor de la  $EC_{50}$  medidas a los 5 minutos y 15 °C representa la concentración efectiva de muestra que causa un 50% de disminución de la luz emitida. Las reducciones de  $EC_{50}$  se expresan como  $(EC_{50\text{final}}-EC_{50\text{inicial}})/ EC_{50\text{inicial}}$ .

### **Pruebas de actividad enzimática**

La actividad de Lacasa y Manganese peroxidasa fueron medidas usando una versión modificada del método de Paszczyński et al, para la determinación de MnP donde el 2,6 dimetoxifenol (DMP) es oxidado por la lacasa aun en ausencia de un cofactor. Contrariamente la oxidación por Manganese peroxidasa requiere la presencia de  $H_2O_2$  como cofactor y  $Mn^{2+}$  catalíticamente activo. La unidad de actividad fue definida en términos del número de micromoles de DMP convertidos en litros por minuto.

La actividad de LiP fue determinada por la oxidación del alcohol veratrílico. La unidad de actividad fue definida en términos del número de micromoles de alcohol veratrílico convertidos en litro por minuto.

### **Efluente**

El efluente se obtuvo a partir del pulpeo con etanol del bagazo de la caña de azúcar, de una fábrica de papel para corrugar, de la provincia de Cienfuegos, Cuba. Este proceso se realizó en un digestor semipiloto y se obtuvo la pulpa para la fabricación del papel onda como principal producto y el licor negro que es vertido sin tratamiento al río Damují.

Las condiciones de operación en las que se obtuvieron la pulpa y el licor negro son:

Temperatura: 170°C

Presión: 7 Kgf/cm<sup>2</sup>

Para la cocción del bagazo se prepara un licor blanco que tiene un 45% de etanol, 1,5% de hidróxido de sodio, estos porcentajes se utilizan en base a la masa de bagazo seca a cocer. Se trabaja con una relación de licor de cocción: fibra seca 5:1.

En el proceso en estudio la cocción del bagazo se realiza empleando el licor blanco como licor de cocción y completando el mismo hasta un hidromódulo 5:1 con agua. La acción del licor de cocción sobre la fibra provoca que gran parte de la lignina presente en la misma se disuelva en el seno del licor, generándose así el licor negro. La pulpa

obtenida es separada del licor negro filtrando el producto a la salida del reactor y el licor residual debe ser tratado para su vertido al medio sin afectaciones de este.

El licor negro generado en las condiciones mencionadas tiene las siguientes características:

DQO = 7150 mg/l

pH = 7.3

Contenido de etanol = 4.59 g/l

Sólidos Totales disueltos = 918 mg/l

Sólidos Totales suspendidos < 0.5 mg/l

Sólidos Sedimentables = 4.66 mg/l

Contenido de glucosa = 0.3 g/l

Compuestos aromáticos = 20.5

Color = 1.617

EC50% = 3.28% (ligeramente tóxico)

En cuanto al contenido de etanol, varios trabajos han reportado que de este licor puede recuperarse más de un 90% del etanol empleado, ya que en la reacción sólo se consume un 2- 3% del etanol inicial, esto no ha podido determinarse experimentalmente, las pérdidas pueden atribuirse a problemas con el equipamiento, ya que en el equipo donde se realizó la cocción pudieron existir pérdidas de etanol. En nuestras muestras el contenido de etanol ha sido casi inexistente.

El licor negro no tiene suficiente nitrógeno y carbono asimilable para permitir el crecimiento de los hongos, por lo que es necesario añadirle una fuente de carbono y nitrógeno adicional. Glucosa y NH<sub>4</sub>Cl fueron añadidos como fuente adicional.

### **Resultados**

Los experimentos con *Phanerochaete chrysosporium* fueron llevados a cabo en erlenmeyers de 500 ml, utilizando 100 ml de medio que contiene un 25% de licor negro. Estos experimentos se realizaron bajo 2 condiciones de nutrientes, una con medio limitante de nitrógeno y otra con medio limitante de glucosa. En estos experimentos se observó una elevada producción de biomasa después de 2 días.

En estos ensayos no se detectó actividad enzimática (LiP o MnP). La capacidad para degradar contaminantes de estos microorganismos no se limita a la presencia de LiP o MnP. En el mecanismo utilizado para la degradación de algunos componentes, los pasos iniciales comienzan con la formación de radicales libres intermediarios de alta reactividad, lo que pudo contribuir a obtener los resultados finales. Al final de los

experimentos se aprecia un aumento en el porcentaje de reducción de color y de los compuestos aromáticos, como se aprecia en la figura 1 y 2. Además en este caso el pH del medio se mantuvo primeramente en los valores cercanos a 5 luego ascendió a 6 descendiendo nuevamente y estabilizándose en valores de 5, y la mayor capacidad de degradar la lignina presente en el licor negro aumenta al disminuir el pH, así que a pH 3 la degradación es el doble que a pH 4.5 y el cuádruple que a pH 6.5, con esto se puede decir que el acetato utilizado como tampón en la composición del medio utilizado no tampona, el hongo lo consume.

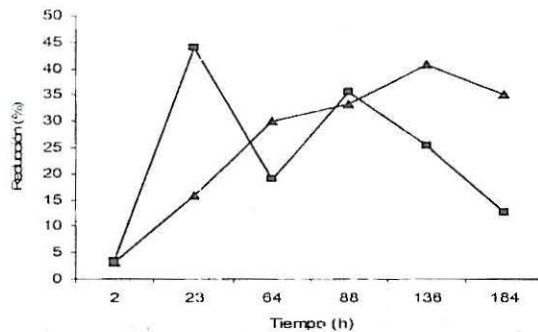


Figura 2.31 *P.chrysosporium* Medio limitante de Nitrógeno -■- Compuestos aromáticos, -▲- Color.

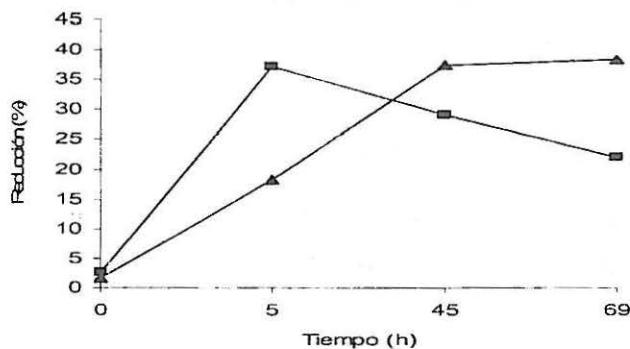
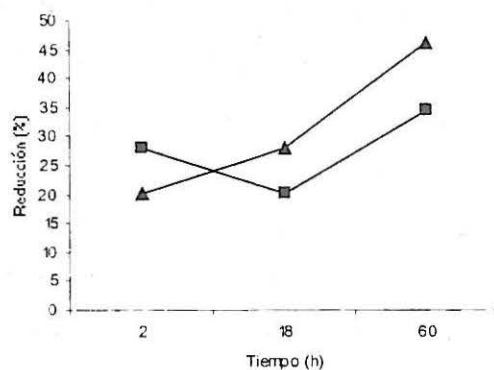
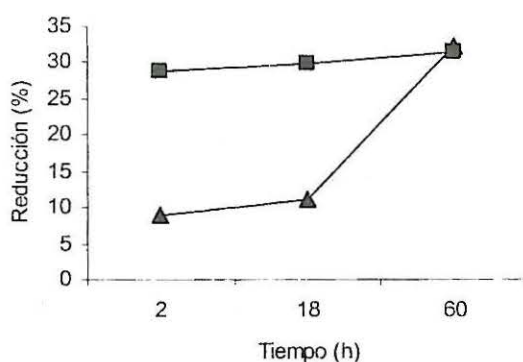


Figura 2.32 *P. chrysosporium* Medio limitante de Glucosa -■- Compuestos aromáticos, -▲- Color.

Se realizaron experimentos también con las enzimas MnP y LiP solas y se obtuvieron reducciones en los valores de compuestos aromáticos y color, pero no tan significativas como con el hongo, lo que corrobora lo explicado anteriormente. En el caso específico de la MnP se obtuvo una reducción mayor de color y de compuestos aromáticos que en la LiP.



**Figura 2.33** Efecto de MnP sobre el licor negro -- Color, -▲- Compuestos aromáticos.



**Figura 2.34** Efecto de LiP sobre el licor negro -■- Color, -▲- Compuestos aromáticos.

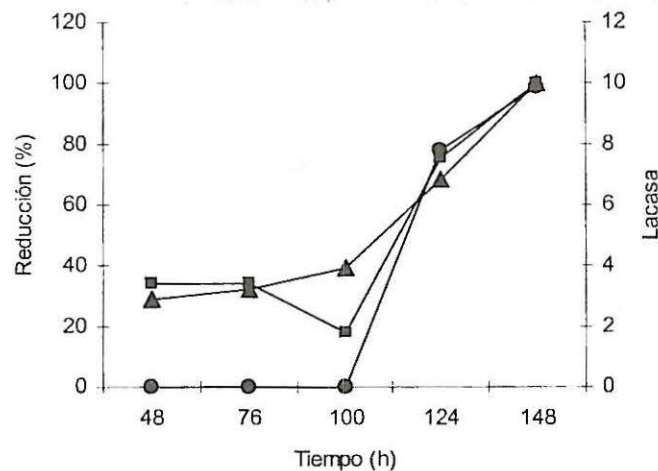
En cuanto a los valores de la DQO, tenemos que en este caso se redujo en un 34% del valor inicial de la muestra diluida.

La toxicidad a pesar de que el licor es ligeramente tóxico y al realizar la dilución con que se trabajó dio no tóxico, al medir la toxicidad final de la muestra también hubo una disminución considerable de este valor de un 78 % para medio limitante de nitrógeno y más de un 100% para medio limitante de glucosa (baja correlación de los valores de un 0.74).

También en este caso debemos señalar que se hicieron estos experimentos a 37°C porque es la temperatura óptima para el *P.chrysosporium* y se obtuvieron resultados similares que a 25°C. Se trabaja a 25°C por ser más viable industrialmente.

Los experimentos con *Trametes versicolor* fueron llevados a cabo en erlenmeyers de 500 ml, utilizando 100 ml de medio que contiene un 85% de licor negro. Estos experimentos se realizaron a una temperatura de 25°C y 135 rpm de agitación. En estos experimentos a las 100 horas se obtuvo lacasa, cuando los niveles de glucosa en la

muestra eran casi inexistentes. Se puede establecer una relación entre la disminución del color y de compuestos aromáticos y la presencia de lacasa ya que en las primeras horas de experimentación la reducción de estos valores era muy discreta, y coincidiendo con la aparición de la lacasa observamos una reducción brusca de los valores de color y compuestos aromáticos hasta prácticamente llegar al 100 porcentaje de reducción. Este mecanismo concuerda con lo propuesto para la degradación de colorantes: primeramente se absorbe, en este caso la lignina y luego es degradado por la enzima.



**Figura 2.35** *Trametes versicolor*. -■- Color, -▲- Compuestos aromáticos, -●- Actividad de lacasa.

La toxicidad final del efluente tratado mediante *T. Versicolor*, era del 57 %.

## 2.6 Modelación de la etapa de cocción de bagazo con etanol en un digester continuo

### Pandia

En el digester ocurre el proceso más importante para la producción de pulpa y su control es fundamental para garantizar la obtención de un producto de calidad uniforme a un mínimo costo. En adición a lo anterior, las regulaciones ambientales impuestas a la industria de la pulpa y el papel exigen un monitoreo y control eficiente del proceso de pulpeo para alcanzar la deslignificación deseada con las mínimas afectaciones al medio ambiente. Un mejor control del proceso de pulpeo no sólo contribuye a la obtención de un producto de calidad, sino que también permite adquirir un mayor conocimiento del mismo, eleva el funcionamiento y la fiabilidad del equipo, reduce el riesgo de gasto de capital y los efectos tóxicos de los efluentes.

En la literatura se han referido varios modelos empíricos que relacionan la velocidad de deslignificación con variables del proceso, (*Srinivasan, 1997*); (*Sidrak, 1995*). En este acápite se plantea un modelo que simula el proceso de deslignificación de bagazo en un digestor continuo Pandia, cuando se emplea etanol y hidróxido de sodio en la cocción.

Los digestores continuos del tipo Sunds Defibrator Pandia, tienen como ventajas, máxima uniformidad de pulpa, rapidez de producción, uniforme consumo de energía y potencia, uniforme distribución de licor y de pulpa, bajos requerimientos de flujo, relativamente alta capacidad y rendimiento, bajos requerimientos de mano de obra y requieren poco espacio.

La modelación de un digestor continuo es un proceso complejo y más si se pretenden incluir en esta todo el conocimiento que se tiene del mismo. El éxito de esta herramienta está en incluir en el modelo las variables que mayor influencia tienen para la respuesta.

En el caso que nos ocupa, el objetivo es determinar un modelo que represente el perfil de deslignificación, que tome en cuenta los aspectos que influyen en este proceso, algunos de los cuales ya han sido abordados en epígrafes anteriores.

El modelo que se plantea se deduce tomando en consideración modelos desarrollados por otros autores, (*Funkquist, 1993*); (*Funkquist, 1994*); (*Michelsen, 1994*).

Para la modelación se plantean las siguientes consideraciones:

- Las experiencias realizadas en el digestor discontinuo piloto batch a diferentes tiempos de cocción, pueden utilizarse para la modelación del digestor continuo industrial que es del tipo flujo pistón, ya que se hace coincidir el tiempo de reacción en el digestor batch con el tiempo espacial del reactor continuo industrial
- Es posible plantear una relación entre los tiempos de residencia experimentados y la longitud del digestor industrial a partir del flujo de masa, lo cual a su vez dependerá de la velocidad de rotación del rotor del tornillo sinfin en el digestor industrial
- Al emplear una relación de hidromódulo 5:1, se asegura que la fibra de bagazo está embebida en el licor de cocción, debido a esto la composición del licor puede ser usada para inferir la composición en la fibra y viceversa.
- La difusión de los productos químicos al interior de la fibra es lo suficientemente rápida, sin embargo la difusión de la lignina separada debe tomarse en cuenta para la modelación del proceso
- El tiempo para la transferencia de calor es despreciable, se considera que el proceso transcurre isotérmicamente.

- Los mayores componentes de la fibra son lignina, carbohidratos y extractivos. Esta suposición se justifica por el hecho que la velocidad de degradación relativa de diferentes carbohidratos no se alteran significativamente durante este tipo de pulpeo, el cual es un pulpeo semiquímico donde no hay una degradación significativa de la celulosa.
- Las reacciones de pulpeo son irreversibles; esto elimina la necesidad de tomar en cuenta las reacciones de condensación al final de la reacción. Esta suposición se hace necesaria ya que el conocimiento sobre este tipo de reacciones de condensación es muy limitado.
- Es posible utilizar en la simulación del digestor industrial la velocidad promedio estimada en el estudio cinético realizado en el trabajo para este tipo de pulpeo
- La velocidad de penetración del licor es lo suficientemente rápida de tal forma que se completa durante el tiempo que demora en alcanzar la temperatura de cocción. A temperaturas inferiores que las de cocción la reacción de deslignificación es despreciable.

Con estas suposiciones se modela el proceso, el cual ocurre de la siguiente forma: al inicio se asume que la fase fibrosa está inmersa en el licor de cocción y la concentración de reactivos es uniforme.

Cuando se alcanza la temperatura de cocción comienza la reacción, que produce la degradación de la lignina con mínima afectación de la celulosa. El compuesto de lignina separado de la fibra se difunde hacia el seno del líquido. Los reactivos continúan difundiendo hacia el interior para reemplazar lo que se ha consumido por la reacción de deslignificación. Al finalizar la cocción, la pulpa es separada del licor negro, que constituye el residual del proceso de reacción.

El modelo fenomenológico que tiene en cuenta la transferencia de masa por difusión y reacción química que fundamenta este proceso se muestra a continuación, tabla 18-2-2, pág 18-5, (*Bird, 1977*):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \left( \frac{\partial}{\partial r} (D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial \theta} (D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}) \right) + R_A$$

Las coordenadas seleccionadas son cilíndricas debido a que el digestor es tubular. El primer término de la izquierda se refiere al modo en que transcurre el proceso si es estado estacionario o no. Los restantes términos del miembro izquierdo del modelo representan el transporte de masa por convección en las diferentes direcciones del sistema.

En el miembro derecho los términos que aparecen entre paréntesis se refieren al transporte de masa por difusión y el último término significa la transferencia de masa por reacción química.

Se procede a realizar un análisis del modelo realizando las simplificaciones correspondientes que permitan obtener un modelo más sencillo que se ajuste al fenómeno físico que ocurre.

Para el caso que se quiere simular se tiene que el movimiento se realiza en dirección  $z$ , no hay acumulación en el tiempo ya que el proceso es continuo, debe considerarse la transferencia por difusión y reacción química. No se considera variación de la propiedad en las direcciones radial y axial, sólo en dirección  $z$ . Una vez que se han tomado en cuenta estas consideraciones se tiene que:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0, \text{ el proceso transcurre en estado estacionario, no hay acumulación}$$

$$v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = v_\theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = 0, v_r \text{ y } v_\theta, \text{ no tienen significado físico}$$

$$(D_{AB,z} \frac{\partial C_A}{\partial r}) = (D_{AB,z} \frac{\partial C_A}{\partial \theta}) = 0, \text{ no hay variación de } C_A \text{ en direcciones que no sean } z$$

por tanto el modelo fenomenológico del proceso se representa a través de la siguiente ecuación, que es un modelo que tiene en cuenta el transporte de masa por convección en dirección  $z$  y el transporte de masa por difusión y reacción química :

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (D_{AB,z} \frac{\partial C_A}{\partial z}) + R_A$$

La solución de la ecuación:

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB,z} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + R_A$$

Integrando y evaluando el modelo anterior, se obtiene que:

$$C_A = C_{A0} - \left( \frac{v_z C_{AT} - v_z C_{A0} - z R_A}{v_z \left( e^{\frac{v_z}{D_{AB,z}}} - 1 \right)} \right) + \frac{v_z C_{AT} - v_z C_{A0} - z R_A}{v_z \left( e^{\frac{v_z}{D_{AB,z}}} - 1 \right)} * e^{\frac{v_z}{D_{AB,z}}} + \frac{R_A}{v_z}$$

Verificación:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = C_2 e^{\left( \frac{v_z}{D_{AB,z}} \right) z} \frac{v_z}{D_{AB,z}} + \frac{R_A}{v_z}$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = C_2 e^{\left(\frac{v_z}{D_{AB}}\right)z} \left(\frac{v_z}{D_{AB}}\right)^2, \text{ luego,}$$

(término de la izquierda)

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = C_2 \frac{v_z^2}{D_{AB}} e^{\left(\frac{v_z}{D_{AB}}\right)z} + R_A$$

(término de la derecha)

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + R_A = C_2 \frac{v_z^2}{D_{AB}} e^{\left(\frac{v_z}{D_{AB}}\right)z} + R_A,$$

con lo que comprueba (lado izquierdo) = (lado derecho)

De modo que el modelo a simular se puede expresar en función de las siguientes variables

$$\frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} = f((v_z + D_{AB} + r(C_{Ai}, T)))$$

donde:

$\alpha$  = factor de corrección para ajustar el modelo fenomenológico a los resultados experimentales

$z$ : es la variable espacial a lo largo del digestor

$r(C_{Ai}, T)$ : velocidad de aparición o reducción de  $i$

$D_{AB}$ : difusividad del componente  $i$

En este caso la modelación se realiza en base a la lignina separada, es decir  $i$ , representa la lignina pudiéndose desarrollar el perfil de deslignificación en diferentes puntos a lo largo del digestor. El diagrama heurístico que sirve de guía para la modelación del digestor se muestra a continuación:

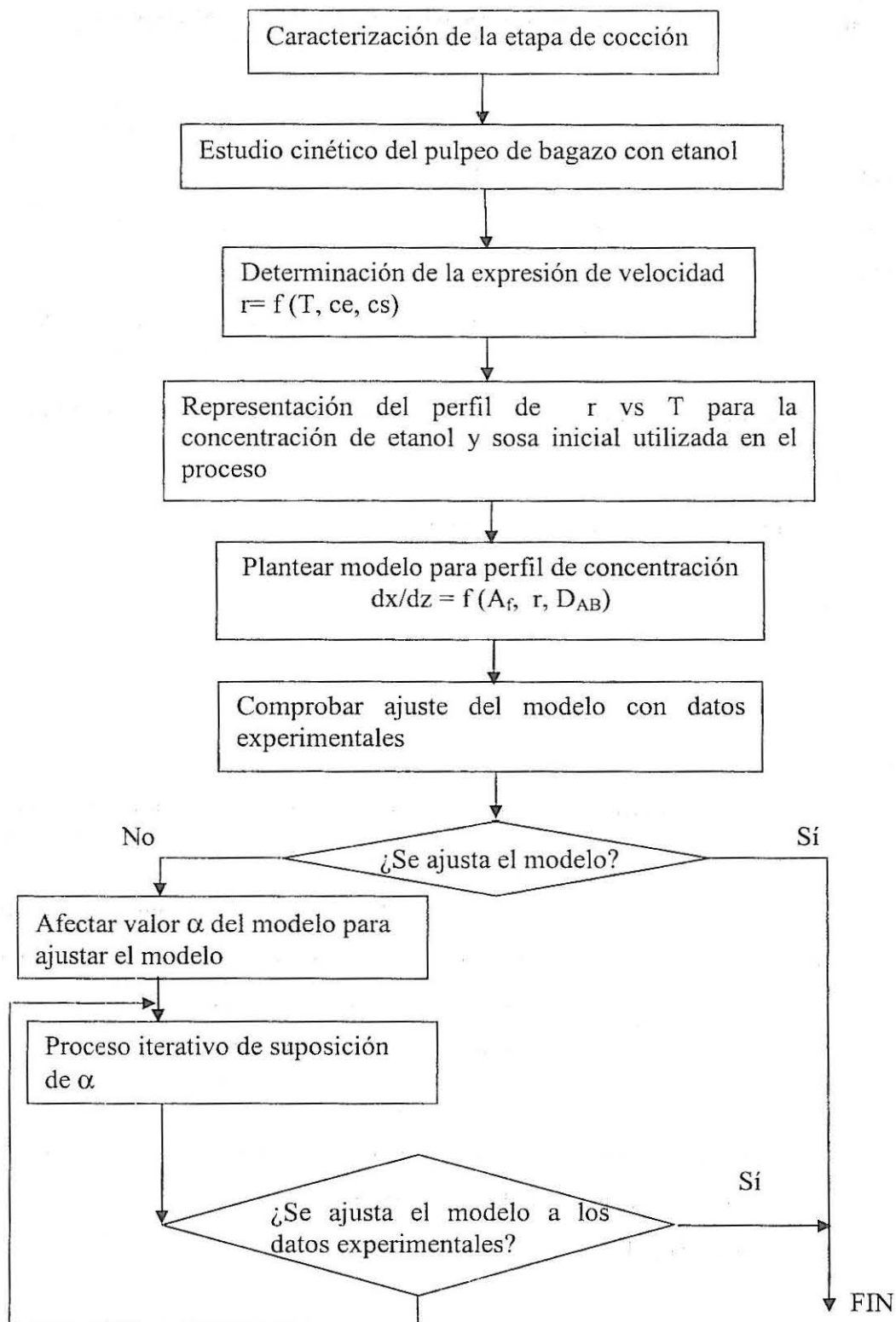


Figura 2.36 Diagrama Heurístico para la Modelación del Digestor

### **Capítulo 3. Factibilidad técnico – económica de implementar el pulpeo de bagazo con etanol en la industria. Caso Papelera Damují.**

Para realizar el estudio de factibilidad técnico –económico con el objetivo de evaluar la posibilidad de implementación del pulpeo de bagazo con etanol en la papelera Damují lo primero que se hizo fue realizar un estudio detallado del proceso de producción de papel para ondular en la papelera Damují.

#### **Descripción del proceso de producción de papel para ondular en la papelera Damují**

En esta fábrica la materia prima es el bagazo procedente del central “Guillermo Moncada” y de la papelera de Jatibonico, (*Delgado, 1990*).

El proceso se divide en cinco etapas de procesamiento:

Digestión continua

Lavado

Refinado

Depurado

Espesado

El diagrama de flujo del proceso aparece en el *anexo 3.1*. De igual forma los balances de materiales efectuados en cada una de las etapas aparecen en el *anexo 3.2*.

El bagazo proveniente del patio es transportado por bombas hasta un embudo colocado en la parte superior del mezclador digestor (Hidropulper), en éste están situados una serie de distribuidores de líquido, entre estos el de licor negro débil, proveniente de la segunda etapa de lavado, el cual se agrega al bagazo para darle la humedad requerida.

El bagazo pasa entonces al tornillo alimentador, este tornillo se caracteriza por tener una doble malla perforada para drenar el licor que se encuentra en el bagazo, a su vez ayuda a separar parte del meollo y la fibra buena. Además, el sinfín alimentador es el encargado de formar el taco de entrada a la cámara de productos químicos y evitar los escapes de presión.

En la cámara de productos químicos del digestor, se unen sosa, bagazo y vapor, de aquí esta mezcla pasa al digestor, el cual tiene en su interior un sinfín, cuyo diámetro disminuye de la cámara de productos químicos hasta la descarga. El sinfín es movido por un motor eléctrico en el cual se regula el tiempo de permanencia del bagazo dentro

del equipo, la temperatura dentro de esta cámara asciende de 160 a 170 °C. Luego de cocido el bagazo, pasa a un tubo intermedio (Descargador), en el cual se le agrega licor fuerte proveniente de la Prensa 1, esto se hace con el objetivo de disminuir la consistencia del bagazo hasta 7.2-7.5% y a su vez disminuir la temperatura hasta 113 °C, ya que en la cámara de descarga, el bagazo es agitado por pequeñas paletas con las cuales se pulveriza, el mismo se descarga a presión atmosférica permitiendo la ruptura del bagazo en el tanque de soplado, de éste pasa a la primera etapa de lavado en la Prensa 1. La pulpa es separada del licor negro fuerte, a esta prensa la pulpa debe entrar con una consistencia entre 7-8% y debe salir aproximadamente con un 22-25 %, luego el bagazo se descarga en un transportador de tornillo (Repulper 1), en el cual se le añade agua recirculada ( 4 III), hasta una consistencia de 4-4.5% y de aquí pasa por un canal hasta los pozos de descarga, en estos la pulpa es agitada y posteriormente bombeada al Hidrociclón 2, cuyo cuerpo principal está compuesto por una parte cilíndrica construida de acero inoxidable con colector de entrada de pasta y salida de la misma. La parte inferior es cónica construida de acero al carbono resistente a la corrosión, por último se encuentra la cámara de impurezas, formada por un cuerpo cerrado, la misma está destinada a recoger las impurezas y permitir su decantación.

Este equipo trabaja continuamente, la pulpa entra por la parte superior de forma tangencial donde su presión y velocidad hacen que gire en la sección cónica producto de la fuerza centrífuga existente en el interior del cuerpo del equipo, la pulpa va en forma de espiral hacia el fondo, encontrándose con la presión de agua que es de 1 kgf/cm<sup>2</sup> por encima de la presión a la que entra la pulpa al interior del equipo, por esta razón las partículas más ligeras, en este caso la pulpa, retornan a la superficie, mientras que las más pesadas, como son las impurezas (partículas ferrosas), caen en el interior de la cámara. Precisamente el objetivo de la depuración centrífuga es eliminar de la pulpa los materiales pesados como presillas de las cajas de cartón, pero quedan partículas de nylon que serán separadas posteriormente, la pulpa debe tener una consistencia de un 4-5%, después de ser depurada pasa a la caja de nivel la cual presenta tres cavidades las cuales se comunican con las prensas 2 y 3.

En la Prensa 2 ocurre el lavado de la pulpa, la pulpa sale de ésta con una consistencia de 25 % y es descargada en un transportador de tornillo, la consistencia es regulada hasta un 8-10%, la pulpa es entonces enviada al refinador encargado de desfibrar la pulpa (Refinador Beloit), posteriormente es enviada por un canal al pozo de alimentación de los refinadores de modelo RPG-42 que trabajan con una consistencia de un 4,5-5%, de

estos la pulpa es bombeada a los depuradores los cuales poseen una malla perforada Cowan donde se selecciona la pulpa molida y la restante se envía al pozo de descarga del refinador Beloit, la pulpa aquí seleccionada es transportada al Espesador de donde sale con una consistencia de 4-4,5%. Esta etapa se considera como la última de lavado, de aquí la pulpa pasa a los pozos de alimentación de la cuba de la máquina de papel, a donde también llega pulpa del proceso de transformación del recorte corriente.

La primera etapa por la que pasa la pulpa de recortes, es llamada desfibrado del papel y se realiza en el hidropulper continuo HC-40.

Los paquetes de materia prima son depositados en la plataforma de alimentación del hidropulper y mediante un transportador el paquete es conducido al interior del hidropulper en el que constantemente cae un flujo de agua, este equipo consta de una propela que provoca un movimiento turbulento, el choque de la materia prima con las cuchillas fijas produce el desfibrado obteniéndose así el grado de molida deseado, esta suspensión de fibra es extraída a través de las planchas de extracción hacia el hidrociclón Grubben, allí se depura la fibra por fuerza centrífuga y se extraen las impurezas pesadas. La fibra es entonces enviada a la cuba de hidratación con una consistencia de 2-2,5%.

En la cuba de hidratación la suspensión de fibra permanece de 30 a 45 minutos con agitación para hidratar las fibras que no fueron hidratadas en el hidropulper, con ello se garantiza una mejor fibrilización de la celulosa.

De la cuba de hidratación, la pulpa es bombeada a la etapa de depuración, en la que se cuenta con un depurador DPE (depurador de pasta espesa), que tiene como objetivo eliminar materias extrañas a la pulpa como presillas, poliestireno, arena, etc, su principio de funcionamiento es similar al del grubben.

El rechazo es enviado a la canalización y el aceptado al ADS, la construcción de estos equipos es similar al refinador, este equipo tiene la función de aumentar el grado de dispersión y ayudar a desfibrar algunas partículas. De aquí la pulpa es enviada al espesador de recorte el cual tiene la función de lavar y espesar la suspensión fibrosa, del mismo la suspensión sale con una consistencia de 9-12% y se regula hasta 4,5-5%.

De los pozos, la pulpa es bombeada a los refinadores de preparación de pastas, la misma sale de estos con un grado de molida de 23-27 SR° en dependencia del papel a fabricar, de aquí pasa a un flujómetro encargado de regular la dosificación a la cuba de la máquina, con otro flujómetro se determina la cantidad de bagazo que se unen en la máquina, esta mezcla presenta una consistencia de 4,5-5%.

La función de la cuba es abastecer la máquina de papel y mezclar la pulpa con el alumbre, la resina; el reboso de los tanques de nivel y la fibra por el recuperador de fibra. La cuba tiene una capacidad de  $80 \text{ m}^3$ , pudiendo almacenar 2,5 TM de pulpa basada en una producción teórica de la máquina de papel de 60 TM, en la misma con el mezclado debe lograrse una consistencia de 3,5-4% y un pH de 6,5 aproximadamente.

Toda esta mezcla es bombeada al Refinador Master o refinador de doble disco, donde ocurre la etapa final de la refinación y donde concluye la preparación de la pasta. El objetivo de este equipo es darle el tratamiento final a la pulpa para llevarla a los freeness deseados, tiene dos entradas de pulpa por ambos lados y la salida es por la parte superior del centro, en este equipo la consistencia debe ser de 3-3,5%.

En este momento la mezcla es enviada a la caja de nivel constante, esta caja tiene tres compartimentos, uno por donde se suministra la pulpa, la otra la que se alimenta a la bomba mezcladora y la última la que regresa a la cuba de la máquina de reboso.

De la bomba mezcladora es enviada al clarificador a presión, con el objetivo de eliminar todas las impurezas que aún quedan en el sistema. En esta etapa se obtiene un aceptado y un rechazo. El rechazo es enviado a un depurador vibratorio el cual posee una criba la que realiza una selección y el aceptado se lleva a la bomba mezcladora, el desecho va a la zanja.

De la bomba mezcladora, el aceptado pasa a la caja cabecera, el objetivo de la misma es distribuir la suspensión acuosa de fibras, uniformemente por todo lo ancho de la máquina con un mínimo de turbulencia y viscosidad uniforme. En esta etapa ocurre la formación de la hoja, donde la pulpa se desliza a todo lo largo y ancho de la malla transportadora permitiendo así la formación del papel.

El agua que pasa a través de la malla es rica en fibra y se recircula al tanque que alimenta la bomba mezcladora, cuando existe un exceso de ella y sobrepasa el nivel cae a un pozo de almacenamiento.

Debido a que la resistencia a la filtración es mayor al aumentar el espesor del manto fibroso, la cantidad de agua eliminada disminuye al irse alejando la tela de la caja cabecera. Como todas las aguas no pueden ser extraídas por fricción, se utilizan las cajas de vacío, equipos de formación y desgaste formados por una caja estanca cuya superficie superior presenta unas aberturas en forma de ranuras por las que se comunica la depresión de filtración al soporte de formación.

Al terminar el fourdrinier existe un foso con unas paletas, este se conoce como foso de la cucha donde van a caer las tirillas marginales que quedan a ambos lados de la malla y

que son cortados con la presión de agua de los yets. Cuando ocurre la partidura todo el papel cae al foso y es enviado al recuperador de fibras. El agua recuperada en este equipo es recirculada al proceso, mientras que la pulpa va a la cuba de la máquina reincorporándose de esta manera al sistema.

La hoja de papel pasa a la sección de prensa, allí se tratará de extraer toda el agua posible ya que es mucho más barata que por medio de evaporadores en la sección de secadores.

A los secadores la hoja entra con un 80 % de humedad y sale de la primera prensa con un 70 % por ciento, entrando a otra de la cual sale con una humedad del 64%, el papel entonces entra a una tercera prensa de la cual sale con una humedad del 62%.

Una vez concluida la extracción de agua en la sección de prensas, se pasa a la sección de secado donde existen 32 secadores, divididos en 5 grupos de transmisión, los primeros cuatro tienen seis secadores cada uno y el quinto grupo 8 secadores.

La hoja al pasar por la sección de prensa pierde una gran cantidad de humedad, pero es necesaria la aplicación de calor para alcanzar el grado de secado deseado. Los secadores están dispuestos de tal forma que se facilita el paso de un secadero a otro.

De los secadores, el papel pasa a la calandria la cual está constituida por rolos fabricados de hierro fundido, su presión es controlada por medios hidráulicos, mecánicos, neumáticos o por gravedad.

A la calandria el papel debe entrar con un 6% de humedad y salir de esta con un 2 %, ésta es la encargada de darle la lisura y el calibre al papel, luego el producto pasa a la enrolladora, donde es enrollado en un rolo formando una bobina.

Por último el papel va a la bobinadora cuya función es la de enrollarlo en conos de cartón a la medida y diámetro deseado por el consumidor.

Partiendo del análisis del proceso y siguiendo los pasos descritos en el diagrama heurístico, se identifica la problemática tecnológica y ambiental del proceso de producción de papel para ondular en Damují, la cual se presenta en los siguientes epígrafes.

### **3.1 Problemática tecnológica y ambiental del proceso de producción en la papelera Damují**

Históricamente las fábricas de papel se han encontrado entre las mayores consumidoras de agua fresca, generadoras de aguas residuales y consumidoras de energía eléctrica y térmica. La fábrica de papel Damují no constituye una excepción en esta problemática y

a la vez al igual que en el resto de las industrias de este tipo se han trazado estrategias ambientales y energéticas para sus producciones, significando las mismas una prioridad de la fábrica.

El desarrollo y evolución de la fábrica de papel Damují sobre el medio ambiente se ha dividido en tres etapas fundamentales y puede describirse de la siguiente forma:

- Una primera etapa a partir de la arrancada de la fábrica en el año 1963 hasta el 1974. En la misma se introdujeron serios impactos negativos en el medio ambiente centrados fundamentalmente en el almacenamiento, transportación y posterior tratamiento del bagazo integral seco en pacas, el cual trajo como consecuencia varios casos de trabajadores afectados con la enfermedad bagazocis.

Otros agentes fuertemente agresivos lo constituía el licor negro residual proveniente del proceso de cocción del bagazo en los digestores discontinuos, así como los gases provenientes de la desgasificación de este propio proceso de digestión.

El licor negro se intentó depositar en una laguna de oxidación creada al efecto, en las márgenes del río Damují, la cual no reunía las características técnicas mínimas necesarias para este tipo de tratamiento, provocando que en un corto tiempo el dique fuese destruido.

- Segunda etapa a partir de 1974 hasta el año 1995.

Esta se caracterizó por el estudio y contratación de nuevos proyectos tecnológicos que le permitieron a la fábrica operar bajo mejores condiciones medio ambientales y de trabajo, así como aumentar la productividad y disminuir los costos por unidad de producto elaborado.

Se estrechó la vinculación entre el sector académico y productivo a través de la realización de trabajos de diplomas, maestrías y doctorados cuya problemática científica estaba encaminada a la búsqueda de soluciones que contriobuyeran a un proceso más eficiente del proceso de fabricación de cartón para ondular

- Tercera etapa, desde el año 1995 hasta la fecha.

En esta etapa, se traza un nuevo programa ambiental, el mismo permitió avanzar hacia la mejora continua en la interacción de la economía industrial con el medio ambiente.

En esta etapa se ejecutaron varios proyectos y obras a favor de la preservación del medio ambiente. Con la puesta en marcha de dichos proyectos la fábrica alcanza los objetivos siguientes:

Se reduce en un 18% aproximadamente el consumo de agua fresca en la máquina de papel así como disminuye el aporte de sólidos en el efluente líquido que va al río como resultado de la instalación del Ecopulper y sacando de la línea el espesador de recortes. Se logra eliminar totalmente la contaminación ambiental por derrames en el almacenaje de hidróxido de sodio sólido como materia prima en los almacenes.

Disminuye el contenido de sólidos en el residual líquido de la planta de pulpa, atenuando con ello los niveles de DBO como reflejo de la carga orgánica aportada al río.

Disminuyen los tiempos perdidos por imprevistos mecánicos así como los niveles de contaminación por derrames de aceites. (transmisión en la máquina de papel).

No obstante a que en el transcurso de varios años en la fábrica se han llevado a cabo numerosas tareas encaminadas a disminuir el impacto negativo al ambiente de las producciones, todavía pueden detectarse puntos débiles en este sentido como son:

- No existe un tratamiento para el licor negro que se genera, constituyendo éste el residual más fuerte de la producción.

El licor negro es un efluente muy nocivo, su carga orgánica total asciende a 109 ton/día, expresada como DQO y 32 ton/día expresada como DBO.

En la fábrica no se le da ningún tratamiento a este residual, el mismo es vertido directamente al río Damují provocando un efecto negativo en el entorno. Se ha trabajado en su caracterización y la fábrica ha recibido numerosas propuestas para el tratamiento del mismo, pero todas requieren de una gran inversión y no dan en su totalidad solución al problema planteado. (*Cruz, 2001*).

En monitoreos ambientales que se han hecho los resultados de los análisis a este residual han sido los siguientes:

**Tabla 3.1 Resultados de análisis al licor negro del proceso de producción en Damují**

Año	DBO <sub>5</sub> (mg/l)	DQO (mg/l)	pH	Sólidos totales (mg/l)
1988	9 415	26 000	8,6	-
2001	1 200	51 484	10,2	2 112
2002	325	14 831	6,9	1 382

- Otro punto débil en el aspecto ambiental lo constituye el hecho de que a pesar de que se ha implementado el cierre del circuito de agua en algunas partes del proceso, se continúa consumiendo mucha agua fresca y se genera un gran volumen de residuales acuosos con un bajo porcentaje de fibra, el cual tampoco recibe ningún tipo de tratamiento y se vierte al río Damují provocando un gran deterioro del medio.

En relación a la situación energética del proceso, se comprobó que existen pérdidas de energía debido al mal aislamiento de las tuberías de vapor, este es un factor muy importante si tenemos en cuenta la distancia que hay entre la planta de generación de vapor y las otras plantas (Planta de Pulpa y Máquina de Papel), este aspecto también afecta las condiciones del proceso productivo porque el vapor puede llegar con menor temperatura y presión.

Existen pérdidas en las tomas de vapor de los cilindros secadores de la máquina de papel, teniendo en cuenta que en esta sección es donde se consume la mayor cantidad de vapor estas pérdidas pueden ser significativas en el análisis económico global de la fábrica.

### **3.1.1 Estado actual del cierre de circuitos de agua de la papelera Damují**

En el año 2000 se estableció el programa preliminar de acción para el ahorro de agua en el proceso tecnológico, lo cual concernía al cierre de los circuitos de agua, de un total de 10 tareas que quedaron establecidas se han ejecutado 8, quedando 2 pendientes, logrando disminuir de esta forma el consumo de agua fresca de 130 m<sup>3</sup>/t de papel a aproximadamente 60 m<sup>3</sup>/t de papel.

Para implementar las soluciones propuestas, se instaló una bomba Imgersall-Rand de capacidad suficiente para el bombeo de aguas blancas de la máquina de papel, permitiendo reutilizar dichas aguas en los siguientes puntos de la máquina: hidropulper de roto, ecopulper, clarificador despatillador ADS y despatillador diábolo.

A su vez garantizando el suministro de agua a la planta de pulpa en los siguientes equipos:

Agua de dilución a la descarga del refinador Beloit.

Agua de dilución a la descarga de la 2<sup>da</sup> prensa.

Agua de dilución a la salida del espesador de la planta de pulpa.

Agua a las regaderas del Cowans.

Y el resto se utiliza en el hidropulper de bagazo en suspensión, (desmedulado).

El montaje de un clarificador permitiría tomar la mayor parte (aproximadamente un 65%) de agua blanca para eliminar fibra y así lograr sustituir el agua fresca en chorro fino y entregar un agua más limpia a la planta de pulpa.

En este mismo programa quedó establecido también que para concluir el cierre de circuitos de agua en la papelera se necesitan los siguientes equipos auxiliares:

1. Recuperador de fibras.
2. Clarificador para la máquina de papel.
3. Clarificador para la planta de pulpa.
4. Bomba de agua blanca del espesador de la planta de pulpa.
5. Planta de tratamiento final de residuales.

### **3.1.2 Estado actual de la situación del uso de la energía en la papelera Damují**

Atendiendo al balance energético por plantas las pérdidas energéticas en la fábrica de papel Damují se resumen de la siguiente forma:

#### **Planta de pulpa**

Pérdidas de energía en el flasheo cuando ocurre el soplado: En la sección de soplado de la planta de pulpa se produce un flasheo a presión atmosférica en el cual emanan vapores de alto contenido energético los cuales son expulsados a la atmósfera perdiéndose de esta forma el valor calórico de este flujo .

Energía en el licor negro: El licor negro a su salida del digestor tiene una alta temperatura, el mismo tiene un alto poder contaminante y es arrojado a las aguas del río Damují sin tratamiento previo, desaprovechando el valor calórico de este flujo.

#### **Máquina de papel**

Pérdidas en las tomas de vapor de los cilindros secadores: Este aspecto incide negativamente en la eficiencia energética de la planta porque como se ha planteado anteriormente es aquí donde se consume la mayor cantidad de vapor además, por esta razón actualmente se encuentran fuera de servicio varios de los cilindros secadores, por lo que se ve disminuida la capacidad de producción de la planta.

#### **Planta de fuerza**

Pérdidas de energía en la purga continua, ésta es una corriente de vapor que se pierde continuamente en la planta de generación de vapor, la misma tiene un gran valor calórico y una alta temperatura, esta corriente se puede utilizar en los calentadores, en los cuales se utiliza vapor con las mismas características que la purga para el

calentamiento del combustible, el agua de alimentación a la caldera y deareadores de la planta de tratamiento de agua.

### 3.2 Simulación de la deslignificación del bagazo con etanol en el digestor continuo de la fábrica Damují

La simulación del proceso de deslignificación del bagazo en el pulpeo hidroalcohólico con hidróxido de sodio se realiza utilizando el modelo elaborado en el capítulo 2 y tomando en cuenta los datos obtenidos en las experiencias de pulpeo en un digestor discontinuo.

En el digestor discontinuo, se realizaron experiencias a diferentes niveles de etanol, hidróxido de sodio, temperatura y tiempos de cocción. Los tiempos de cocción fueron variados en intervalos de 5 minutos hasta completar 25, utilizando después para la modelación las experiencias realizadas en tiempos desde 5 a 15 minutos, ya que es a este último tiempo es al que ocurre la cocción en el proceso industrial, además, en el capítulo anterior se estableció este tiempo como condición de operación a controlar para lograr respuestas adecuadas en la cocción.

Siguiendo las consideraciones planteadas en el fundamento del modelo que se abordó en el capítulo 2, con el modelo desarrollado,

$$\frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} = f(\alpha * (v_z + D_{AB} + r(C_{Ai}, T)))$$

y las expresiones para los términos de la velocidad de reacción y la difusividad estimados en el estudio cinético, se elaboró una hoja de excell con ayuda de la cual se simuló el proceso y se obtuvo la dependencia de la velocidad de deslignificación con la temperatura, así como el perfil de velocidad en función de la longitud del digestor.

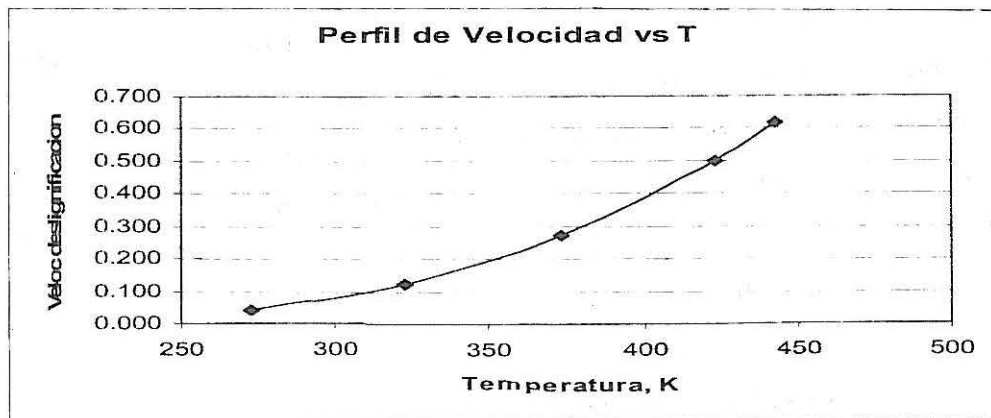


Figura 3.1 Perfil de velocidad en función de la temperatura

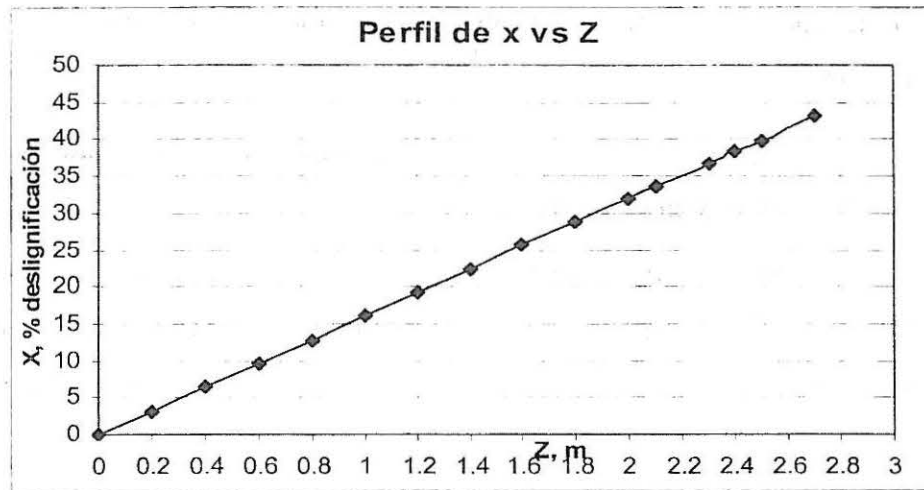


Figura 3.2 Perfil del % deslignificación en función de la longitud del digestor

### 3.3 Análisis de integridad estructural del digestor de la planta papelera de Damují

El Análisis de integridad estructural, AIE, debe realizarse a un equipo cuando el mismo se encuentra en alguna de las siguientes situaciones:

1. Está cerca del fin de su vida útil de diseño
2. Ha trabajado a intervalos y, por tiempo prolongado, ha estado fuera de servicio sin que se haya limpiado adecuadamente su interior, y expuesto a ambientes agresivos.
3. Se pretende utilizar en otras condiciones de operación como pueden ser cambio de sustancia, presión y temperatura de trabajo.
4. Existe un cambio en las normas que se escogieron para el diseño, o sea, que se perfecciona una norma por nuevas experiencias o nuevos descubrimientos, para un rediseño que considere nuevas condiciones de trabajo.
5. Ocurre un accidente peligroso debido a una falla estructural y dicho accidente no haya sido provocado por un error de operación.
6. Se descubre que están surgiendo algunos problemas como: la aparición de grietas en las uniones soldadas u otras partes importantes, detectadas por inspecciones periódicas.
7. Se incrementan las fallas de operación, lo cual trae consigo un aumento excesivo de los costos de mantenimiento.

Teniendo en cuenta estos aspectos se evidencia la necesidad de que el digestor de la papelera Damují, sea sometido a un análisis de integridad estructural dado

fundamentalmente por el hecho de que se utilizará un nuevo producto químico, etanol, en la operación que se realiza en este equipo, lo que provocará alteraciones en los parámetros de funcionamiento, tales como cambios en la presión de trabajo, debe garantizarse que el sistema esté completamente cerrado para evitar las fugas de etanol. Además, se ha comprobado que este digestor ha trabajado a intervalos y por tiempo prolongado ha estado fuera de servicio sin que se haya limpiado adecuadamente su interior, y expuesto a ambientes agresivos, hidróxido de sodio cáustica a 50 g/L de concentración.

Los parámetros de diseño y actuales de operación del Digestor de la Papelera Damují se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Parámetros de diseño y operación del Digestor de Damují**

Presión máxima de trabajo	10,6 Kgf/cm <sup>2</sup>
Presión de la prueba hidráulica	14,2 Kgf/cm <sup>2</sup>
Presión nominal de trabajo actual	7 – 8 Kgf/cm <sup>2</sup>
Temperatura máxima de trabajo	175 °C
Temperatura nominal de trabajo	140 – 175 °C
Concentración de hidróxido de sodio cáustica	50 g/L
Velocidad de rotación del tornillo sin fin	1,3 – 6,5 rpm

Una vez que se decidió realizar el análisis de integridad estructural del digestor de Damují se presentaron los siguientes inconvenientes:

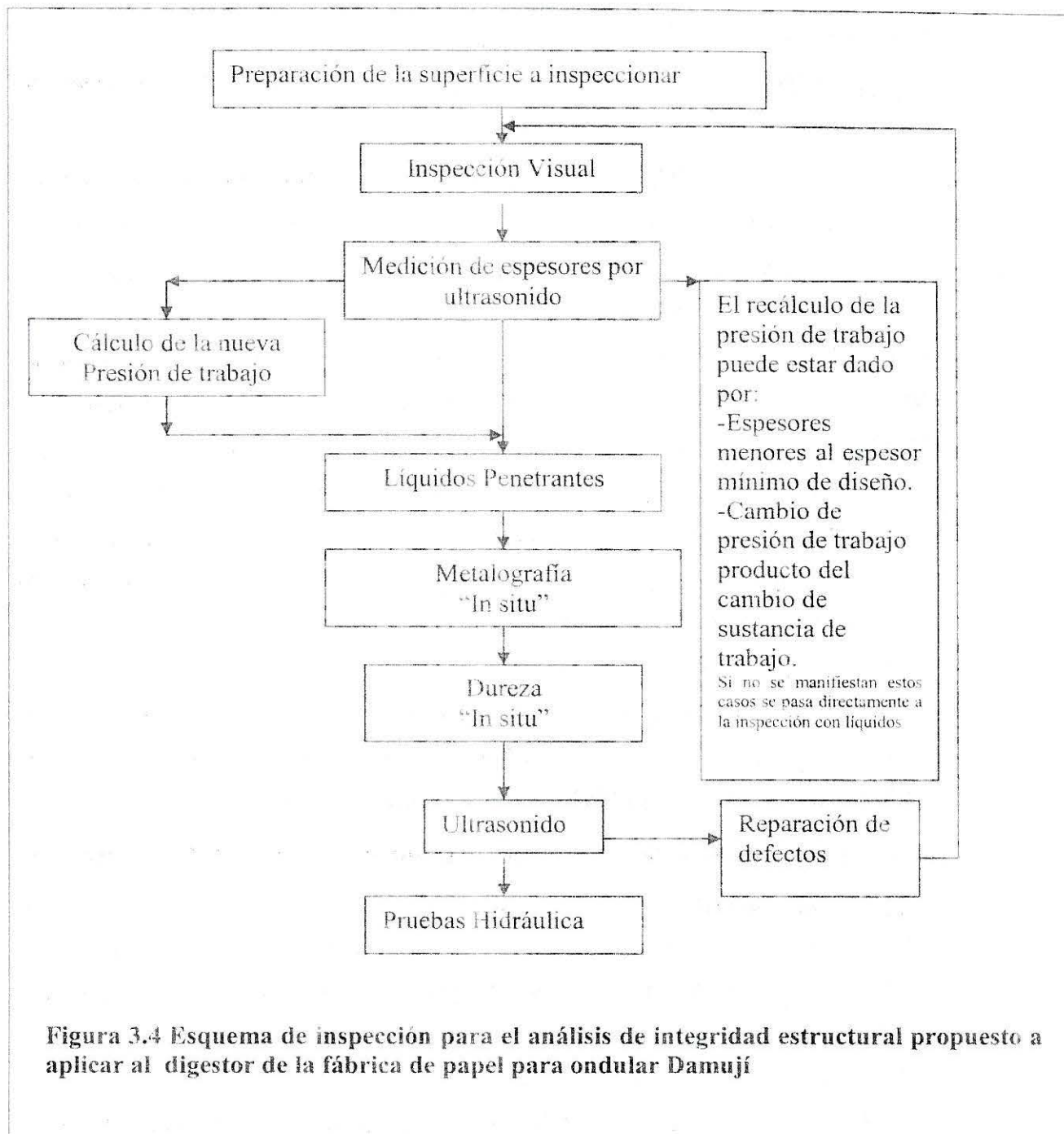
- En la planta no se poseen las memorias de cálculo del digestor
- No existen registros de inspección en general, solo de la parte eléctrica.
- Las anomalías más significativas están asociadas al cambio de concentración de hidróxido de sodio cáustica de 50g/l a 65g/l, a la temperatura de trabajo (118°C) la cual se varió de 140-175°C, oscilaciones de la presión de trabajo nominal debido a problemas operacionales.
- El tornillo sin fin está fabricado de un acero inoxidable 304 L o 316 L. En dependencia del grado de concentración se utiliza uno o el otro, para concentraciones elevadas se recomienda el 316 L.
- Se desconoce el tipo de acero del cuál está fabricado el cilindro central del digestor, es muy probable que se trate de un acero de bajo contenido de carbono y /o de baja

aleación, debido a su función (recipiente a presión), recubierto internamente con acero inoxidable.

A continuación se muestra el esquema de inspección propuesto a aplicar al digestor en análisis. La aplicación del esquema de inspección propuesto arrojó como resultado principal del análisis con líquidos penetrantes la presencia de grietas en el tornillo sinfín del digestor. Estas grietas, cuya morfología está asociada al fenómeno de corrosión bajo tensión y fatiga y que se muestran en la figura 3.3, son de gran tamaño y profundidad y con el tiempo pueden tener un resultado catastrófico, porque puede ocurrir el desprendimiento de la hélice del tornillo. Se pudo comprobar que la parte superior de la hélice del tornillo sin fin fue rellenada con soldadura especial en un mantenimiento anterior que se le dio a este equipo, debido al desgaste provocado por la pulpa, la acción del medio y la rotación del tornillo sin fin.



**Figura 3.3** Morfología de grietas detectadas en el tornillo sinfin



**Figura 3.4 Esquema de inspección para el análisis de integridad estructural propuesto a aplicar al digestor de la fábrica de papel para ondular Damují**

### Análisis de riesgo

Por ser el digestor un recipiente a presión que trabaja en un medio químico y que el tornillo sin fin lo hace a cierta velocidad, los principales riesgos pueden ser:

- Accidentes de los trabajadores debido a una explosión y/o escape de vapor, debido a una mala operación.
- Daño a la comunidad, por ser el elemento más crítico de la fábrica.

- Parada inesperada, lo cual podría provocar la interrupción de la producción planificada.
- La parte interior del digestor podría estar sometida a corrosión localizada trayendo como consecuencia disminución apreciable del espesor de las paredes del recipiente.
- El agrietamiento detectado en las hélices del tornillo sin fin podrían provocar el desprendimiento de él.

Es por lo anterior y dado a que no fue posible culminar el análisis de integridad estructural de este equipo ya que esto conlleva el desmontaje y desarme del mismo para inspeccionar sus áreas interiores, que se confirma lo demostrado en el estudio experimental de emplear el método de adición de los reactivos del licor de cocción en función de la masa de bagazo seca y no en porcentaje volumen ya que en este último caso la cantidad de etanol sería mayor, así como el riesgo a sobrepasar la presión de trabajo del digestor.

En las experiencias donde se emplea los porcentajes de reactivos en función de la masa de bagazo y que se realizaron en el digestor piloto se pudo medir que la presión se mantuvo en el rango de 7 a 9 kgf/cm<sup>2</sup>, lo cual disminuye el riesgo en el proceso industrial.

### **3.4 Modificaciones tecnológicas para la implementación del pulpeo con etanol en las condiciones de Damují**

Al hacer un análisis de los equipos de la etapa de digestión y de las características del método de pulpeo que se propone implementar se concluyó que es necesario realizar cambios en el flujo tecnológico, estos se listan a continuación:

- Tanque de almacenamiento de etanol
- Condensador en el tope del tanque de descarga, para recuperar el etanol y el agua
- Alambique, para la recuperación de etanol y la precipitación de la lignina
- Condensador en el tope del alambique para la condensación del destilado
- Bomba de alimentación de etanol al digestor
- Tuberías y accesorios para la alimentación del etanol

El diagrama de flujo del proceso actual aparece en el *anexo 3.3* y los cambios propuestos para la implementación del pulpeo con etanol se resumen a continuación:

Diseño de los cambios tecnológicos necesarios para la implementación del pulpeo con etanol en la fábrica de papel para corrugar Damují

- Tanque para el almacenamiento del etanol.



Intercambiador de tubo y concha.

Coraza(Fc) Vapor etanol-H<sub>2</sub>O

Tubos(FF) Agua

No y long=52,16 pie

Área de flujo a't=0,594plg<sup>2</sup>=0,02475pie<sup>2</sup>

▪ Alambique para recuperación del etanol presente en el licor residual. (*Treybal, 1977*)

Los niveles de recuperación de etanol en esta corriente, oscilan alrededor del 95% peso del etanol inicial. En este caso se considera que es posible recuperar el 90% del etanol empleado en la cocción, el resto se considera como pérdidas debido a la volatilidad de este reactivo.

Cantidad etanol en el licor = 614,16 kg/h

$$\% \text{ de etanol en el licor residual} = \frac{614,16}{10833} = 5,6\%$$

Licor residual a tratar (C)= 7367 kg

Tiempo de carga, destilación y descarga = 8h

x<sub>f</sub> = 4%

V<sub>alambique</sub> = 58,64 m<sup>3</sup>

Se establece, fondo cónico para la precipitación de la lignina con d= 4500mm

V<sub>f</sub> = 4m<sup>3</sup>

H<sub>f</sub> = 0,7m

Masa de destilado es:

D= 14856 kg

La cantidad de alcohol en el residuo después de la destilación es:

G<sub>w</sub>= 220,4 kg

La cantidad de alcohol en el destilado es:

G<sub>d</sub>= 3080,016 kg

La cantidad de etanol recuperado en el alambique diariamente sería:

$$\frac{Gd}{dia} = 9240 \frac{kg}{dia}$$

Etanol consumido en la cocción= Etanol necesario –Etanol recuperado

$$=14961 \text{ kg/día} - 9240 \text{ kg/día}= 5721 \text{ kg/día}$$

### Diseño de los Sistemas Auxiliares para la implementación del pulpeo con etanol

Para la implementación del pulpeo con etanol la distribución necesaria de las tuberías sería la siguiente:

Código	Diámetro, (plg)	Longitud, (m)	Accesorios	Material
t <sub>1</sub>	3/8	25	6 codos de 90° 1 válvula globo, 1 válvula cuña	Acero al carbono
t <sub>2</sub>	1	1,5	-	Acero al carbono
t <sub>3</sub>	3/4	3	-	Acero al carbono
t <sub>4</sub>	1/2	30	7 codo de 90°, 2 válvulas de cuña	Acero al carbono
t <sub>5</sub>	1	1,5	-	Acero al carbono
t <sub>6</sub>	1/4	15	5 codos de 90°, 1 válvula de cuña y 1 válvula de globo	Acero al carbono

Equipos de bombeo

Código	Carga H, (m)	Potencia instalada (Kw)	Potencia normal (Kw)	Material
P <sub>1</sub>	134,42	236	250	Hierro fundido
P <sub>2</sub>	9,5	238	250	Hierro fundido
P <sub>3</sub>	110	122	128	Hierro fundido

### **3.5 Estrategia para el reciclado de agua en el proceso de producción de cartoncillo para ondular**

En la papelera, existen posibilidades de reducir el consumo de agua y el vertido de residuos acuosos a través de la implementación del cierre del circuito de agua, práctica que desde hace muchos años se realiza en las fábricas de papel.

En esta fábrica se han realizado varios trabajos encaminados al cierre de los circuitos de agua, se ha logrado disminuir en una parte su consumo pero se continúan vertiendo residuales al medio. En todos los casos, los trabajos se han llevado a cabo sobre la base de la experiencia de los trabajadores de la fábrica, no se ha seguido una metodología que prevenga los problemas operacionales que se presentan en las fábricas cuando se aplican las prácticas de reciclado de agua, es decir, se carece de un método sistemático y genérico que logre el cierre de los circuitos de una forma óptima.

En el trabajo se establece la estrategia que debe aplicarse para alcanzar la meta de minimización del consumo de agua y de generación de los residuales, en cada paso se explica detalladamente como se debe llevar a cabo el procedimiento, se ejemplifica con gráficos generales, de forma tal que se entienda la posibilidad del método de ser extendido a cualquier proceso en el que se pretenda llevar a cabo una tarea similar, la estrategia se aplica al proceso de producción de la papelera Damují.

La estrategia se fundamenta en el empleo de herramientas de integración de procesos desarrolladas para la prevención de la contaminación, como resultado de la misma en este trabajo se demuestra que sólo una fracción de las herramientas de sistemas de análisis y metodologías de diseño que han sido desarrolladas son necesarias para resolver una tarea de diseño en específico, pero los pasos para llevarla a cabo deben estar bien claros para no obviar etapas que pueden ser importantes. Estos pasos se describen a continuación:

1. Reunir los datos requeridos para la aplicación de las herramientas de análisis de sistemas (diagrama fuente-sumidero, diagrama de mapeo y/o diagrama de ruta), necesarios para resolver el problema específico.

La implementación de esta herramienta corresponde a cambios de bajo o ningún costo, que son los primeros que deben ser valorados al iniciar cualquier tarea de integración de un proceso.

2. Identificar las posibilidades de mezclado, reciclado directo y las necesidades de intersección de flujos, usando las herramientas de análisis de sistema.

3. Analizar el potencial de tecnologías de intersección (operaciones unitarias) que puedan ser empleadas en el caso de estudio para la separación de la especie contaminante, la cual se acumulará en el proceso producto de la operación de recicló.
4. Identificar la(s) metodología(s) de diseño de integración de procesos que incluye las operaciones unitarias seleccionadas en el paso 4.
5. Aplicar la metodología de diseño de integración de reducción de residuales más rentable.

En los pasos a seguir para aplicar la metodología después que se ha definido la tarea objetivo que en nuestro caso puede plantearse como sigue:

*Disminuir el consumo de agua a través del reciclado de los efluentes generados durante el proceso, reduciendo también de esta forma lo residuales vertidos al ambiente.*

La próxima tarea es seleccionar el contaminante que se tomará como base para realizar el análisis y recopilar todos los datos para los balances.

En el caso de estudio, el contenido de fibras en las corrientes residuales constituye el elemento que provoca un efecto más negativo al medio cuando estas corrientes de residuos son vertidas, además al tomar como base esta especie que para el medio ambiente constituye un contaminante estamos también analizando la posibilidad de recuperar un material de valor para el proceso.

Se parte, de identificar el consumo de agua en las diferentes operaciones, así como los flujos de efluentes que pueden ser recicló potenciales. Se valoran en el análisis 23 sumideros y 3 flujos fuentes, en la siguiente tabla se señalan los sumideros y las fuentes seleccionadas.

**Tabla 3.2 Flujo y composición de los sumideros y fuentes seleccionados para el análisis de las posibilidades de recicló de agua al proceso**

**Planta de pulpa.**

Fuentes	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /día)	Composición (% de fibras)
Desaguador de médula	1888	0,1
Prensa Lamort	193,13	0,1
<b>Total</b>	<b>2081,13</b>	

Sumideros	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /d)	Intervalo de composición (% de fibras)
Hidropulper	29	0 - 2
Pata Barométrica	86,4	0 - 2
Desaguador de bagazo	198	0 - 10
Desaguador de médula	238	0 - 0,1
Hidrociclón	40	0 - 4
Refinador Beloit	18	0 - 10
Refinador sueco	18	0 - 4
Espesador	216	0 - 8
<b>Total</b>	<b>843,4</b>	

**Máquina de papel.**

Fuentes	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /d)	Composición (% de fibras)
Safe All	499,00	0,1

Sumideros	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /d)	Intervalo de Composición (% de fibras)
Hidropulper # 8	29	0 - 4
Couch	94	0 - 20
Mesa formadora	725	0 - 2
Caja cabecera	115	0 - 1
Clasificador Beloit	29	0 - 1
Refinador master	29	0 - 3,5
Safe all	312	0 - 4
Refinador de recortes	87	0 - 3,5
ADS	29	0 - 3,5
Diábolo	10	0 - 2
DPE	86,4	0 - 4,5
Ecopulper	29	0 - 5
Pera	15	0-1
Hidrociclón	86,4	0-5
<b>Total</b>	<b>1675,8</b>	

### **Balance total de necesidades de agua y generación de residuales:**

Necesidad de agua en la Planta de Pulpa:  $843,4 \text{ m}^3/\text{d}$

Necesidad de agua en la Máquina de Papel:  $1675,8 \text{ m}^3/\text{d}$

**Demanda total de agua:  $2519,2 \text{ m}^3/\text{d}$**

Flujo de residual generado en la Planta de Pulpa:  $2081,13 \text{ m}^3/\text{d}$

Flujo de residual generado en la Máquina de Papel:  $499,00 \text{ m}^3/\text{d}$

Flujo total de residual generado:  $2580,13 \text{ m}^3/\text{d}$

Los sumideros son aquellos equipos que consumen agua fresca y las fuentes son los flujos de residuales que son generados y que pueden ser reusados en el proceso.

En este proceso, fueron seleccionados 3 flujos fuentes: Desaguador de Médula, Prensa Lamort y Safe All, para las oportunidades de reciclo, ya que el efluente generado por la Prensa 1, el licor negro, tiene características muy diferentes a la del resto de los efluentes por lo que no es factible considerarlo como fuente potencial para el reciclo. Por otro lado, 23 equipos constituyen sumideros.

Los datos de composición y flujo de las fuentes y los sumideros, se obtienen de balances de masa y del conocimiento de etapas del proceso.

El proceso actual demanda  $2519 \text{ m}^3/\text{d}$  de agua fresca y se generan  $2580 \text{ m}^3/\text{d}$  de residuales acuosos con posibilidades de ser reciclados, por lo que el proceso es lo suficientemente tentador para llevar a cabo el análisis de las posibilidades de reciclo.

Con la selección y los datos de las fuentes y sumideros se procedió a su representación en el diagrama fuente –sumidero. En el *anexo 3.6.2*, aparece el diagrama fuente –sumidero general para las fuentes y sumideros identificadas en este proceso, este diagrama es el punto de partida para el análisis de las posibilidades de reciclo directo, mezcla e intersección de flujo.

De la estrategia gráfica se obtuvo que las fuentes generadas por el Desaguador de Médula, el Safe Alls y la Prensa Lamort pueden ser recicladas directamente a varios sumideros, pero sólo se utilizaron las dos primeras para suplir la demanda de agua de los sumideros, porque existen algunos equipos, a los que por necesidades del proceso no serán reciclados flujos fuentes, utilizarán agua fresca. La cantidad de flujo fuente, reciclada a los sumideros es representada a continuación:

#### ***Del desaguador de médula a:***

Desaguador de médula:  $238 \text{ m}^3/\text{d}$

Espesador:  $216 \text{ m}^3/\text{d}$

Desaguador de bagazo:  $198 \text{ m}^3/\text{d}$

Pata barométrica:  $86,4 \text{ m}^3/\text{d}$

Hidrociclón :  $40 \text{ m}^3/\text{d}$

Refinador Beloit:  $18 \text{ m}^3/\text{d}$

Safe All:  $312 \text{ m}^3/\text{d}$

Hidropulper:  $29 \text{ m}^3/\text{d}$

Couch:  $94 \text{ m}^3/\text{d}$

Clasificador Beloit:  $29 \text{ m}^3/\text{d}$

Refinador Sueco:  $18 \text{ m}^3/\text{d}$

Mesa Formadora:  $605 \text{ m}^3/\text{d}$

***Del Safe All a:***

Refinador Master:  $29 \text{ m}^3/\text{d}$

Hidrociclón:  $86,4 \text{ m}^3/\text{d}$

Hidropulper 8:  $29 \text{ m}^3/\text{d}$

Depurador de pasta espesa, DPE:  $86,4 \text{ m}^3/\text{d}$

Refinador de pasta de recortes:  $87 \text{ m}^3/\text{d}$

Sólo en los seis equipos que se relacionan a continuación se utilizará totalmente agua fresca. De estos, como puede verse los cuatro primeros consumen pocas cantidades de agua y como requerimiento del proceso, ésta debe tener una mayor calidad, por lo que resulta de mayor beneficio para el proceso utilizar agua fresca. En el caso de la Mesa Formadora y la Caja Cabecera, estas realizan el suministro del agua a través de duchas de agujas y el uso de agua reciclada podría traer problemas operacionales. Puede notarse que otra parte de la demanda de agua de la Mesa Formadora es suplida con flujos reciclados del Desaguador de Médula, esto es posible ya que estas duchas tienen un mayor diámetro de boquilla que las anteriores.

- ADS =  $29 \text{ m}^3/\text{d}$
- Ecopulper =  $29 \text{ m}^3/\text{d}$
- Pera =  $15 \text{ m}^3/\text{d}$
- Diábolo:  $10 \text{ m}^3/\text{d}$
- Mesa Formadora =  $120 \text{ m}^3/\text{d}$
- Caja Cabecera =  $115 \text{ m}^3/\text{d}$

Las cantidades de residuales que se vierten son las siguientes:

- De la fuente "Desaguador de Médula" sobran:  $4,6 \text{ m}^3/\text{d}$
- De la fuente "Safe Alls" sobran:  $181 \text{ m}^3/\text{d}$

La fuente "Prensa Lamort" no se reusa y se vierten:  $193 \text{ m}^3/\text{d}$

Hasta aquí se han mostrado los resultados de la estrategia gráfica empleada, la cual es muy útil para ofrecer soluciones iniciales, pero como se sabe el reciclaje y el mezclado, son limitados ya que conducen a la acumulación de la especie de interés, fibras. Esto puede traer como resultado la violación de algunas restricciones de composición en el proceso, para eliminar este inconveniente debe tenerse previstas técnicas de intersección que logren la disminución de los contaminantes hasta niveles aceptables, esto se logra si unido a la estrategia gráfica se hace el planteamiento matemático del problema y luego su optimización. Debido a que del diagrama fuente sumidero se deducen varias estrategias de solución, se emplea la optimización matemática para obtener la solución óptima de reducción del uso de agua para el proceso.

El análisis para la formulación matemática del problema se hace a continuación. El proceso tiene  $N_{\text{sumideros}}$  y  $N_{\text{fuentes}}$ . Los  $N_{\text{sumideros}}$  se corresponden con el número de unidades que requieren agua fresca como entrada y en las fuentes (corrientes que llevan la especie de interés) se considerará sólo una fuente de agua fresca. Por lo tanto serán  $(N_{\text{fuente}}-1)$  flujos de efluentes acuosos que pueden ser potencialmente reciclados.

Representando el problema como aparece en la **figura 3.6.1**, puede plantearse la función objetivo y las restricciones cuya solución debe converger a lograr el objetivo principal, minimizar el consumo de agua a través del reciclaje de los efluentes.

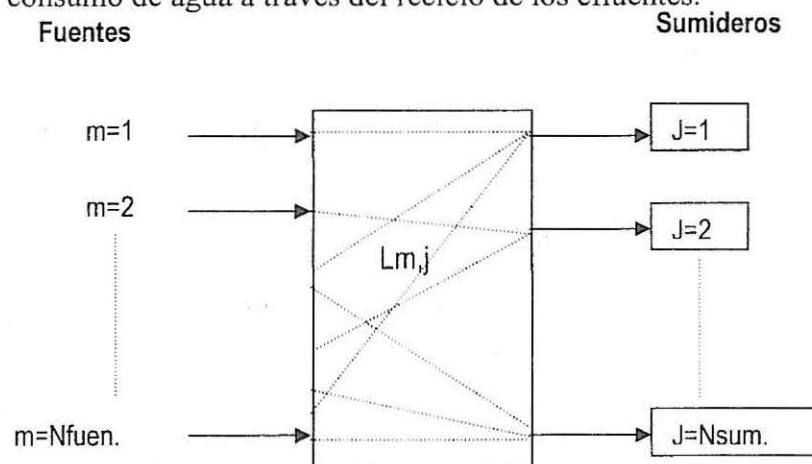


Figura 3.5 Representación de la distribución de flujos desde las fuentes a los sumideros para el desarrollo de la estrategia matemática

Función objetivo:

$$\min = L_{N_{fuente}} \quad \text{donde: } L_{N_{fuente}} = \sum_{j=1}^{N_{sumidero}} l_{N_{fuente},j} \quad (A) \quad j = 1,2,\dots,N_{sumidero}$$

Sujeta a las restricciones de segregación, reciclo e intersección.

Balance de materiales en la fuente:

$$L_m = \sum_{j=1}^{N_{sumidero}} l_{m,j} \quad (B) \quad m = 1,2,\dots,N_{sumidero} \quad \text{donde: } L_m = \text{flujo total de la fuente (m)}$$

Balance de materiales en un sumidero:

$$L_j^{sumidero} = \sum_{m=1}^{N_{fuente}} l_{m,j} \quad (C) \quad j = 1,2,\dots,N_{sumidero}$$

donde:  $l_{m,j}$  = flujo individual que pasa de una fuente (m) a un sumidero(j)

Balance de composición de entrada a un sumidero:

$$L_j^{sumidero} \times Z_j^{sumidero} = \sum_{m=1}^{N_{fuente}} l_{m,j} \quad (D) \quad j = 1,2,\dots,N_{sumidero}$$

donde:  $L_j^{sumidero}$  = flujo total que entra al sumidero(j)

$Z_j^{sumidero}$  = composición de entrada al sumidero(j)

Para la intersección de una fuente(m) puede plantearse que:

$$L_m (Z_m - Z_m^{int}) = \text{masa removida} \quad (E) \quad m = 1,2,\dots,N_{fuente}$$

donde:  $Z_m^{int}$  = es la composición de la especie de interés en la fuente(m) después de la intersección.

$Z_m$  = composición de la fuente(m).

En el modelo pueden plantearse otras restricciones como son las de no-negatividad, la cual garantiza que el modelo no de cómo resultado valores negativos de flujo y composición, y en este caso además se plantearon restricciones de reciclo de residuales a los sumideros que previamente se decidió utilizarían agua fresca.

Para la solución de la estrategia matemática se utilizó el programa LINGO<sup>TM</sup>, en el que fueron planteadas las ecuaciones descritas anteriormente.

En este caso el consumo de agua es de 372 m<sup>3</sup>/día, ya que es necesario sumarle la diferencia de masa que se elimina al intersectar los flujos para evitar la acumulación de las fibras en los flujos que se reciclan y se vierten 393 m<sup>3</sup>/día, un poco mayor como es

lógico que el consumo de agua obtenido en la estrategia gráfica ya que en esta última no se tiene en cuenta la intersección de las corrientes.

### **3.6 Estrategia para la integración energética en el proceso de producción de cartoncillo para ondular**

La integración de procesos también juega un papel fundamental en la búsqueda de oportunidades para la mejor distribución de la energía en el proceso. Entre los métodos de integración de procesos que han sido desarrollados con este fin el método pinch es el más usado, (*Jaber, 2001*).

Son numerosos los ejemplos (*Duna, 2000*); (*Cripps, 2000*); (*Wilson, 1997*), en los que por el uso del método pinch se ha logrado un ahorro del consumo energético en rangos 10-30% y en la mayoría de los casos ha sido necesario invertir en pequeños capitales para implementar las soluciones propuestas. (*Linnhoff, 1982*)

Estos resultados se deben fundamentalmente a que por lo general las plantas no han sido diseñadas teniendo en cuenta la técnica pinch, por lo que un análisis de éstas conduce rápidamente a un mejor uso de la energía en el proceso. Es por esto que la tecnología pinch es un aspecto de suma importancia y que debe ser considerado en el diseño inicial de la planta de procesos. (*Heln, 1999*)

En las fábricas de pulpa y papel pueden identificarse oportunidades para la reducción del consumo energético, y enfrentar esto adquiere mayor importancia si se tiene en cuenta que este tipo de industria se encuentra entre las mayores consumidoras de energía. (*Labidi, 2001*), (*Koufos, 2001*).

En la fábrica de papel Damují se han realizado algunos trabajos encaminados a obtener ahorros energéticos, (*Puerta, 1997*); (*Puerta, 2002*), (*Mckenn, 2003*), se han alcanzado resultados satisfactorios, pero aún existen posibilidades de lograr mejores resultados.

En el trabajo se generaliza la estrategia aplicada para la integración de masa para su aplicación en la integración energética del proceso, en la figura 3.6 se muestra el diagrama heurístico del camino seguido para el estudio realizado en la fábrica Damují.

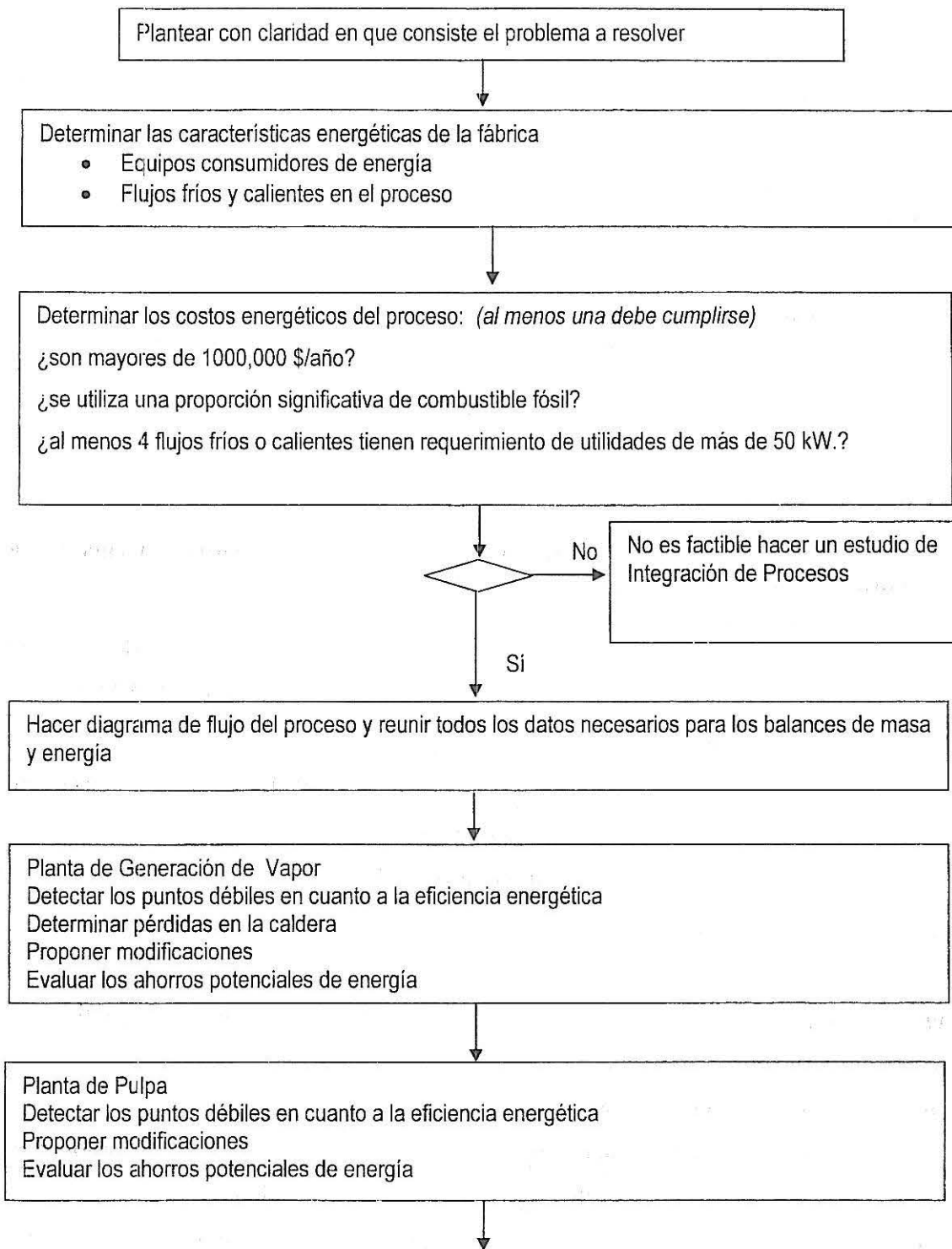
Como se describe, lo primero es, determinar si es factible realizar en este proceso un estudio de Integración de Procesos.

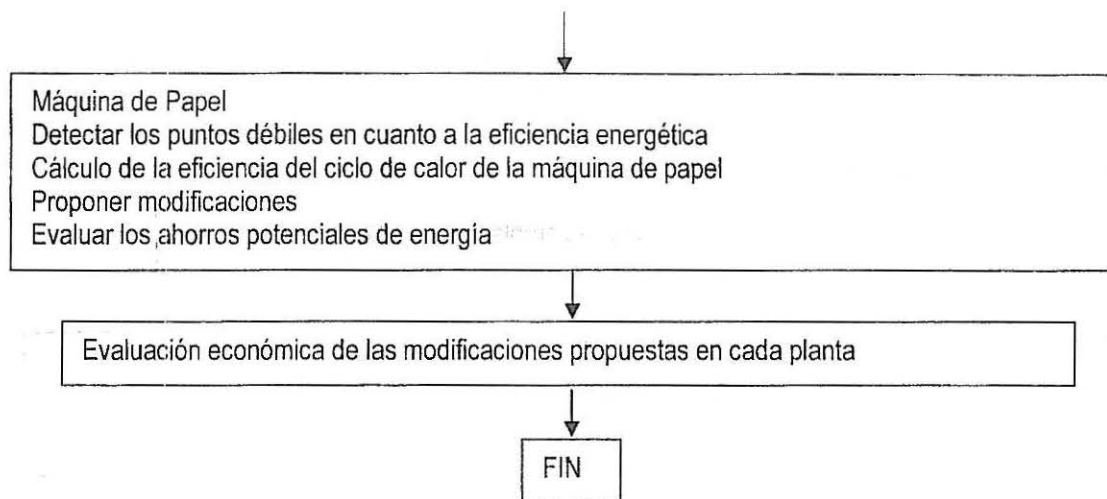
Haciendo un análisis de los costos energéticos en la fábrica de papel Damují se puede comprobar que a pesar de ser una planta relativamente pequeña tiene costos energéticos que ascienden a más de 1000.000 \$/año.

En la tabla siguiente aparecen de forma resumida los indicadores que mayor incidencia tienen en estos costos.

**Tabla 3.3 Indicadores de mayor incidencia en los costos energéticos de la fábrica Damují**

Combustibles	UM	Consumo	Gasto total	De ello en divisas	Índice de consumo	Precio USD
Fuel oil	T	2897,057	629099,9	629099,95	0,3312	217,15
Combustible Diesel	T	162,070	56351,82	56351,82	0,0185	347,70
Gasolina	T	34,774	23646,00	23646,00	0,0040	680,00
Nafta	T	0.,00	0,000	0,000	0,000	216,95
Total			709097,7	709097,77		
Energía Eléctrica	MW /h	87760,00	659311	659311	1,0032	75,13





**Figura 3.6 Diagrama heurístico para minimizar el consumo energético en industrias de pulpa y papel**

En la producción de la fábrica se consume combustible fósil. Además todos los flujos tanto fríos como calientes tienen requerimientos de utilidades mayores de 50 KW por lo que podemos considerar que existe potencial suficiente para reducir el consumo de energía e implementar un estudio de integración de procesos. En este trabajo se centra la atención en la reducción de los costos energéticos.

También en la fábrica la capacidad de producción está limitada por sistemas de utilidades como la generación de vapor porque la producción de papel está determinada por la velocidad de la máquina (m/min), la cual está en dependencia de la cantidad de agua que se puede eliminar del papel en la sección de secado, proceso que se desarrolla con la utilización de vapor dentro de los cilindros secadores lo que va permitir que la humedad final del papel sea la adecuada.

Por lo que se ha explicado anteriormente y de acuerdo a los 2 primeros pasos que se incluyen en la estrategia desarrollada, se justifica un estudio de integración de procesos con vista a reducir el consumo energético, lo cual es de gran interés para los directivos de la fábrica.

A continuación se resumen los análisis realizados para la integración energética en las diferentes plantas del proceso en estudio

## Análisis energético en la Planta de Fuerza

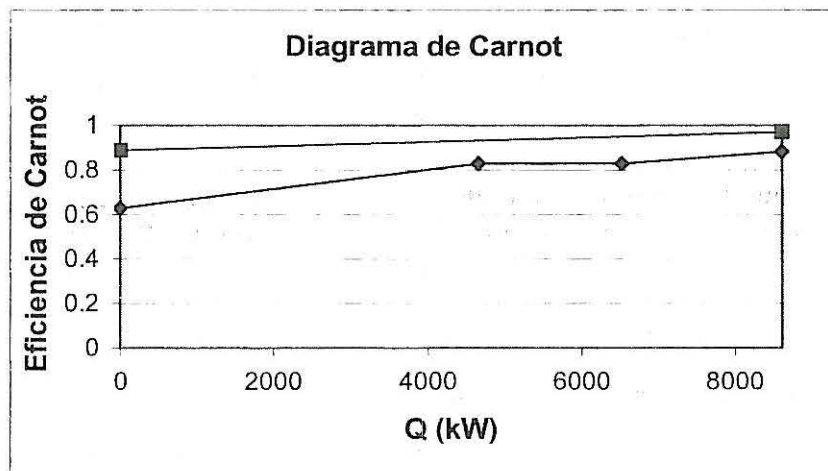
Método de integración empleado: Tecnología pinch

Se identifican varios requerimientos de calentamiento de flujos, por ejemplo: agua de alimentación a la caldera, combustible, condensado de alimentación a la caldera. En la fábrica este calentamiento se hace con vapor generado de la caldera.

Solución propuesta: utilizar la purga continua para el calentamiento de los flujos mencionados. Para ello se aplica el método pinch, con lo cual se reducen los requerimientos de calentamiento y se recupera la energía térmica de la purga continua.

Con el uso del software Target II, se obtuvo el diagrama de las curvas de composición para los flujos fríos y calientes.

Con este diagrama se calculó la eficiencia de Carnot y se graficó este vapor en función del flujo de calor con el objetivo de determinar las pérdidas en el sistema. La siguiente figura muestra este diagrama.



**Figura 3.7 Diagrama de Carnot para la determinación de pérdidas en la caldera de vapor.**

El área entre las dos curvas representa el calor que no es aprovechado y que se pierde con los gases de la chimenea, estas pérdidas pueden calcularse determinando el área bajo las curvas y obteniendo la diferencia entre las mismas, esto representa los kW perdidos.

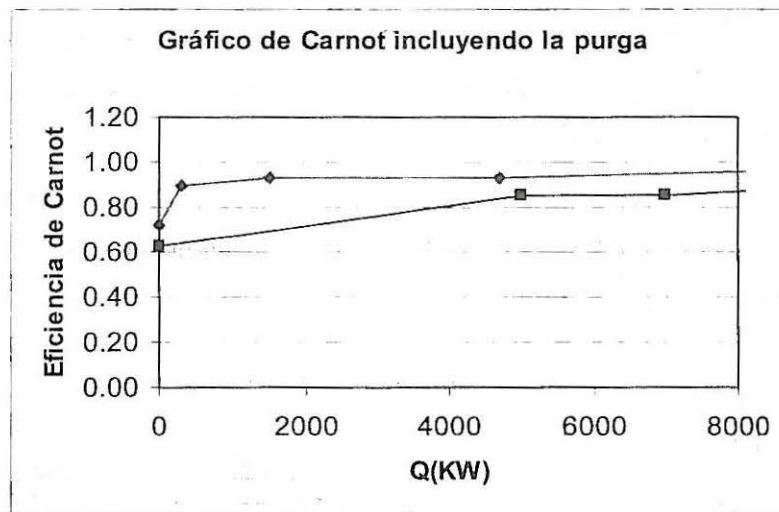
Para ello se utilizó el método de los trapecios y se determinó que las pérdidas corresponden a un valor de 1271,7 kW.

Para reducir las pérdidas, en el gráfico de Carnot debe reducirse el área entre las dos curvas. La curva que representa los flujos calientes y que en el gráfico anterior aparece en color malva puede desplazarse hacia abajo, y de esta forma disminuirá el área entre

las curvas, si se incluye un flujo externo para realizar el calentamiento del combustible y el agua de alimentación a la caldera.

Lo anterior puede implementarse incluyendo en el análisis como flujo caliente el flujo de una purga que de forma continua es vertida al medio en este sistema. De esta forma además, se ahorra vapor que en el sistema actual es utilizado para calentar el combustible y el agua de alimentación.

El gráfico de Carnot obtenido en este caso se muestra a continuación:



**Figura 3.8 Diagrama de Carnot para la determinación de calor recuperado al usar la purga para el calentamiento del combustible y el agua de alimentación a la caldera.**

La disminución de las pérdidas obtenida como resultado del análisis realizado puede también comprobarse al observar los resultados que ofrece el Target II para las dos variantes en la tabla de reporte, en dicha tabla, aparece que en el caso donde la purga no se incluye, o sea en las condiciones actuales, los requerimientos de utilidades calientes son de 2907 KW y en la tabla reporte de la variante que incluye la purga continua no hay requerimientos de utilidades calientes, lo que significa que en el primer caso hay que utilizar vapor para calentar los insumos de la planta de fuerza y en la variante de la purga ésta suplir las necesidades de calentamiento necesarias.

Por otro lado, en esta planta también se determina el flujo de vapor empleado para el calentamiento de agua de alimentación a la caldera, el condensado retornado y el combustible, a través del balance se determina una masa de vapor igual a 2965 kg/h.

Otra de las deficiencias energéticas de este proceso fue que el hecho de que la caldera genera vapor a una presión superior a la que se necesita en el proceso.

En el proceso se utiliza el vapor a presión de 8 Kgf/cm<sup>2</sup> y 3 Kgf/cm<sup>2</sup>. La caldera produce vapor sobrecalentado a una presión de 20 Kgf/cm<sup>2</sup>. Para esto es necesario hacerlo pasar a través de un atemperador y una válvula reductora con el objetivo de disminuir su temperatura y su presión incurriendo en un gasto adicional de energía y dinero. Se analizan entonces las posibilidades de variación de la presión de trabajo en la caldera. Para ello se realizó el cálculo del ahorro de energía si se produjera vapor a 10 Kgf/cm<sup>2</sup>, en este caso se obtuvo un ahorro de combustible de 36,36 kg/h. El análisis realizado aparece en el *anexo 3.4*

#### **Análisis energético en la Planta de Pulpa**

Método de integración empleado: Tecnología pinch

Se aprovecha la energía del licor negro, que actualmente es dispuesto al medio a elevadas temperaturas, para el calentamiento de otros flujos de esta planta como es el licor blanco, con el objetivo de disminuir el consumo de vapor en esta etapa.

#### **Análisis energético en la Máquina de Papel**

Se determina la eficiencia del ciclo de calor en la máquina, la misma dio un valor igual a: 67,80%.

Se diseña un sistema para la recuperación del agua evaporada en la máquina de papel, a través del cual se recupera 3600 kg/h de agua la cual es incorporada al agua de alimentación a la caldera. El análisis realizado se puede ver con más detalles en el *anexo 3.5*

### **3.7 Modelación matemática del proceso de producción de cartoncillo para ondular**

En este caso, se elabora un diagrama heurístico que sirve de guía para el análisis y la modelación del proceso, el mismo se muestra a continuación, figura 3.9.

Se parte del estudio detallado del proceso que se ha realizado en los epígrafes anteriores, se identifican las áreas tecnológicas teniendo en cuenta en cada etapa las variables de mayor influencia en la calidad del producto final.

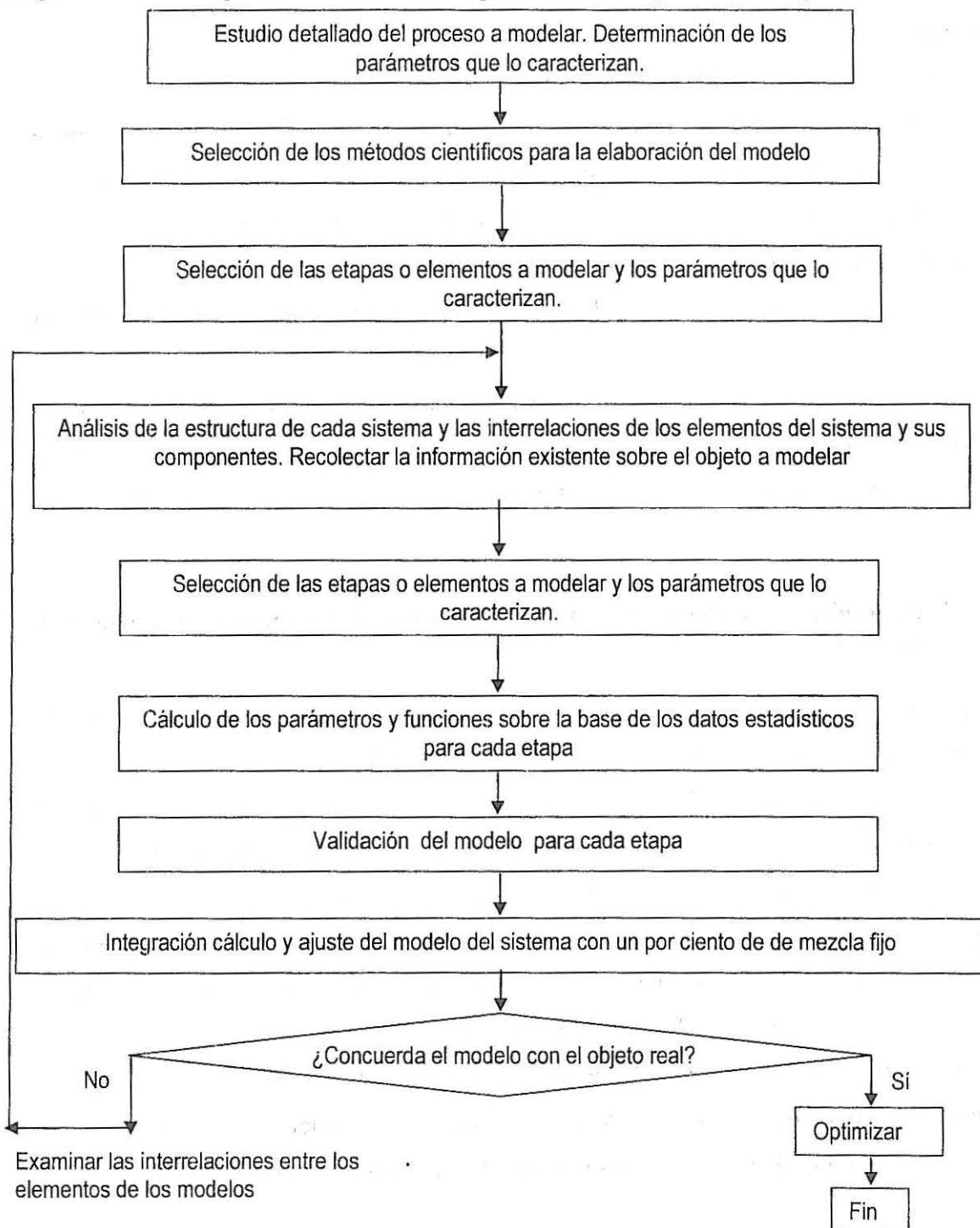
El proceso tecnológico fue dividido en etapas y éstas en sus elementos para las que se elaboraron modelos estáticos a partir de métodos estadísticos de regresión, los modelos posteriormente fueron agregados por etapas, hasta obtener un modelo global final.

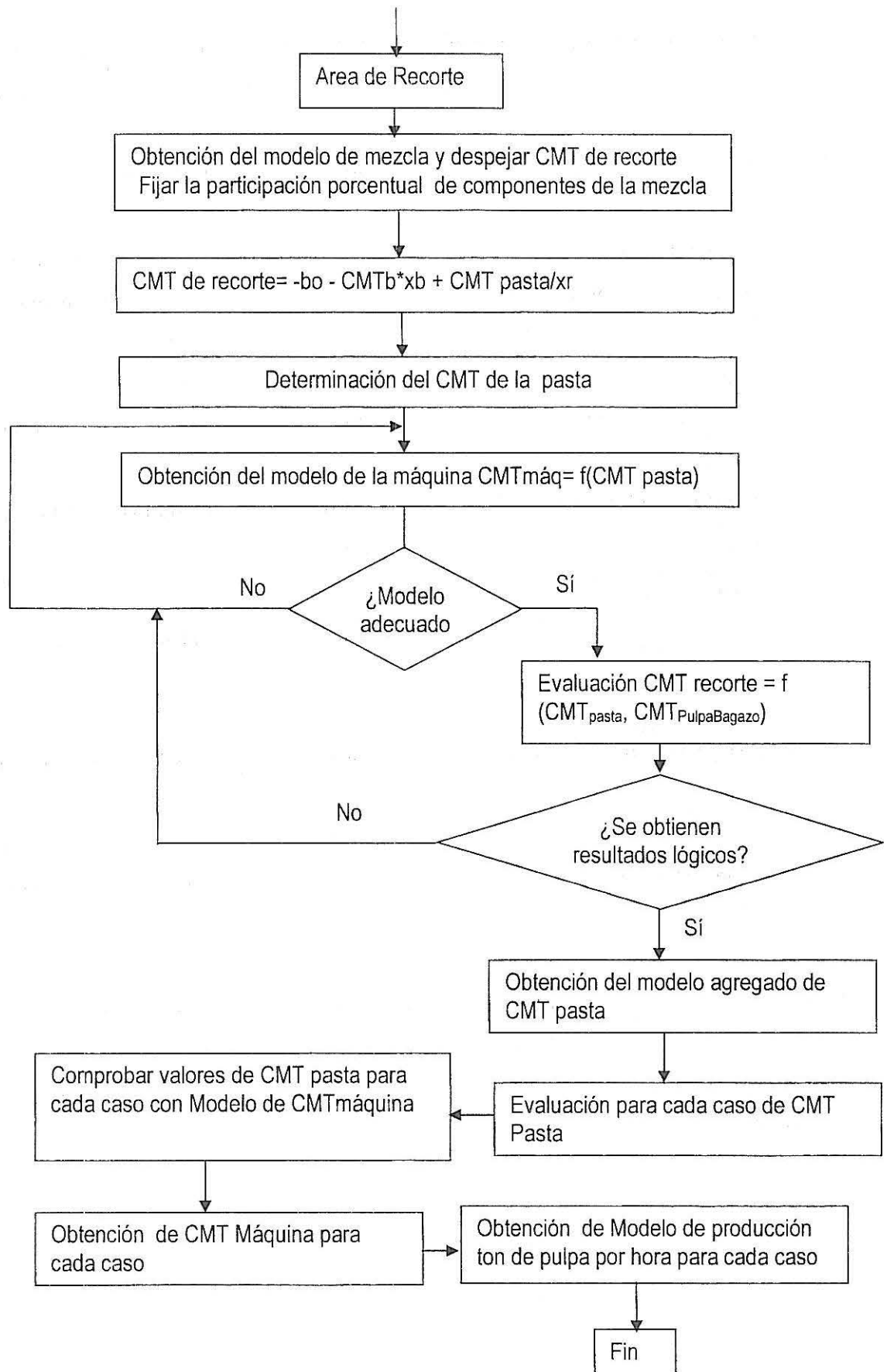
Como indicador de calidad en cada etapa, la resistencia CMT es medida como variable respuesta, ya que como el destino de este papel es para ondular y ser empleado en la fabricación de cajas de cartón, es esta propiedad a la que mayor atención se presta en el

proceso industrial, de hecho en la fábrica Damují es la propiedad que con mayor rigor se evalúa para certificar la calidad del papel final.

Por tanto, a las hojas formadas en las de áreas de pulpeo, recorte, mezclado de las pastas y en la máquina de papel se les mide la resistencia CMT, y se compara con esta propiedad obtenida en el proceso industrial, todo esto con el objetivo de evaluar la adecuación de los modelos obtenidos en cada una de las etapas y finalmente en el modelo agregado del proceso.

Diagrama heurístico para la modelación del proceso tecnológico de Damují

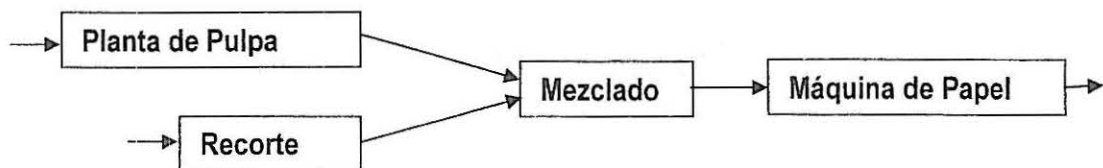




Este proceso tiene sus áreas tecnológicas bien definidas, figura 3.10, las que pueden resumirse en las siguientes: área de cocción, área de recorte, área de preparación de las pastas y máquina de papel.

Del diagrama heurístico se deduce que los pasos a seguir para la modelación de este proceso son:

1. Obtención de los modelos de los diferentes elementos del proceso tecnológico.
2. Obtención de los modelos de las etapas principales del sistema mediante la agregación de los modelos de los elementos.
3. Construcción del modelo global del sistema tecnológico de acuerdo con un porcentaje de mezcla fijo, preferiblemente el porcentaje establecido en las cartas tecnológicas de la empresa.
4. Desarrollo del modelo de la función a optimizar, a partir de los modelos de los elementos y los índices de consumo históricos.



**Figura 3.10. Esquema tecnológico de la producción de papel onda empleando recorte y pulpa hidroalcohólica de bagazo**

Para estudiar las alternativas se sigue el diagrama heurístico del anexo 3.8.2, que ordena el trabajo de estimación de los resultados en cada una de las etapas del proceso partiendo de los modelos tecnológicos antes obtenidos.

En la *tabla 3.4* se muestran los modelos desarrollados para las etapas en que fue dividido el proceso, así como los modelos de los indicadores económicos del sistema. Estos modelos fueron optimizados en función de la maximización de la ganancia. Además, en cada área se muestran los modelos evaluados para los valores óptimos de las variables dependientes.

**Tabla 3.4. Modelos desarrollados del proceso de producción de papel onda a partir de pulpa hidroalcohólica y recorte**

<p><b>Area de pulpeo</b></p> <p>CMT= <math>183,53 + 4,65*x_1 - 0,86*x_2 + 0,86*x_e + 0,71*x_1^2 - 0,77*x_1*x_e + 0,17*x_2*x_e</math>            Kappa= <math>105,76 + 0,48*x_1 - 2,99*x_2 - 0,27*x_3 + 0,68*x_1*x_2 - 11,79*x_1*x_3 + 0,43*x_2*x_3</math>            Rendimiento= <math>75,44 + 1,26 - 1,77*x_2 + 2,69*x_3 + 1,50*x_1*x_2 - 0,91*x_1*x_3 + 2,53*x_2*x_3</math>            Flujo de pulpa hidroalcohólica= <math>11,28 - 0,09*x_k - 0,033*x_d - 0,23*x_9 + 0,0915*x_{10}</math></p>
<p>CMT = 193 N            Kappa = 99,5            Rendimiento=            F.pulpa= 1,87 t/h</p>
<p><b>Area de Recorte</b></p> <p>CMT estimado en la pasta = <math>220 *x_b + 266 *x_r - 208 *x_r*x_b</math>            CMT estimado recorte= <math>69,62 - 134,59*x_4 - 18,58*x_5 - 50,14*x_6 + 248*x_7 - 0,174*F. \text{ recorte}</math>            F. recorte = <math>-16,94 - 0,0407*x_{1a} + 0,144*x_{2a} + 1,034*x_{4p} - 2,12*x_{5p} - 2,61*x_{6p} + 2,62*x_{7p}</math>            FTotal = F.p.hidroalcohólica + F. recorte  <math>x_b = F.p.hidroalcohólica / FTotal</math>  <math>pp = (183,53 + 4,65*x_1 - 0,86*x_2 + 0,86*x_3 + 0,71*x_1^2 - 0,77*x_1*x_3 + 0,17*x_2*x_3) * x_b + (69,62 - 134,59*x_4 - 18,58*x_5 - 50,14*x_6 + 248*x_7 - 0,174*F. \text{ recorte}) * x_r - 220*x_b*x_r</math></p>
<p>F.recorte= 6,30 t/h, F.Total= 8,17 t/h  <math>x_b = 23\%</math>, <math>x_r = 77\%</math></p>
<p><b>Máquina de papel</b></p> <p>CMT = <math>-0,014*CMT_{pasta}^2 + 4,23*CMT_{pasta} + 20,56</math>            Produc. Final de papel = <math>b_0 + b_p*FTotal</math>            % de humedad en papel final = <math>b_1 + b_{ph}*FTotal</math></p>
<p>CMT de la pasta = 213 N            CMT del papel = 266 N  <math>b_0 = 0,48</math> <math>b_p = 0,26</math>            FTotal= 8,17 t/h            Produc. Final de papel = 2,60 t/h            % de humedad en papel final = 6,79</p>
<p><b>Indicadores económicos</b></p> <p>Valor de producción, \$/h = precio, \$/unidad * <math>b_0 + b_1 * (a * F \text{ Total de pulpa hidroalcohólica} + (1-a) * F \text{ Total de pulpa Recorte})</math>            Gasto en bagazo= costo del bagazo * Mbagazo/h  <math>Mbagazo/h = \text{Flujo de pulpa hidroalcohólica} = 11,28 - 0,09*x_k - 0,033*x_d - 0,23*x_9 + 0,0915*x_{10} / 0,60</math>            Gasto en hidróxido de sodio= costo de la hidróxido de sodio * %utilizado en base Mbagazo/h            Gasto en etanol = costo del etanol * (% utilizado en base Mbagazo/h - % recuperado % utilizado en base Mbagazo/h)            Gasto recorte = costo del recorte * F. recorte            Ganancia \$/año= Valor de la producción - Costo de Producción</p>

% de ganancia respecto a C.Producción
Valor de la producción \$/año= 8326800
Gasto en bagazo \$/h= 103,79
Gasto en hidróxido de sodio \$/h = 27,25
Gasto en etanol \$/h = 58,34
Gasto en recorte \$/h = 1008
Ganancia \$/año= 829628,18

Donde:

$x_1$  = Tiempo de cocción 30-45-60 min

$x_2$  = hidróxido de sodio 1.5-2-2.5 %

$x_3$  = hidromódulo 5:1- 7,5:1- 10:1

$x_e$  = etanol 30- 45%

$x_k$  = número de kappa, es evaluada de acuerdo a los valores obtenidos para este elemento en la etapa de cocción 109,22- 109,12

$x_d$  = desgaste de los discos 0-8 mm

$x_9$  = presión en la caja de los discos 2-5 kgf/cm<sup>2</sup>

$x_{10}$  = consistencia de entrada 4-5 %

$x_r$  = recorte en la mezcla, %

$x_b$  = bagazo en la mezcla, %

$b_r$  = CMT de la pulpa de recorte, N

$x_{1a}$  = amperaje en el refinador ST 500 = 220 - 230 A

$x_{2a}$  = amperaje en el refinador MD 14= 230 A

$x_{4p}$  = presión de alimentación en el depurador de pasta espesa DPE = 1,6-2 kgf/cm<sup>2</sup>

$x_{5p}$  = presión de salida en el depurador de pasta espesa DPE= 1,5-2 kgf/cm<sup>2</sup>

$x_{6p}$  = presión de alimentación en el ADS= 1,8-2 kgf/cm<sup>2</sup>

$x_{7p}$  = presión de agua limpia en el ADS = 1,5-2 kgf/cm<sup>2</sup>

F. = flujo, t/h

Los pasos seguidos para el desarrollo de los modelos que se mostraron anteriormente fueron las siguientes:

### Area de pulpeo

Se plantean los modelos para evaluar la propiedad CMT, el número de kappa y rendimiento, estos modelos se obtuvieron en el capítulo 2, a través de experiencias de pulpeo de bagazo con etanol en un digestor piloto con características similares al digestor industrial.

Constituyen restricciones de estos modelos los intervalos de las variables dependientes ensayadas en cada caso. Para poder utilizar estos modelos se parte del supuesto de que

estas variables dependientes tendrán una respuesta similar en el digestor industrial y que el comportamiento de la pulpa producida, en el resto de los equipos de esta área, como son refinadores, lavadores, etc, será también similar a la de la pulpa a la hidróxido de sodio producida en las condiciones actuales de la fábrica.

Para el cálculo del flujo de pulpa hidroalcohólica producido se utilizó un modelo que tiene en cuenta los elementos que caracterizan este flujo

#### **Area de recorte**

Se desarrollan modelos para evaluar la propiedad CMT y flujo de recorte, para ello se determinan los valores de flujo y calidad de la pulpa de recorte según las variables de operación del proceso actual, ya que este mismo recorte es el se utilizaría en el proceso de producción de papel a partir de la pulpa hidroalcohólica y de recorte.

El modelo fue generado a partir de un modelo agregado que incluye:

- modelo de mezcla de las pastas hidroalcohólica de bagazo y pasta de recorte (*Area de preparación de pasta*)
- modelo del área de cocción
- modelo de flujo de recorte, para el cálculo del éste se utilizó un modelo que tiene en cuenta los elementos que caracterizan este flujo

#### **Area de preparación de pasta**

Para estimar el CMT de la pasta de pulpa hidroalcohólica y pulpa de recorte, se puede utilizar el diseño de mezcla que se ha realizado en este trabajo y a través del cual se obtuvo un modelo para evaluar el CMT de la pasta; a la vez se puede plantear una relación entre la propiedad de la pasta y el CMT de la pasta en la caja cabecera, esto se hace bajo el supuesto de que el comportamiento de la pulpa de bagazo hidroalcohólica en la pasta es similar al de la pulpa a la hidróxido de sodio.

Plantear esta última relación es de mucha utilidad ya que nos servirá para estimar el CMT del papel producido en la máquina industrial, siguiendo el mismo procedimiento que se aplicó para hayar el modelo de correlación entre CMT de hojas formadas en el laboratorio y de hojas formadas en la máquina industrial.

Con los datos de CMT en la pasta y los porcentajes correspondientes de pulpa hidroalcohólica y de recorte obtenidos a partir del modelo de mezcla, se determina el modelo de flujo de pasta en el área de preparación de pasta.

#### **Máquina de Papel**

De acuerdo a la norma de papel para ondular base  $127 \text{ g/m}^2$ , se certifica buena calidad si la propiedad CMT está cerca de los  $240 \text{ N} \pm 10 \text{ N}$ .

Como puede verse en la tabla de los resultados, los valores de CMT de las hojas formadas con pulpa hidroalcohólica y pulpa de recorte en el laboratorio son bajos, las causas de esta diferencia se deben fundamentalmente a que la formación de la hoja en el laboratorio es un proceso estático y ocurre de forma diferente a la formación de la hoja en la máquina industrial, donde la formación se realiza a través de un proceso dinámico, (Area, 2002), (Pajón, 1998).

Para minimizar este problema se realizó un estudio para obtener una correlación entre los valores de CMT en hojas formadas en el laboratorio y los valores de CMT en hojas formadas industrialmente, se tomaron muestras en la caja cabecera de la máquina de papel y se formaron hojas de estas muestras en el laboratorio. (Garfia, 1991).

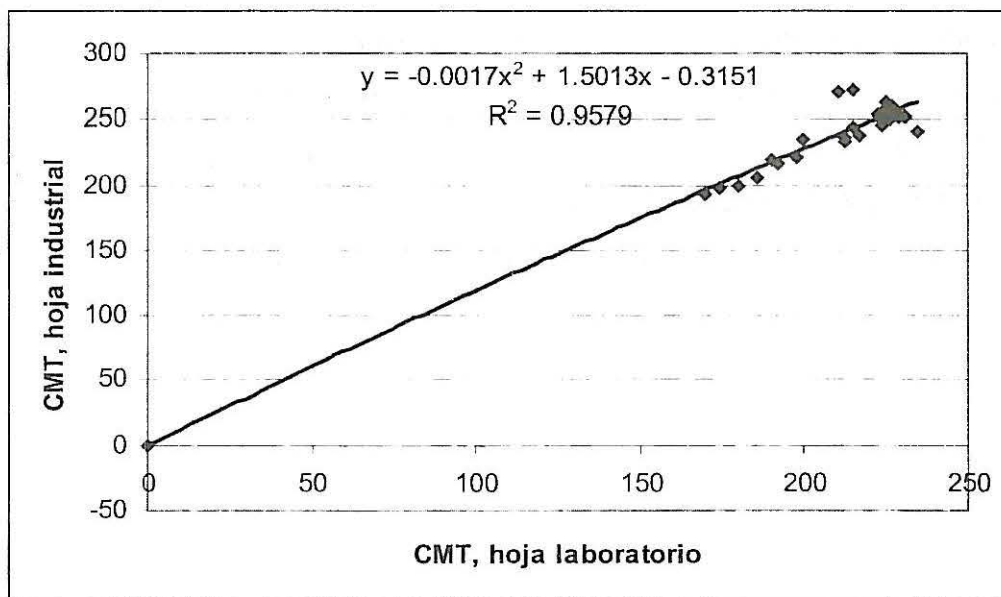
De la misma forma se tomaron muestras de hojas formadas en la máquina industrial utilizando la misma mezcla con la que fueron formadas las hojas en el laboratorio. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 3.5 Resultados de CMT para la correlación de datos del laboratorio a la industria**

	CMT para hoja formada en el laboratorio	CMT para hoja formada en la máquina
1	0,00	0,00
2	230,60	251,71
3	228,80	252,00
4	224,00	246,00
5	217,00	238,00
6	212,40	234,00
7	212,50	236,00
8	224,10	255,00
9	215,10	245,00
10	226,90	259,75
11	222,70	253,00
12	215,10	272,00
13	226,10	261,44
14	210,50	270,00
15	234,90	241,88
16	225,30	263,11
17	226,40	250,00
18	190,00	219,00
19	200,00	235,00
20	198,00	221,00

Con esta correlación entre los resultados obtenidos en el laboratorio y en la máquina industrial, se estimaron los valores de la resistencia CMT en las hojas formadas en el laboratorio y hojas formadas en la máquina industrial. Como puede verse de los valores de CMT estimados para la escala industrial estos demuestran buena calidad para el papel obtenido.

El uso de esta correlación se hace bajo el supuesto de que el comportamiento de la pulpa hidroalcohólica es similar al de la pulpa cocida a la hidróxido de sodio, lo cual está fundamentado en el hecho de que en este trabajo experimentalmente se ha demostrado que los valores respuestas medidos a la pulpa hidroalcohólica están en los rangos de los obtenidos en el proceso de pulpeo de bagazo a a la hidróxido de sodio que se desarrolla en esa fábrica. Otro elemento que fundamenta esta consideración es el hecho de que la composición de la pasta en el proceso actual es 40 % de pulpa de bagazo a la hidróxido de sodio y 60% de pulpa de recorte, ahora bien, del estudio de mezcla realizado para la sustitución de pulpa semiquímica de bagazo por pulpa hidroalcohólica se obtuvo como formulación óptima 35% de pulpa hidroalcohólica y 65% de recorte, es decir la diferencia de composición de la pasta del proceso actual y la que se propone es mínima.



**Figura 3.11. Modelo de correlación entre CMT de la máquina y CMT de laboratorio**

La validación de este modelo se realizó a través de la comparación de datos de CMT entre el laboratorio y datos de planta, tomando como base 51 datos de CMT generados con papel industrial, *anexo 3.5*, todos los resultados fueron satisfactorios.

El flujo de papel a la salida de la máquina se determinó a través de un modelo que relaciona los modelos de flujo de pulpa hidroalcohólica y pulpa de recorte. En el mismo se utilizó como variable de entrada las toneladas por hora de pasta alimentada al sistema, siendo  $b_o$  y  $b_p$ , los coeficientes de la ecuación y  $F_{Total}$  es el volumen de pasta que después de la mezcla y refinación final es alimentada a la máquina de papel.

Por último se desarrollan modelos para los indicadores económicos del sistema, de modo tal que el modelo para la determinación de los costos de producción incluye los modelos de flujo pulpa hidroalcohólica y de recorte desarrollados en las etapas anteriores, así como modelos de costo de las materias primas de reactivos químicos que se emplean en este proceso.

### **3.9 Evaluación económica de las soluciones propuestas**

En este epígrafe se realiza la evaluación económica de las soluciones que se han propuesto a las deficiencias del proceso de producción de la papelera Damují. Para ello se elabora una hoja de cálculo en excell que resume estos cálculos y los resultados de los indicadores dinámicos de rentabilidad a través de los que se evalúa la rentabilidad de las soluciones propuestas.

En cada análisis se determinan los indicadores dinámicos de rentabilidad siguientes: valor actual neto, VAN; tasa interna de rendimiento, TIR; período de recuperación de la inversión, PRD.

En la tabla siguiente se resumen los indicadores económicos evaluados en cada caso y en los anexos referidos anteriormente aparece un análisis detallado de estas evaluaciones.

**Tabla 3.6 Resumen de los indicadores económicos para las modificaciones propuestas al proceso de fabricación de cartoncillo para ondular en Damují**

<b>Modificación Propuesta</b>	<b>Pulpeo con hidróxido de sodio</b>	<b>Pulpeo con etanol</b>	<b>Reciclado de agua</b>	<b>Integración energética</b>	<b>Pulpeo con etanol e implementación del reciclado de agua e integración energética</b>
<b>Costos de Inversión, \$</b>	-	261496	52057	112208	425761
<b>Costos de Producción, \$/año</b>	8738000	6794938	6372734	6941366	4990590
<b>Ganancia, \$/año</b>	91000	119269	541474	472043	829628
<b>VAN</b>	-	2363325,95	1965371,25	4851691,11	1265371,25
<b>TIR, %</b>	-	28	72	93	68
<b>PRD, año</b>	-	1,5	1	1,5	2,5

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos en la evaluación anterior se puede comprobar la factibilidad económica de las soluciones propuestas, incluso de la variante integrada que comprende las soluciones que se plantean para solucionar la problemática ambiental y tecnológica del proceso de producción de papel para ondular en la fábrica Damují.

## Capítulo 4. Alternativas de integración material y energética de los procesos de producción de azúcar-papel-etanol-torula

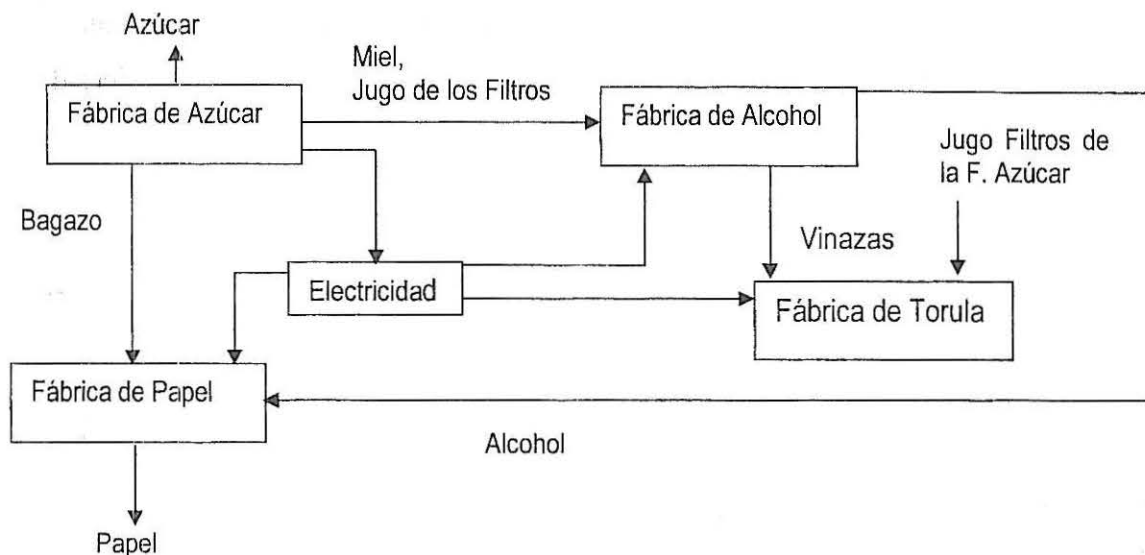
### 4.1 Análisis de las alternativas de integración material y energética de los procesos de producción azúcar-papel-etanol-torula

La integración material y energética de los procesos de producción de azúcar y papel tiene varios propósitos entre estos podemos mencionar: racionalizar el uso de los portadores energéticos, particularmente el bagazo, dado su cualidad de ser materia prima y combustible; disminuir el efecto negativo sobre el medio ambiente de los residuales de ambos procesos, particularmente el papelerero donde se genera en la etapa de pulpeo del bagazo con sosa cáustica el licor negro el cual como se ha planteado en epígrafes anteriores es un residual muy agresivo para el medio ambiente. Por tanto, la estrategia que se sigue al analizar la integración de estos procesos comprende los siguientes puntos:

- Disminuir los consumos energéticos en los sistemas involucrados
- Implementación del pulpeo con etanol para la cocción del bagazo usando proporciones pequeñas de sosa. Se mantiene en esta etapa el uso del vapor de agua a 7 Kg/cm<sup>2</sup> y 170<sup>0</sup>C como medio de calentamiento. En estas condiciones los residuales obtenidos son menos agresivos y existe la posibilidad de proponer a la fábrica un sistema de tratamiento factible técnico y económico.
- Se propone producir en fábrica adjunta a la de azúcar instalada al efecto y utilizando como sustrato miel final y mostos, las cantidades de alcohol etílico necesarias para el pulpeo con etanol. La fábrica de azúcar además aportaría las cantidades necesarias de vapor de agua y electricidad.
- Se propone para cerrar el circuito de producción y residuales la instalación de una pequeña planta para la producción de levadura torula.
- Producir toda la energía necesaria en un sólo lugar que sería la fábrica de azúcar en una planta termoeléctrica única.
- Usar como combustibles posibles: bagazo, residuos agrícolas cañeros (RAC) y fuel oil.
- Satisfacción total de las demandas térmicas y eléctricas para el sistema integrado.
- Garantizar las cantidades de bagazo usadas como combustible y materia prima para la papelería para la operación del sistema integrado todo el año ( 320 días); particularmente papelería, destilería y planta de levadura torula

De forma tal, que se está hablando de la integración de cuatro fábricas, cuyos procesos intercambiarían recursos materiales y energéticos. Estas fábricas serían: fábrica de azúcar, fábrica de pulpa y papel, fábrica de alcohol y fábrica de alimento animal.

El esquema general para la integración material y energética de las fábricas puede representarse de la siguiente forma:



#### 4.2 Características y diseño de la fábrica de producción de alcohol

Como se ha explicado se diseñará una planta para la producción de alcohol etílico de 95° GL para ser utilizado en el pulpeo del bagazo en el proceso tecnológico de la papelera Damuji.

Los consumos fundamentales que se tendrán para la producción del alcohol serán: nutrientes para la fermentación, ácido sulfúrico para ajustar PH, miel final, jugo de los filtros del central en tiempo de zafra para ahorrar miel que es materia prima importante tanto para la destilería como para la planta de levadura de posterior diseño. Se requiere de vapor, electricidad y agua que los proporcionará la fábrica de azúcar.

El desecho principal de la producción de alcohol, las vinazas, serán utilizadas en una planta de levadura torula cuyas características se analizarán en el próximo epígrafe.

La estructura tecnológica de la planta para producir alcohol estará dividida en las siguientes etapas:

##### 1. La disolución:

Esta etapa requiere de un disolutor donde se llevará a cabo la agitación y mezclado de la miel final. Para la misma se necesitan bombas para las corrientes a alimentar, no se necesita tanque de almacenamiento de miel porque el central tiene.

## 2. Prefermentación:

Es una etapa donde se requiere de aire. También se necesita un buen depósito de ácido sulfúrico por su alto grado corrosivo y lugar de almacenamiento de los nutrientes, para su utilización se necesita de instrumentación y control del PH.

## 3. Fermentación:

En esta etapa ocurre la reacción química, hay transformación de azúcares en alcohol. Se requiere de fermentadores (reactor biológico). Se necesita bombas para las corrientes a alimentar. Se harán refrescos para el control de temperatura por lo que se requiere de instrumentación para los análisis necesarios.

## 4. Destilación:

La destilación es la etapa donde se va a separar el producto final y se utilizará vapor. El central cuenta con las calderas necesarias para suministrar vapor al proceso. Esta etapa requiere de columnas de destilación, condensadores e intercambiadores de calor.

### **4.3 Características y diseño de la fábrica de producción de torula**

La destilería de alcohol se diseña con el objetivo de suministrar el alcohol producido a la papelería para la implementación del pulpeo de bagazo con etanol, esto como se sabe disminuiría la agresividad del licor negro generado en la etapa de cocción.

Por otro lado se conoce que en el proceso de obtención del alcohol se produce como residual las vinazas. Para dar uso a las mismas se propone el diseño de una planta de levadura torula en crema que utilice como sustrato las vinazas de la destilería y miel final de la fábrica de azúcar.

De acuerdo a la cantidad de materia prima disponible para la elaboración de este producto, la capacidad de producción será de 11,5 ton/día, esto se determinó tomando como referencia la literatura que para producir una tonelada de torula se necesitan 1,3 toneladas de miel final y 96m<sup>3</sup> de vinaza.

En este punto debemos señalar que como alternativas de sustratos para la producción de torula tenemos:

- miel final de la producción azucarera
- vinazas y miel final
- jugo de los filtros

El proceso se basa en la utilización de un sustrato azucarado para producir biomasa, para ello es necesario un aporte de nitrógeno y fósforo asimilables en el medio. El resultado es la transformación de los azúcares reductores en aminoácidos de la levadura.

Se le realiza un tratamiento al producto para que quede en las condiciones óptimas de consumo.

El proceso está dividido en cinco etapas:

#### 1. Preparación de la materia prima

En esta parte del proceso primeramente se diluye la miel con la vinaza aprovechando la alta temperatura que ésta trae, para de esta forma inhibir el crecimiento microbiano, luego esta mezcla se pasará por una centrifuga para eliminar la mayor cantidad de sólidos posible que puedan dificultar el desarrollo de los microorganismos. Luego esta mezcla ya centrifugada se pasará por un intercambiador de calor para disminuir la temperatura hasta  $35^{\circ}\text{C}$  que es la temperatura óptima para el desarrollo de los microorganismos.

#### 2. Fermentación

Ocurre un proceso continuo de crecimiento de los microorganismos, para ello es necesario el suministro de aire así como de ácido sulfúrico para controlar el PH.

#### 3. Desemulsión

Tiene como objetivo controlar el nivel de emulsión formado en los fermentadores con la adición de antiespumante.

#### 4. Separación y lavado

Se lleva a cabo en varios pasos: el primer paso es la primera separación donde se obtiene una crema de levadura entre 50- 100g / L .La crema obtenida se lava por disolución con agua hasta una concentración de 30 g/L de levadura y luego es bombeada a la segunda separación en la cual se obtiene una crema con una concentración de 140g / L .

#### 2. Evaporación

Tiene como objetivo lograr una crema concentrada de 220g/L por evaporación, la misma es recolectada en tanques de almacenamiento para posteriormente ser emvasadas en pipas y ser llevada hacia el lugar del consumo.

### **4.4 Evaluación económica de las modificaciones propuestas**

En la siguiente tabla aparece un resumen de los indicadores económicos que deben tenerse en cuenta en el estudio de integración.

**Tabla 4.1 Resumen de los indicadores económicos para de las fábricas a integrar**

Fábrica	Costos de Inversión, \$	Costos de Producción, \$/año
<b>Fábrica de etanol</b>	<b>1 241 596</b>	<b>821706</b>
<b>Fábrica de levadura torula</b>	<b>1 045 187</b>	<b>572 724</b>

Dada estas condiciones se considera oportuno incluir en el estudio de integración energética, las posibilidades técnico-económicas de diversificar la producción, o sea, producir alcohol, además de azúcar, papel y electricidad.

En este punto es importante hacer notar algunas situaciones que según el trabajo de Puerta, limitan la integración energética de las fábricas de azúcar y papel (*Puerta, 2001*):

- La capacidad instalada, 8 MW de potencia eléctrica, es insuficiente para la demanda de los procesos integrados considerando los estimados de la planta de alcohol.
- Los niveles de presión y temperatura del vapor que se requieren en la fábrica de azúcar y la planta de alcohol pueden ser satisfechos con el escape de los turbogeneradores, pero no así los de la papelera, que necesita presiones de 3,5 y 8 kgf/cm<sup>2</sup>, por lo que tendrían que satisfacerse con vapor directo reducido y enfriado en una estación de reducción-enfriamiento desde las condiciones de la caldera hasta las de papelera, procedimiento termodinámicamente indeseable por su baja eficiencia.
- El bagazo integral 50% de humedad que sobra después del consumo combustible del central solamente (8,7 t/h), es insuficiente para satisfacer la demanda de bagazo materia prima de la papelera a máxima capacidad, que de acuerdo a los índices de consumo es de 11 t/h.
- El esquema de cogeneración actual de Moncada con turbina de contrapresión no proporciona facilidades para la cogeneración en el período de no zafra.

Por otro lado, en el diseño de la fábrica de alcohol se tuvo en cuenta la posibilidad de utilizar el jugo de los filtros en la producción, lo que reduce el consumo de vapor en la

casa de calderas. No obstante a esto, Puerta en sus trabajos sobre la integración energética entre la fábrica de azúcar y la papelería (*Puerta, 2001*); (*Puerta, 2002*), concluye que no es viable pues económicamente no se justifica, como causas principales de la irriabilidad del proyecto se considera la escasez de combustible, los altos consumos de calor y electricidad en contraposición a elevados costos de inversión. En nuestro caso insistimos en analizar otras variantes, por ejemplo en este trabajo ya se logra una integración primero de la papelería, donde se proponen soluciones que reducen el consumo de combustible.

Además se pretende emplear modernos métodos de integración energética los que ofrecen posibilidades superiores y de valoración de alternativas a la vez a través de la modelación matemática. Con los mismos se exploran escenarios que se obvian con los métodos tradicionales de integración usados hasta la fecha.

#### **4.5 Integración de varias plantas en un sitio total para obtener ahorros energéticos**

La integración energética entre varias plantas involucra flujos de las diferentes plantas en un complejo, esto ha sido considerado siempre impracticable por varias razones. Entre los argumentos usados está el hecho de que las plantas están físicamente separadas y los costos de bombeo y tuberías se encarecen. Un poderoso argumento contra la integración es que las plantas casi siempre tienen diferentes horarios de arrancada y parada: si la integración es hecha entre dos plantas y una de las plantas es puesta fuera de servicio la otra tiene que tener una alternativa de red de intercambio de calor para alcanzar los niveles de temperatura requeridos en el proceso.

Las plantas pueden también operar en diferentes relaciones de producción, desviarse de las condiciones de diseño y se necesitan entonces intercambiadores de calor para alcanzar las temperaturas de operación deseadas. Todos estos aspectos desalentadores del problema, conducen a que se dejen oportunidades sin explorar para la integración de calor entre plantas.

No obstante lo anteriormente mencionado, se tienen ejemplos prácticos en los que oportunidades de ahorros reales se han implementado a través del aprovechamiento de flujos de procesos, (*Rodera, 1999*); (*Ahmad, 1991*), o indirectamente a través del uso del sistema de vapor en lo que ha sido llamado cinturón de calor, (*Hui, 1994*). Una de las interrogantes es si la transferencia de calor debe realizarse usando un flujo del proceso o un flujo intermedio. Pero la pregunta más importante es qué hacer cuando tiene lugar paradas de las plantas no simultáneas.

El objetivo en este caso es tener un diseño dual donde la integración de calor y la operación independiente puedan lograrse.

Para obtener este diseño dual se deben seguir los siguientes pasos:

1. Aplicar el análisis pinch en cada planta para garantizar que individualmente estén trabajando de forma óptima desde el punto de vista energético.
2. Valorar las necesidades de calentamiento y enfriamiento de las plantas en un sitio total para aplicar el método pinch en la misma y aprovechar las posibilidades de integración de los procesos

Si se garantizan los dos puntos anteriores, al ocurrir alguna parada en las plantas integradas el resto podrá seguir trabajando en su condición óptima energética.

En el capítulo 2, se realizó la integración energética de la fábrica de papel, por lo que debe acometerse la integración energética individual de las plantas de azúcar, alcohol y torula, para luego proceder a la modelación de la integración energética del sitio total.

#### **4.6 Análisis de la posibilidad de integración en un complejo de fábrica de azúcar – destilería - papel – torula**

El propósito primario es de racionalizar el uso de los portadores energéticos, particularmente el bagazo dado su cualidad de ser materia prima y combustible.

Adicionalmente se trataría de disminuir el efecto negativo sobre el medio ambiente de los residuales de todas las plantas, particularmente la planta papelera.

Al introducir el pulpeo con etanol que tiene como base el uso del alcohol etílico como producto químico predominante en el tratamiento del bagazo hasta convertirlo en pulpa semiquímica al alimentarse al digestor (se usan proporciones pequeñas de sosa), y se mantiene el uso del vapor de agua a  $7 \text{ Kg/cm}^2$  y  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  como medio de calentamiento. En estas condiciones los residuales obtenidos, son menos agresivos y tienen posibilidades de tratarse en los sistemas existentes.

Por lo que se propone instalar una fábrica de alcohol adjunta a la fábrica de azúcar que se encuentra en zonas aledañas a la papelera, utilizando como sustrato miel B, jugo de los filtros y jugos secundarios.

Se propone para cerrar el circuito de producción y residuales la instalación de una pequeña planta para la producción de alimento animal ( biomasa ) a partir del uso como sustrato de los mostos de la destilería.

Para el análisis de integración se tendrá como premisa principios básicos.

- Producir toda la energía necesaria en un solo lugar que sería la fábrica de azúcar en una planta termoeléctrica.

- El central generando electricidad a máxima capacidad en periodo de no zafra.
- Usar como combustible 50% de fuel-oil, bagazo y residuos agrícolas cañeros (RAC).
- Satisfacción total de las demandas térmicas y eléctricas para el sistema integrado.
- Garantizar las cantidades de bagazo usadas como combustibles y materias primas para la papelería para la operación del sistema integrado todo el año ( 320 días).

Para llevar a cabo la estrategia de integración en cada planta pues tuvimos en cuenta la incertidumbre en:

- Disponibilidad de la materia prima
- Incertidumbre en los balances de materia y energía
- Incertidumbre financiera
- Incertidumbre en el entorno

Nuestro principal objetivo es minimizar los consumos comunes en las plantas de derivados y en la fábrica de azúcar. Se comenzará al análisis por la fábrica de azúcar ya que esta garantizaría el vapor y la energía a otras plantas.

Se analizan las posibilidades de tomar subproductos y residuales de la fábrica de azúcar y de las plantas de derivados para su uso en las producciones.

Los principales índices de consumo y producción de las instalaciones han sido resumidos por el ICIDCA (colectivo de autores, 1990) y además han sido optimizados para la producción de torula (Santos .R, 1999) estando disponible en los documentos operativos de las instalaciones industriales y siendo los fundamentales para los balances de materiales.

También se basan en los estudios realizados que demuestra la factibilidad económica de la extracción del jugo de los filtros mostrándose a continuación:

<b>% recirculación de los JF</b>	<b>Costo total de producción (\$/a)</b>	<b>Ganancia (\$/a)</b>	<b>Pérdidas (\$/a)</b>
<b>0</b>	<b>0.9511</b>	<b>81560.1</b>	<b>321059</b>
<b>10</b>	<b>0.9506</b>	<b>74593.9</b>	<b>286124</b>

20	0.9608	66397.1	254239
30	0.9654	57997.6	224380
40	0.9704	50955.3	182591
50	0.9752	43224.7	157171
60	0.9800	35143	125172
70	0.9849	26293.5	93941
80	0.9897	18203.8	61851
90	0.9946	10109.8	29965
100	1	0	0

Como se muestra cuando no se recircula jugo de los filtros al proceso pues hay más ganancia en el mismo lo cual justifica que esta corriente se aproveche en otras plantas de derivados.

Índices de consumo utilizados

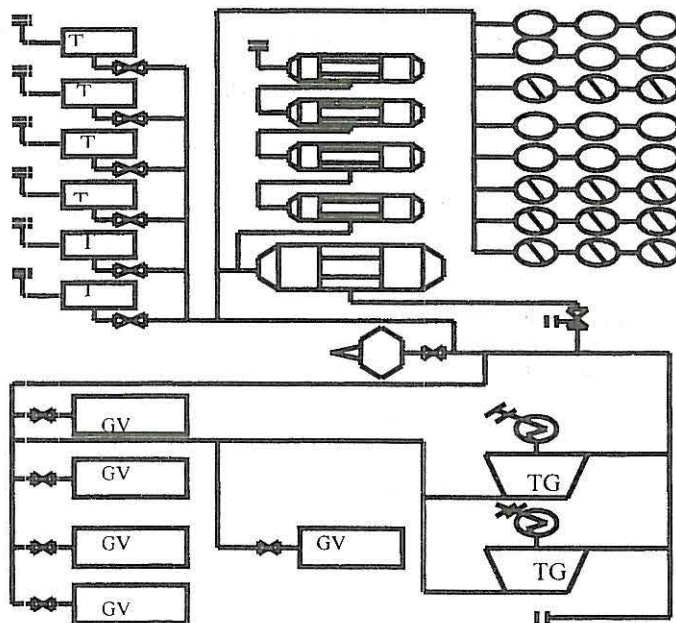
- la destilería genera vinazas:  $1,56 \text{ m}^3/\text{hl}$  ( $19,87 \text{ m}^3/\text{t}$ )
- Torula consume en vinazas  $45 \text{ m}^3/\text{t}$  y miel  $1 \text{ t/t}$
- Relación  $2,26 \text{ t}$  de etanol/ $\text{t}$  de torula ( $28,79 \text{ hl}$  de etanol/ $\text{t}$  de torula)
- Etanol:  $4,4 \text{ t miel} * 2,26 = 1 \text{ t miel}$  ( $9,14\%$ )
- Jugo de los filtros a la destilería:  $1.38 \text{ t/hl}$

#### 4.7 Minimización vapor en la fábrica de azúcar

El primer paso que se debe hacer es analizar energéticamente la fábrica de azúcar ya que esta será la encargada de satisfacer las demandas térmicas y eléctricas del sistema integrado. Para ello es necesario conocer las características actuales de la fábrica de azúcar Guillermo Moncada.

Este ingenio azucarero, con una norma potencial de  $2862.90 \text{ t/d}$  ( $350\ 000 \text{ @/d}$ ), se encuentra totalmente electrificado, es decir que todos sus equipos motores son

movidos mediante energía eléctrica, encontrándose estructurado energéticamente como se muestra en el esquema de la figura 4.1



**Figura 4.1 Esquema energético de la fábrica de azúcar CAI Guillermo Moncada**

En el área de generación de vapor (GV) cuenta con cuatro Calderas RETO de 25 t/h de producción de vapor a 17 Kg./cm<sup>2</sup> y 320 °C y una EVELMA de 22 t/h. Los gases de escape alcanzan los 200 °C como consecuencia de la existencia de calentadores de aire en la RETO y economizador en la EVELMA. El agua de alimentación a las calderas se obtiene con una temperatura de 115 °C después del deaerador.

El área de motores primarios está formada por dos turbogeneradores (TG) de 4 MWh c/u y 3 600 rpm, por tanto, se dispone de una capacidad de generación eléctrica mínima de 8 MWh para satisfacer un consumo aproximado de 5,5 MWh. Adicionalmente el sistema dispone de una bomba recíprocante (BR) para el movimiento de las masas cocidas y para completar las necesidades de vapor a baja presión existe una válvula reductora (VR) de 250 /25 psig.

Por ultimo, el área tecnológica se caracteriza por la existencia de un esquema convencional formado por cinco calentadores Webre de 126 msc (metros cuadrados de superficie calórica) para el calentamiento del jugo mezclado.

Para la concentración de los jugos dispone de un PRE-evaporador de 2 043 msc que opera con vapor a 20 psig y entrega vapor a los calentadores de jugo mezclado, tachos y 2 múltiples efectos (cuádruples): uno de 3 530 msc y otro de 1 858 msc a los cuales no se le practica extracciones de vapor secundario y normalmente solo opera el mayor.

La demanda de agua de los GV se cubre con los condensados provenientes del PRE, tachos y primeros vasos del evaporador.

En el área de GV presenta un comportamiento aceptable, si se tiene en cuenta que se generan 96,78 t/h de vapor con un IG de 2,28 Kg. v /Kg. bagazo, eficiencia al VCS de un 61 % y obteniéndose sobrantes de bagazo en la cantidad de 6,92 t/h.

Este resultado se obtiene al operar los equipos con parámetros favorables en cuanto a temperatura de los gases de escape (210 °C), agua de alimentación (115 °C) y del aire (120 °C) producto de la existencia de superficies recuperativas en términos de economizadores y calentadores de aire.

Por su parte, presenta un área de motores primarios constituidos básicamente por los turbos y una bomba recíproca, con los cuales se obtiene electricidad suficiente para satisfacer las necesidades del central y aportar algún sobrante al SEN. Los equipos funcionan con buenos niveles de consumo específico de vapor (13,2 Kg. v/Kwh.) producto de los altos parámetros del vapor utilizado.

Tanto el PRE, como el múltiple efecto tienen parámetros de operación, es decir, economía y coeficiente de evaporación dentro de lo establecido indicativo de una aceptable explotación. Como aspectos deficientes se tiene la no práctica de las extracciones de vapor secundario.

El sistema reúne las condiciones para la recolección de 114 t/h de agua caliente suficientes para alimentar al deaerador y satisfacer las necesidades de los GV con agua a 115 °C.

Dada la cantidad de vapor a pasar por la VR se aprecia un balance aceptable entre las cantidades de vapor primario y para las necesidades tecnológicas.

La distribución de energía acusa un nivel relativamente alto en pérdidas (10,8 %) y en los restantes acápites el comportamiento es normal.

Tomando como base los resultados obtenidos al operar los balances de masa y energía, se han definido aquellos aspectos o puntos débiles de la fábrica, sobre los cuales hay que trabajar con el objetivo de incrementar su eficiencia energética. Se realizan las siguientes modificaciones:

En el esquema se puede aprovechar la existencia de cuatro Calderas de Vapor sobrecalentado (GV) del tipo Reto de 25 t/h cada una, que producen el vapor necesario a 1,76 MPa de presión y 320 °C, modificadas con Quemadores del tipo rotatorio, capaz de quemar eficientemente una mezcla de petróleo con bagazo seco y otros residuos cañeros<sup>[5]</sup>, además, se propone instalar un Turbogenerador de Vapor con dos

extracciones intermedia reguladas (TVEC), la primera de ellas satisface la demanda de vapor de la fábrica de papel, mientras la otra extracción se utiliza en el calentamiento del jugo en el Pre-evaporador (PE), la última batería de calentadores rectificadores de jugo (CR) del ingenio azucarero el vapor a las plantas de derivados, el consumo de vapor del resto de los Vasos Evaporadores del múltiple efecto (V), los Tachos (T) y Calentadores de jugos (C, CR) se satisface con vapor de las extracciones de los evaporadores de la propia fábrica de azúcar, previa sustitución de los Calentadores existentes por los del tipo Vampiro, con el fin de reducir el consumo de vapor hasta 380 kgv/t de caña, disponiendo también de una Válvula Reductora de Vapor Directo (VRE) para suplir el déficit de vapor que pueda existir en el área de Casa de Calderas del Ingenio Azucarero.

Estas modificaciones implican una inversión de 2.5 millones de USD, con un VAN de 10.9 millones, un TIR de 67 % y un período de recuperación de 3.8 años siendo económicamente factible.

#### **4.7.1 Análisis energético en la empresa azucarera Guillermo Moncada**

Realizando un análisis del consumo de energía de la fábrica de azúcar Guillermo Moncada para llevar a cabo la integración de dicha planta con la de papel y la de derivados es necesario disminuir los consumos para una mejor utilización del vapor producido en esta planta principal del proceso.

Para ello se hizo un estudio de cómo trabaja el central en estos momentos, los consumos de energía en el mismo y el análisis de variantes para mejorar el trabajo de este.

En estos momentos la fábrica opera con dos calentadores y un rectificador de jugo alcalizado, después el jugo clarificado es calentado antes de entrar en el pre-evaporador al cual se le alimenta vapor de escape y la extracción de este es utilizada en los calentadores antes mencionados, a continuación sigue el cuádruple efecto del que no se aplican extracciones y la alimentación al primer vaso es vapor de escape igual que en los tachos.

#### **4.7.2 Análisis de la factibilidad de aplicación de un estudio de Integración de Procesos en la fábrica de azúcar Guillermo Moncada.**

Como se describe en el diagrama heurístico, lo primero es, seguir la estrategia descrita en el capítulo 2 para determinar si es factible realizar en este proceso un estudio de Integración de Procesos.

Haciendo un análisis de los costos energéticos en la fábrica de papel Damují que es una planta que tiene costos energéticos que ascienden a más de 1000.000 \$ por año.

En la siguiente tabla aparecen de forma resumida los indicadores que mayor incidencia tienen en estos costos.

**Tabla 4.2 Indicadores de mayor incidencia en los costos energéticos de la fábrica de azúcar Guillermo Moncada.**

Combustibles	UM	Consumo	Gasto total	De ello en USD	Índice de consumo	Precio en USD
Fuel oil	T	2964.57	643756.38	643756.38	0.3312	217.15
Combustible Diesel	T	183.7	63872.49	63872.49	0.0185	347.70
Gasolina	T	39.48	26846.4	26846.4	0.0040	680.00
<b>Total</b>			<b>734475.27</b>	<b>734475.27</b>		
Energía Eléctrica	MW/h	91351.00	686320	686320	1.0032	75.13

En la producción de la fábrica se consume combustible fósil en un 50% del usado para la generación de energía. Además todos los flujos tanto fríos como calientes tienen requerimientos de utilidades mayores de 50 Kw por lo que podemos considerar que existe potencial suficiente para reducir el consumo de energía e implementar un estudio de integración de procesos.

#### **4.7.3 Aplicación del análisis Pinch a la empresa azucarera**

Para la realización del estudio se utilizó el software TARGET II, al cual luego de suministrarle los datos necesarios de cada una de las corrientes frías y calientes involucradas en las distintas etapas, nos ofrece una amplia gama de información acerca de los fenómenos internos de los procesos. Esta información nos llega a través de distintos gráficos y tablas dentro de las que se encuentran las curvas de composición, las

curvas de composición grande, a partir de las cuales se puede determinar el Pinch del proceso y, además, el consumo de utilidades en cada etapa y en el proceso en general. Los datos necesarios para el programa son los siguientes:

- Flujo de cada corriente.
- Capacidades caloríficas.
- Entalpía.
- Temperatura de entrada y salida de cada corriente.

En este estudio se incluyó la relación de corrientes de proceso a partir de la cual se obtuvo la tabla problema correspondiente con  $\Delta T_{\min}$  (valores de 3, 6 y 10°C), en la literatura consultada se halló que este valor fluctúa entre 3 y 8 °C para procesos azucareros remolacheros y entre 3 y 12 °C para procesos donde se utiliza la caña de azúcar.

Primeramente se aplicó la tecnología al cuádruple efecto por ser este el principal consumidor de energía y el área donde se pueden llevar a cabo mayores modificaciones al respecto. Para conocer las corrientes se realizaron los balances de materiales programados en Excel, de los cuales en el anexo 2 se pueden apreciar las hojas de cálculos principales.

La tabla problema donde se muestran las corrientes con sus respectivos datos es la siguiente:

**Tabla 4.3 Tabla para el análisis Pinch en el cuádruple efecto**

Corrientes	Caliente o frío	Flujo (Kg/s)	C=(F*H) (Kw/°C)	C=(F*Cp) (Kw/°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
F	Fría	46.59		176.63	101	103
Vp	Fría	5.68	12656.41	2445.47	103	103
F1	Caliente	40.92		151.29	103	102
V1	Fría	7.54	16984.18	3214.75	102	102

V1'	Caliente	7.54	16984.18	3214.75	102	102
F2	Caliente	33.375		118.70	102	94
V2	Fría	7.54	17183.22	2962.62	94	94
V2'	Caliente	7.54	17183.22	2962.62	94	94
F3	Caliente	25.83		85.20	94	83
V3	Fría	7.54	17439.12	2615.93	83	83
V3'	Caliente	7.54	17439.12	2615.93	83	83
F4	Caliente	18.29		48.74	83	64
V4	Fría	7.54	17884.57	2017.1	64	64
C4	Caliente	7.54	17884.57	31.52	64	48

F- Flujo de entrada a cada vaso

Vp,- Evaporación del pre-evaporador

V- Evaporación de cada vaso

V'- Vapor de alimentación a cada vaso

A partir de esta tabla problema se construyó la curva compuesta del sistema y la curva compuesta grande las que se pueden ver en el anexo 3 donde queda representado todo el sistema energético del cuádruple efecto. Como se puede apreciar, existe verticalidad en las corrientes del cuádruple, por lo que se está utilizando adecuadamente el potencial energético instalado.

En este sistema según los  $\Delta T_{\min}$  realizados existen puntos Pinch como son para  $3^{\circ}\text{C}$  dos puntos Pinch a las temperaturas de  $102.5$  y  $101.5^{\circ}\text{C}$ , para  $\Delta T_{\min} = 6^{\circ}\text{C}$  se encuentra un

solo punto Pinch en el intervalo de 97 °C y para  $\Delta T_{\min} = 10$  °C los intervalos de temperaturas de 99 y 98 °C es donde se encuentran los puntos Pinch.

El consumo mínimo de utilidad caliente del área es de 24334.29, 24398.29 y 38555.28 Kw para los  $\Delta T_{\min}$  de 3, 6, y 10 °C respectivamente

Si estos valores lo comparamos con el consumo obtenido del balance energético realizado al esquema actual que es de 39201.87Kw, notamos que existe un consumo de utilidad caliente superior al mínimo requerido. Esto está dado porque existe una violación de una de las reglas básicas de la tecnología Pinch que se refiere a la no transferencia de calor a través de Pinch.

Ahora se aplicó el programa Target II al central completo aplicando los mismos  $\Delta T_{\min}$ . Con la siguiente tabla problema:

**Tabla 4.4 Tabla para el análisis Pinch en la fábrica de azúcar Guillermo Moncada**

Corrientes	Caliente o frío	Flujo (Kg/s)	C=(F*H) (Kw/°C)	C=(F*Cp) (Kw/°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
JA	Fría	46.59		178.81	30	94
Vp1	Caliente	5.17	11520.01	2031.4	103	94
Ja1	Fría	46.59		178.81	94	100
Vp2	Caliente	0.51	1136.40	213.18	103	100
Ja2	Fría	46.59		178.81	100	104
JC	Fría	46.59		178.81	95	101
F	Fría	46.59		176.63	101	103

Vp	Fría	5.68	12656.41	2445.47	103	103
F1	Caliente	40.92		151.29	103	102
V1	Fría	7.54	16984.18	3214.75	102	102
V1'	Caliente	7.54	16984.18	3214.75	102	102
F2	Caliente	33.375		118.70	102	94
V2	Fría	7.54	17183.22	2962.62	94	94
V2'	Caliente	7.54	17183.22	2962.62	94	94
F3	Caliente	25.83		85.20	94	83
V3	Fría	7.54	17439.12	2615.93	83	83
V3'	Caliente	7.54	17439.12	2615.93	83	83
F4	Caliente	18.29		48.74	83	64
V4	Fría	7.54	17884.57	2017.1	64	64
C4	Caliente	7.54		31.52	64	48
M	Fría	10.75		28.25	64	64

JA- jugo alcalizado a los calentadores 1, 2, 3 respectivamente

Vp- vapor de extracción del pre-evaporador

JC- jugo clarificado

- F- alimentación al pre-evaporador
- Fi- alimentación a cada vaso del cuádruple
- V- evaporación de los vasos
- V'- Vapor de alimentación a cada vaso
- C4- condensado del último vaso
- M- meladura

Para el central completo se aplico el mismo análisis que para el cuádruple efecto y partiendo de esta tabla problema se construyó la curva compuesta del sistema y la curva compuesta grande las que se pueden ver en el anexo 4 donde queda representado todo el sistema energético del central Guillermo Moncada. Como se puede apreciar, los intercambios de calor entre las corrientes del proceso no se producen de forma vertical, esto implica que no se está utilizando adecuadamente el potencial energético instalado, consecuencia fundamental de los altos consumos de vapor de escape del mismo.

En este sistema según los  $\Delta T_{\min}$  realizados existen puntos Pinch como son para  $3^{\circ}\text{C}$  un punto Pinch a la temperatura de  $31.5^{\circ}\text{C}$ , para  $\Delta T_{\min}=6^{\circ}\text{C}$  se encuentra un solo punto Pinch en el intervalo de  $33^{\circ}\text{C}$  y para  $\Delta T_{\min}=10^{\circ}\text{C}$  el intervalo de temperatura es de  $98^{\circ}\text{C}$  es donde se encuentra el punto Pinch.

El consumo mínimo de utilidad caliente del área es de 26812.36, 26812.36 y 41560.02 Kw para los  $\Delta T_{\min}$  de 3, 6, y  $10^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

Si estos valores lo comparamos con el consumo obtenido del balance energético realizado al esquema actual que es de 60843 Kw, notamos que existe un consumo de utilidad caliente superior al mínimo requerido. Esto está dado porque existe una violación de una de las reglas básicas de la tecnología Pinch que se refiere a la no transferencia de calor a través de Pinch, los altos consumos de vapor en la fábrica dados por la suciedad de los vasos de los evaporadores, las fallas de operación como el no trabajo con el volumen requerido, en los intercambiadores de calor no se logra el intercambio esperado, las pérdidas de calor por aislamiento, etc.

De los análisis termodinámicos realizados cuando se trabaja con  $\Delta T_{\min}=6^{\circ}\text{C}$  es donde mejor se observa la verticalidad de las curvas de composición y las de las curvas de composición grandes, también el punto Pinch es verdad que se encuentra a una temperatura muy baja para las obtenidas en otras empresas de este tipo en el país, además la literatura se refiere a valores alrededor de los  $97^{\circ}\text{C}$ , por lo que se deben analizar alternativas en los equipos consumidores de energía para elevar el punto Pinch

#### 4.8 Alternativa aplicada a la fábrica de azúcar Guillermo Moncada.

En la fábrica de azúcar se plantean cambios para disminuir los consumos de vapor del mismo así como elevar el punto Pinch en el central.

Para ello se plantea utilizar las siguientes modificaciones: dos calentadores de jugo alcalizado, la extracción del pre-evaporador destinarla completamente para cocer la meladura en los tachos y a la vez reducir el consumo de vapor de escape en el área, realizar extracción en el primer vaso del cuádruple efecto para llevar a cabo el calentamiento en el primer calentador.

Ahora solo se hizo a la  $\Delta T_{\min}=6^{\circ}\text{C}$  por ser está donde mejor se observan los resultados.

Se llevó a cabo la misma operación a través del Target II con la siguiente tabla problema, primeramente para el cuádruple efecto.

**Tabla 4.5** Tabla para el análisis Pinch en el cuádruple efecto con la aplicación de alternativas.

Corrientes	Caliente o fría	Flujo (Kg/s)	$C=(F*H)$ (Kw/°C)	$C=(F*Cp)$ (Kw/°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
F	Fría	46.59		194.59	101	103
Vp	Fría	5.48	12181.62	2336.45	101	102
F1	Caliente	41.11		172.1	103	102
V1	Fría	9.79	22052.41	4174.06	102	102
V1'	Caliente	5.39	12141.21	2298.08	102	102
F2	Caliente	31.32		130.77	102	95
V2	Fría	5.39	12283.49	2140.37	95	95
V2'	Caliente	5.39	12283.49	2140.37	95	95

F3	Caliente	25.93		108.47	95	84
V3	Fría	5.39	12466.42	1892.54	84	84
V3'	Caliente	5.39	12466.42	1892.54	84	84
F4	Caliente	20.54		85.87	84	64
V4	Fría	5.39	12784.86	1441.93	64	64
V4'	Caliente	5.39	12784.86	1441.93	64	48

De la curva compuesta del sistema y la curva compuesta grande se pueden observar en el anexo 5 que presentan una verticalidad adecuada para estos procesos y una definición clara de los equipos, presentando dos puntos Pinch a los intervalos de temperaturas de 104 y 100 °C incluyéndose las reglas de la tecnología en dicho intervalo.

Las utilidades mínimas calientes dadas para el valor de  $\Delta T_{\min}$  es de 28111.03 Kw lo que es menor que las necesidades actuales del sistema propuesto que es de 44136.8 Kw dando la posibilidad de mejorar aun mas este proceso.

Al central en su totalidad también se le aplicó el software target II con las variantes antes descritas, y sus valores se representan a continuación:

**Tabla 4.6 Tabla para el análisis Pinch con alternativas en la fábrica de azúcar Guillermo Moncada**

Corrientes	Caliente o fría	Flujo (Kg/s)	$C=(F*H)$ (Kw/°C)	$C=(F*Cp)$ (Kw/°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
JA	Fría	46.59		178.81	30	85
E1	Caliente	4.40	9887.54	1875.98	102	102
JA1	Fría	46.59		178.81	85	105

JC	Fría	46.59		178.81	95	101
F	Fría	46.59		194.59	101	103
Vp	Fría	5.48	12181.62	2336.45	101	102
F1	Caliente	41.11		172.1	103	102
V1	Fría	9.79	22052.41	4174.06	102	102
V1'	Caliente	5.39	12141.21	2298.08	102	102
F2	Caliente	31.32		130.77	102	95
V2	Fría	5.39	12283.49	2140.37	95	95
V2'	Caliente	5.39	12283.49	2140.37	95	95
F3	Caliente	25.93		108.47	95	84
V3	Fría	5.39	12466.42	1892.54	84	84
V3'	Caliente	5.39	12466.42	1892.54	84	84
F4	Caliente	20.54		85.87	84	64
V4	Fría	5.39	12784.86	1441.93	64	64
V4'	Caliente	5.39	12784.86	1441.93	64	48
F5	Fría	15.15		63.26	64	64
Vt	Caliente	6.99	16987.1	1869.97	64	64

En la fábrica de azúcar Guillermo Moncada después de haber propuesto las modificaciones mencionadas anteriormente se aprecia una mejoría con respecto a su

trabajo actual. Puede notarse, en las representaciones gráficas expuestas en el anexo 6, que en el intervalo de temperatura de 61 °C, existe un punto pinch. Por tanto en este momento no se pueden ajustar los vapores producidos a las diferentes corrientes del proceso pues todavía se encuentra bajo el punto pinch y será necesario aumentarlo aún más, lo cual se realizará en otro trabajo. Puede observarse además, que en las curvas compuestas se realiza un intercambio de calor vertical, cuestión esta que no ocurre en las curvas compuestas del esquema actual.

El consumo mínimo de utilidad caliente para este caso es de 42182.02 kw, para el vapor de escape a 2.35 ata. El resultado del balance térmico aplicado al esquema propuesto exige un consumo de calor igual a 54663.07 Kw lo que comparado con las utilidades mínimas equivalen a que estas sean menores y el consumo de energía en la fábrica se puede reducir más de lo propuesto mejorando las condiciones tecnológicas y realizando un mejor uso de los condensados y las extracciones.

#### **4.9 Minimización de los residuales en la fábrica de azúcar.**

Se tomará la utilización de las herramientas de bajo costo, las mismas están incluidas en los primeros puntos de la estrategia y se tratará con esto dar solución al caso de estudio.

Se ha definido la tarea objetivo que en nuestro caso puede plantearse como sigue:

*Disminuir el consumo de agua cruda a través del reciclo de los efluentes generados durante el proceso, reduciendo los residuales vertidos al medio ambiente.*

La próxima tarea es seleccionar el contaminante que se tomará como base para realizar el análisis y recopilar todos los datos para los balances.

La concentración de azúcar en las corrientes residuales constituye el elemento decisivo para considerar la recuperación de estas corrientes al proceso, por lo que se vierte al medio un gran volumen de agua de calidad, la cual se puede incorporar a la caldera, y se disminuiría el consumo de combustible que debe emplearse cuando se usa agua cruda fría, con la posterior consecuencia además de formar incrustaciones en la fluseria de la caldera y aumentar el consumo de combustible. Unido a ello hay otras consecuencias técnicas y económicas tales como: aumento de consumo de productos químicos para el tratamiento de las aguas en las calderas, aumento en las extracciones en la misma, deterioro de la caldera por acción incrustante y aumento de volumen de residuales para el ingenio

Para ello se realizaron los balances de masa y energía en el central, y de allí se seleccionó las fuentes que fueron consideradas y los equipos sumideros. De este análisis obtuvimos que se consideraron 8 flujos fuentes para las oportunidades de reciclaje, es decir que potencialmente podían ser reciclados y 2 equipos constituyeron sumideros, equipos o etapas del proceso que demandan la entrada de agua.

Debe recordarse que en el caso de los sumideros el intervalo de composición se debe a que es entre estos rangos de composición de la especie de interés, es decir composición de azúcar, al que puede operar el equipo es decir en un rango superior a este se violaría el flujo tecnológico del proceso.

En las tablas 4.7 y 4.8 puede verse en la sumatoria total que el proceso demanda  $4229,16 \text{ m}^3/\text{d}$  de agua y genera  $4353,84 \text{ m}^3/\text{d}$  de residuales azucosos, es decir que si se realiza el reciclaje de todas las fuentes, el consumo de agua se reduciría a  $0 \text{ m}^3/\text{d}$  y se verterían  $124,68 \text{ m}^3/\text{d}$  por lo que el proceso es lo suficientemente tentador para llevar a cabo el análisis de las posibilidades de reciclaje.

Con la selección de las fuentes y sumideros y con los datos que obtuvimos de éstos como resultados del análisis del proceso, se procedió a su representación en el diagrama fuente – sumidero.

En el mismo para suplir la necesidad de agua de un equipo se emplea la regla de la palanca la cual explica que se debe considerar primero para el reciclaje aquella fuente que tenga un menor brazo de palanca con respecto a un sumidero, en este diagrama fueron analizadas todas las posibilidades de reciclaje, observándose que al tener las fuentes un bajo % de composición de azúcar, estas podían ser segregadas y recicladas directamente, o se pudieran mezclar fuentes para suplir la demanda de un sumidero determinado.

Tabla 4.7 y 4.8 Flujos y composición de las fuentes y los sumideros del Central Guillermo Moncada.

Fuentes	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /d)	Temperatura (°C)	Composición (concentración de azúcar en ppm)
Pre-evaporador	504,72	111	0
Vaso1 evaporador	681,36	111	25
Vaso2 evaporador	676,08	102	45
Vaso3 evaporador	671,28	92	48
Vaso4 evaporador	666,72	79	55
Tachos	630,96	111	0
Calentador 1	472,32	92	58
Calentador 2	50,4	111	60
<b>Total</b>	<b>4353,84</b>		

Sumideros	Flujo de agua (m <sup>3</sup> /d)	Temperatura (°C)	Composición (concentración de azúcar en ppm)
Agua a caldera	2052,37	115	0 - 40

Otros consumos	2176,79	64	0 - 70
Total	4229,16		

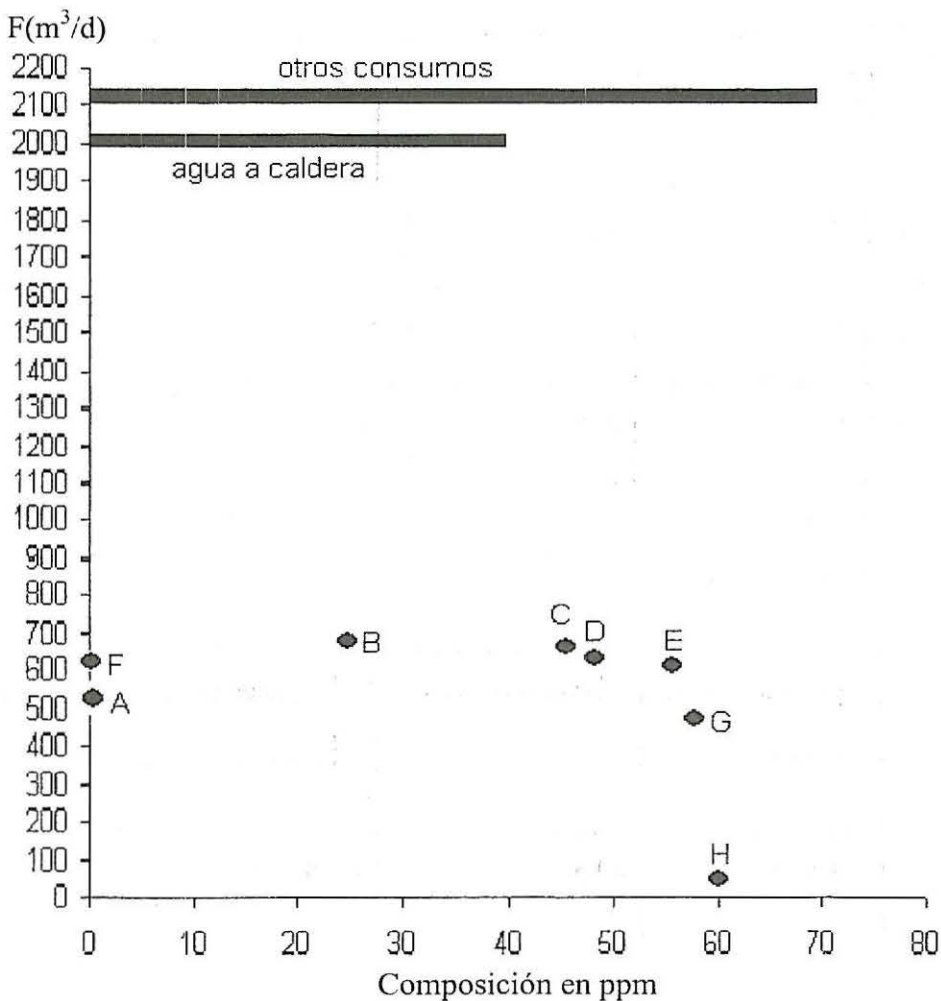
**Balance total de necesidades de agua y generación de residuales:**

**Demanda total de agua: 4229.16 m<sup>3</sup>/ día**

**Flujo total de residual generado: 4353.84 m<sup>3</sup>/ día**

#### 4.10 Resultados de la estrategia gráfica.

De la estrategia gráfica se obtuvo que las fuentes generadas por el pre-evaporador, vaso 1 del evaporador, vaso 2 del evaporador, vaso 3 del evaporador, vaso 4 del evaporador, tachos, y calentadores pueden ser recicladas directamente a los sumideros, siempre teniendo en cuenta las características de cada sumidero.



**Figura 4.2 Diagrama fuente sumidero para el reciclado de agua en Guillermo Moncada**

- A: Pre-evaporador
- B: Vaso 1 evaporador
- C: Vaso 2 evaporador
- D: Vaso 3 evaporador
- E: Vaso 4 evaporador
- F: Tachos
- G: Calentador 1
- H: Calentador 2

Una vez que se tiene estas soluciones iniciales a partir del diagrama fuente sumidero , pues se propone aplicar la estrategia matemática planteada para la minimización de residuales en la papelera, la cual ha sido descrita detalladamente anteriormente. Para la solución de la estrategia matemática se utilizó el programa LINGO<sup>TM</sup> para resolver las ecuaciones planteadas .

Al implementarse la estrategia la solución optimizada se hace una redistribución de las fuentes se logra recuperar a la caldera 681 m<sup>3</sup>/d y solo quedan para el vertido 104 m<sup>3</sup>/d.

#### **4.11 Integración en un sitio total**

Con el análisis material y energético antes descrito en la fábrica de azúcar y en la fábrica de papel, se procede a la integración en un sitio total.

El estudio se realiza a partir del planteamiento más sencillo para este tipo de problema, se analiza la factibilidad económica de la variante propuesta con un grupo de alternativas, como una forma de validar la metodología propuesta y aportar más elementos al proceso de la toma de decisiones.

En la realización de este estudio se utilizaron las ventajas de los métodos de optimización y computación y se siguieron los pasos siguientes:

- Planteamiento del problema

En este caso se planteó el problema y se definió su naturaleza, que si este caso es un problema de programación lineal mezclado con enteros recopilándose la información necesaria para su selección.

- Formulación del problema

El problema se formuló en una hoja de cálculo del EXCEL, programándose las variables continuas y enteras, restricciones de capacidad de miel, demanda de miel, demanda de electricidad y vapor, y la función objetivo.

La función objetivo.

La función objetivo es el indicador económico dinámico VAN.

- Solución del problema

Para la solución del mismo se utilizó la Macro Solver del EXCEL, obteniéndose la distribución óptima de energía, vapor y sustrato que hacen máximo el VAN.

A continuación se desarrolla cada uno de los pasos :

Función objetivo: máx. VAN

Restricciones (Variables continuas)

Siendo las siguientes: consumos extra de Miel, energía del SEN, vapor y bagazo.

Teniendo siempre en cuenta que debe cumplirse que la cantidad disponible debe ser mayor igual que la cantidad necesaria en cada una de las plantas.

Como restricciones de las (Variables discretas) tenemos

$$\text{La capacidad de la destilería } \sum_{i=1}^n Y_i \leq 1$$

$$\text{Energía producida } \sum_{j=1}^p P_j \leq 1$$

$$\text{Inversión según tecnología } \sum_{k=1}^q Q_k \leq 1$$

A continuación se muestra el rango de variación de cada variable:

**Tabla 4.10 Rango de variación de las variables de integración consideradas**

<b>Tasa de interés</b>	<b>0.12</b>	<b>0.15</b>	<b>0.18</b>
<b>Capacidad de la destilería (hl/d)</b>	<b>120</b>	<b>160</b>	<b>200</b>
<b>Cantidad de miel producida t/d</b>	<b>147.6</b>	<b>148.6</b>	<b>149.4</b>
<b>Bagazo sobrante t/d</b>	<b>91.71</b>	<b>99.1</b>	<b>106.5</b>
<b>Cantidad de caña a moler t/d</b>	<b>2560.8</b>	<b>2862.9</b>	<b>3164</b>
<b>Cantidad de azúcar producida. t/d</b>	<b>442.5</b>	<b>458.75</b>	<b>462.8</b>

<b>Producción de energía eléctrica KW-h/d</b>	<b>750000</b>	<b>100000</b>	<b>130000</b>
<b>Inversión de la destilería según tecnología</b>	<b>Nueva 1241596</b>	<b>-</b>	<b>Segunda mano 1000000</b>

Teniendo en cuenta todas las variantes que se puedan generar pues se analiza la variantes destilería de 120 hl y 160 hl con el objetivo de valorar otras escalas de producción y comparar los resultados. tomando fija la tasa de interés de 0.15, la capacidad de miel producida 148.6 t/d, bagazo sobrante 99.1 t/d, caña a moler 2868.9t/d, cantidad de azúcar producida 458.75 t/d la producción de energía eléctrica de 130000 KW-/d. y considerando una destilería nueva.

	<b>Combinado a integrar</b>	
<b>Indicadores</b>	<b>Destilería 120 hl/d</b>	<b>Destilería 160 hl/d</b>
<b>VAN</b>	<b>13.37 millones</b>	<b>15.05 millones</b>
<b>TIR</b>	<b>47 %</b>	<b>81 %</b>
<b>PRD</b>	<b>5.1</b>	<b>2.66</b>

De la siguiente tabla se llega a la conclusión que la variante más económicamente factible es la que considera que la capacidad de la destilería es 160 hl /d la cual garantizaría la demanda de materia prima de la fábrica de papel y tendría que garantizar un deposito para el almacenaje el cual lo utilizaría en caso de pérdidas en el proceso o imprevistos en la destilería.

## **Capítulo 5. Análisis del impacto en los estudios previos inversionistas de la incertidumbre en los balances de masa y energía de las fábricas de azúcar**

La incertidumbre, el riesgo y la aleatoriedad deben tomarse en cuenta en los análisis del impacto de los estudios previos inversionistas al estar presentes de forma muy vinculada en los balances de masa y energía que se llevan a efecto, tanto para el dimensionado de los equipos en el diseño, como para el análisis de las condiciones de procesos.

Estos conceptos se han aplicado en el impacto del riesgo del medio ambiente (*Poutler 1999*) en el análisis cuantitativo de la variabilidad e incertidumbre en la estimación de emisiones en procesos (*Zheng 2001*) y en la toma de decisiones financieras bajo condiciones de incertidumbre (*Hopewell 1997*), entre otros.

Esto hace que la incertidumbre, el riesgo y la aleatoriedad se tomen en cuenta en el análisis de procesos al estar presentes de forma muy vinculada en los balances de masa y energía que se llevan a efecto, tanto para el dimensionado de los equipos en el diseño, como para el análisis de las condiciones de procesos. Téngase presente, como se plantea por Lauchy, que en el mundo económico actual, nos movemos casi siempre en el campo de la incertidumbre, (*Lauchy y col., 2000*).

El problema que se presenta es la presencia de fallas y riesgos en el nuevo proceso inversionista por la no consideración de la incertidumbre en los balances de masa y energía de la industria azucarera.

La hipótesis planteada es que tiene un impacto económicamente significativo la incertidumbre en los resultados de los balances de masa y energía y en el proceso inversionista.

El objetivo es minimizar el riesgo en las inversiones mediante la gestión de la solución de la incertidumbre de los balances de masa y energía en los proyectos inversionistas de la industria azucarera

### **Análisis del efecto de la toma de las muestras en los balances de masa y energía.**

Se realiza un análisis preliminar de la influencia de la incertidumbre en el muestreo en la información necesaria para llevar a cabo los balances de masa y energía. Los mismos son utilizados en el estudio de los sistemas termoenergéticos azucareros. El estudio se llevó a cabo en el central Siboney de la provincia de Camaguey durante 15 días de la zafra 2001 – 2002.

Se compararon los resultados de mediciones de diferentes variables cuyas muestras se tomaron adecuadamente contra un valor arbitrario. Para esta comparación se realizaron pruebas de hipótesis, análisis de varianzas simples y análisis de varianzas de muestras múltiples utilizándose el paquete STATGRAPHIC.

Las variables analizadas fueron temperatura del agua de alimentación a calderas, presión del vapor directo, temperatura del vapor directo, temperatura del vapor directo atemperado, presión del vapor de calentamiento a calentadores, presión del vapor en el cuerpo y en la calandria de evaporadores y tachos.

Se demostró que existen diferencias significativas entre los valores medidos adecuadamente en un mismo día y el valor medido arbitrariamente, así como también en las mediciones realizadas durante los 15 días.

Se propone una metodología para realizar el muestreo, tomándose como criterio para el tamaño de la muestra el coeficiente de variación, como se recomienda en la literatura especializada.

### **5.1 Metodología**

- 1- Muestrear 5 veces cada 2 horas por 10 días como mínimo (utilizar el criterio del coeficiente de variación, si este no es satisfactorio, aumentar el número de mediciones)
- 2- Realizar el cálculo de los balances de masa y energía con los valores promedios tomados.
- 3- Analizar el comportamiento en ese tiempo.
- 4- Emitir conclusiones.

### **Aplicaciones del análisis de sensibilidad en el análisis de procesos**

En el análisis de procesos complejos se ha manejado el concepto de análisis de sensibilidad de las variables de entrada (decisión, diseño, de estado) con respecto a la salida o respuesta, para la optimización de los mismos.

En los finales de la década del 60, Rudd y Watson (*Rudd D., Watson, Ch., 1967*) abordaron el problema, con ejemplos desarrollados por Milton D. en el estudio sobre la sensibilidad del reformador de vapor metano. El objetivo es detectar numérica o empíricamente las variables de diseño dominantes y la estructura del flujo de información, eliminándose todos los detalles superfluos que aparecen en un problema de gran escala. Luego que el problema central se resuelve, se propone la refinación de la

solución, incluyendo otros detalles que se justifiquen. El estudio se verifica variando cada una de las variables implicadas (y no consideradas superfluas) individualmente, en un rango lógico permitido, para analizar las variaciones en la respuesta.

Por otro lado, Weapole, Myres y Myers , (*Weapole, Myres y Myers, 1999*) proponen la aplicación del diseño factorial  $2^K$  sin réplicas con el análisis de las respuestas utilizando las curvas de diagnóstico de probabilidad normal, para detectar variables con comportamiento significativo sobre una respuesta dada.

En el análisis económico se utilizan estimaciones del futuro para ayudar a tomar decisiones. Estas estimaciones pueden ser incorrectas y en consecuencia se presentan, en algún grado los errores en los análisis económicos. Existen formas de estimar estos errores. El efecto de la variación en el estimado utilizado, en los análisis económicos, pueden determinarse realizando los análisis de sensibilidad, estos constituyen estudios para ver de qué manera se alterará la decisión económica si varían ciertos factores. Entre los indicadores más recomendados para la realización de los mismos se encuentran el VAN, la TIR y el PRD.

Blank y Tarquin (*Blank, L., Tarquin, A., 1993*) brindan un procedimiento, que en esencia coincide con lo planteado posteriormente por Mayo (*Mayo, O., 1999*) quien lo aborda más específico, relacionado con los problemas de programación lineal. Esto es:

- Determinar qué factor(es) varía(n) más fácilmente del valor esperado.
- Seleccionar el incremento o intervalo probable de variación para cada factor.
- Seleccionar un método de evaluación, que puede ser el VAN, la TIR o el PRD, que se utilizará para evaluar la sensibilidad de cada factor
- Calcular y si se desea hacer una gráfica del método seleccionado de evaluación.

Los resultados mostrarán los factores que deben estimarse cuidadosamente en el Proyecto.

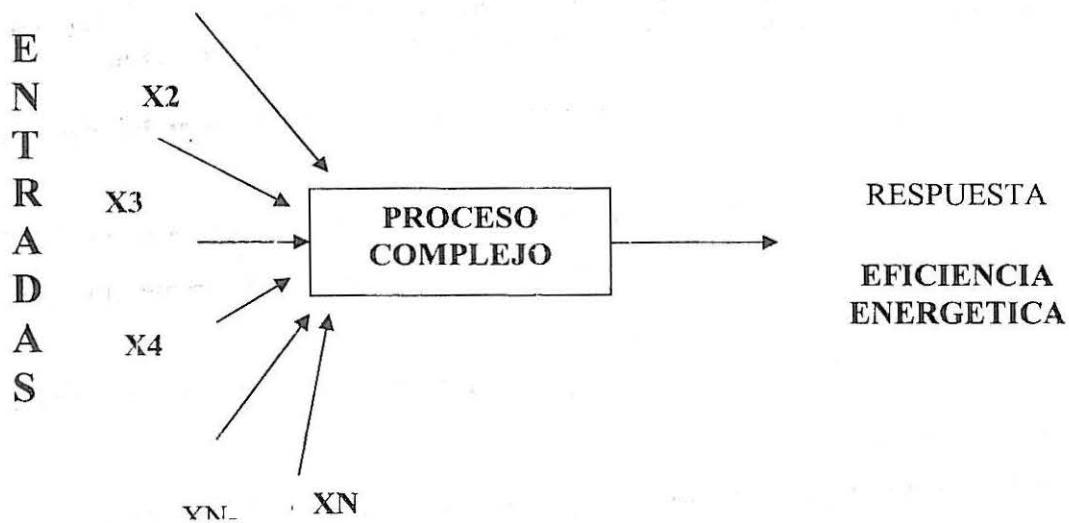
Generalmente en los análisis de sensibilidad se utilizan estimaciones de los factores pertinentes: una estimación pesimista, una razonable y una optimista, lo cual permite estudiar la sensibilidad de la decisión para cada factor, involucrando una ponderación subjetiva de los factores sensibilizados.

En este trabajo se recomienda llevar a cabo el procedimiento en dos etapas: **primero**, un primer tamizado que consiste en llevar a cabo un análisis de sensibilidad, cambiando un total de 18 variables implicadas en el balance termoenergético, aplicando la simulación del sistema con la utilización de un simulador adecuado, (en este caso se utilizó el

TERMOAZÚCAR), para detectar las variables más influyentes en la respuesta eficiencia termoenergética (dada por un conjunto de indicadores que demuestran si el comportamiento del sistema es adecuado). Este se cambiando cada variable y reportando el por ciento de influencia en la respuesta. **Segundo:** de las variables que se reportan significativas, aplicar un diseño  $2^k$  sin réplicas, cómo se recomienda por Weapole, Myres y Myres, para depurar aún más las variables con las cuales se llevará a efecto el estudio de la influencia de la incertidumbre de las variables medidas en los balances de masa y energía.

### 5.2 Análisis de sensibilidad variable a variable.

Esquemáticamente se representa como sigue



### 5.3 Análisis de sensibilidad utilizando diseños $2^k$ sin replica

1.- .Calcular los efectos como

$$EFECTO = \frac{CONTRASTE}{2^{k-1}}$$

$$CONTRASTE = SRNA - SRNB$$

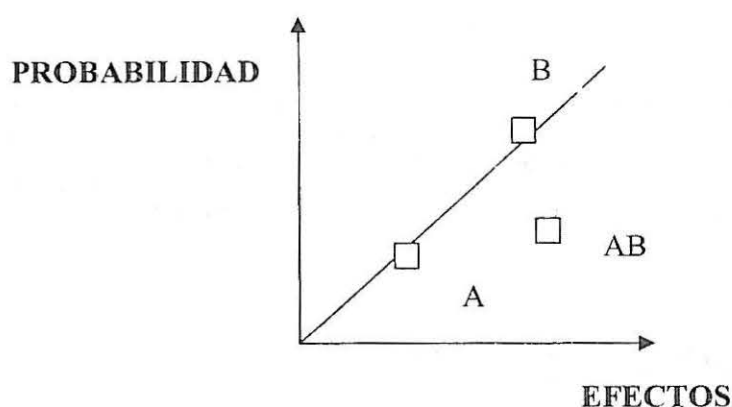
PARA  $N = 1$  (sin réplicas)

Donde:

SRNS = Suma Respuesta Nivel Alto

SRNB = Suma Respuestas Nivel Bajo

## 2.- Construir una gráfica de probabilidad normal de todos los efectos



## 3.- Considerar como no significativos los efectos que caen fuera de la diagonal

## 4.- Realizar un Análisis de Varianza, para verificar el comportamiento

### 5.4 Determinación de la Incertidumbre en las variables medidas en los centrales azucareros

Existen dos formas de estimar la incertidumbre de las mediciones: utilizando lo establecido por las normas ISO – GUM (General Uncertainty Measurement) y utilizando el método de simulación de Monte Carlo

En el primero se debe hacer lo recomendado por Mc Croan, (*Mc Croan, K., 2000*)

- Definir el objeto a medir  $Y$ .
- Determinar el **modelo matemático** que relacione los datos de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (estimados de entrada) con la salida  $Y$  (estimado de la salida).
- **Incertidumbre estándar.** Es la incertidumbre expresada como un estimado de la desviación estándar (estimación de tipo A, que consideran los métodos estadísticos) más la estándar según la incertidumbre de tipo B que considera los aspectos de certificados de calibración, experiencia, otros cálculos.
- **Propagación de la incertidumbre;** sigue la ley de propagación de la incertidumbre, definida en Kechner, Mc Croan.
- Se denota por  $U(x_i)$  la incertidumbre estándar del estimado de entrada.
- La incertidumbre estándar del estimado de la salida, se determina por la propagación de la incertidumbre y se llama **incertidumbre estándar combinada**, se denota por  $U_c(Y)$ .

Se utiliza la ley simple del producto y la división, si las variables no están correlacionadas:

$$\frac{U_z}{z} = \sqrt{\left(\frac{U_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{U_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{U_q}{q}\right)^2 + \left(\frac{U_w}{w}\right)^2}$$

donde:  $z = x$  multiplicada / dividida por  $q$  o multiplicada / dividida por  $w$ , y  $x, y, q, w$  son variables que no se correlacionan entre sí.

En el segundo método, se utiliza información histórica de cada variable, realizándose los siguientes pasos:

- Caracterizar cada variable aleatoria, según la ley de probabilidad. Se verifican pruebas de la concordancia (Chi cuadrado o Kolmogorov Smirnov)
- Generar las variables aleatorias, según esas leyes (nuevamente realizar la prueba de la concordancia)
- Realizar la simulación para propagar la incertidumbre sobre las respuestas seleccionadas en el estimado de medición.

### 5.5 Aplicación del diseño robusto de parámetros de Taguchi en el proceso inversionista

A principios de la década de los 80, el ingeniero japonés Genichi Taguchi introdujo un método en su país para utilizar el diseño de experimentos en el desarrollo de productos y procesos con las siguientes propiedades:

1. Insensible (robusto) a las condiciones del medio
2. Insensible (robusto) a los factores que dificultan el control.
3. Proporciona variación mínima en su funcionamiento.

En este sentido se otorga mucha importancia a los métodos estadísticos en elevar las características del producto o del proceso y se logra el mejoramiento de la calidad de ambos en la etapa de investigación y/o de diseño. (Walpole, 1999)

Esta filosofía de trabajo y los métodos que la acompañan se denominan **“diseño robusto de parámetros de Taguchi”**. El término **diseño** en este contexto se refiere al diseño del parámetro o sistema y **parámetro** a los factores o variables del sistema.

Un producto o proceso cuyo funcionamiento es consistente significa que al estar sometido a condiciones cambiantes del medio, no se afecta sensiblemente la calidad de su respuesta. En tal caso se llamarán **“producto robusto”** o **“proceso robusto”**

Para lograr estos diseños Taguchi resalta la aplicación de dos tipos de variables de diseño en un estudio:

- **Factores de control:** son variables que se pueden controlar tanto en el experimento como en el proceso.
- **Factores de ruido:** son variables que se pueden controlar o no en el experimento, pero que no se pueden controlar en el proceso (o no se controlan bien en el proceso).

El enfoque de Taguchi y el de muchos estadísticos en E.U. es el uso de estos dos tipos de variables en el mismo experimento como efectos fijos, y los diseños ortogonales son de gran aplicación para estos fines.

El objetivo del diseño robusto de parámetros es elegir los niveles de las variables de control (es decir, el diseño del proceso) que son más robustas (insensibles) a cambios en las variables de ruido.

El experimento que se diseña para incluir ambos tipos de variables se llama **arreglo de producto** y no es más que el producto o cruce del diseño ortogonal de cada tipo de variable (de control y de ruido). El propósito del factor de ruido es crear la clase de variabilidad en la respuesta seleccionada en el proceso bajo diseño que se podría esperar en el funcionamiento diario del mismo.

El análisis que recomienda Taguchi en procesos de fabricación, es la formación de estadística de resumen en cada combinación del arreglo de control, llamándola **“razón señal ruido”** (SN). Algunas de las razones típicas SN se muestran a continuación en la siguiente tabla:

**Tabla 5.1 Razones típicas SN**

OBJETIVO	RAZON SN
Maximizar la respuesta	$SNL = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right)$
Lograr el objetivo	$SNT = 10 \log \left( \frac{\hat{y}^2}{S^2} \right)$
Minimizar la respuesta	$SNS = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right)$

En este trabajo se aplica lo recomendado por Taguchi pero al diseño de la mejor variante que quede optimizada en el proceso inversionista de la industria azucarera,

tomándose como variables de control, la capacidad de la planta que constituya la base de la diversificación, en este caso las destilerías asociadas a los centrales azucareros, el índice de consumo de miel o la producción de energía eléctrica y el costo de inversión según la tecnología. Las variables de ruido serán las disponibilidades de las materias primas para que trabajen esas fábricas en forma armoniosa en el proceso de diversificación.

Metodología propuesta para mejorar los resultados del proceso inversionista con la consideración de la incertidumbre:

Realizar el análisis de sensibilidad para escoger las variables que más afectan en el balance de masa y energía

1. Estimar la incertidumbre de las variables de respuesta que serán materias primas en el resto de las plantas
2. Preparar la información en los softwares para la selección de alternativas
3. Definir las variables de control y de ruido, escogiendo para estas los límites estimados en la incertidumbre
4. Resolver para diferentes variantes y determinar los niveles de las variables de control que son más robustos a los cambios externos

### **5.6 Aplicación de la metodología en el Complejo "Perucho Figueredo, alcohol, centro porcino y torula.**

#### **Paso 1. Realizar el análisis de sensibilidad para escoger las variables que más afectan en el balance de masa y energía**

Se realizó el estudio termoenergético de la empresa mielera bajo las condiciones actuales, utilizándose el software Termoazúcar. Esto se llevó a cabo para determinar los valores de las corrientes principales de salida y los consumos de vapor y electricidad del central. Esto demostró que el excedente de bagazo del central es pobre, así como la cantidad de miel final, la que como es de esperarse está muy influenciada por la cantidad de caña que se disponga.

Con posterioridad se realizó el estudio por el mismo simulador para las condiciones propuesta en las valoraciones de integración material y energética para la propuesta realizada de inversión, esto es con la utilización del jugo de los filtros y el secundario, así como la miel B y sistema de dos masas cocidas para favorecer los resultados del VAN en la inversión, al consumirse menos miel final y disminuir las cantidades a comprar.

En la mejor propuesta, utilizando el termoazúcar como medio de experimentación se planificó el experimento  $2^k$  sin réplicas para valorar de las siguientes variables e interacciones cuales eran las más significativas.

Las variables seleccionadas, según las características de la instrumentación, y los valores históricos que se acopiaron, así como la arquitectura del software Termoazúcar, fueron:

- Presión del vapor directo
- Temperatura del vapor directo
- Presión del vapor de escape
- Temperatura del agua de alimentar a las calderas
- Flujo de caña

Estas variables fueron seleccionadas al utilizar los resultados del análisis de sensibilidad variable a variable, en 12 de los 14 antiguos centrales de la provincia de Camagüey, para los que se demostró que esas variables con más frecuencia resultaron ser las más sensibles.

Los niveles seleccionados para este caso se escogieron según la experiencia de tecnólogos y los resultados del error asociado a las muestras. El coeficiente de variación se seleccionó inferior a un 15 % para aceptar adecuada la muestra.

Luego de prepararse el experimento  $2^5$ , se ejecutaron las 32 corridas experimentales en el termoazúcar tomándose como variables de salida o respuesta el bagazo sobrante, la miel final y el azúcar. Se observa que el bagazo sobrante es el único que cambia con esas variables

Utilizando el software estadístico SPSS se obtuvo la curva de probabilidad normal, así como del análisis de varianza obteniéndose los mismos resultados. Se puede observar también que las interacciones de orden 2 de la caña con el resto de las variables son las significativas

De la tabla 5.1 se observa que las interacciones de orden 2 de todos los factores con X5 que es la caña son significativos.

En la figura 5.1 aparece la curva de diagnóstico de probabilidad normal, donde se observa el comportamiento significativo de los efectos, lo que coincide con la tabla 2, pues se puede apreciar que los factores mencionados son los que caen sobre la línea diagonal.

De esta forma se concluye que las variables analizadas son sensibles a los cambios en el comportamiento termoenergético y que por lo tanto se deben de seleccionar para el análisis del comportamiento del proyecto de inversión.

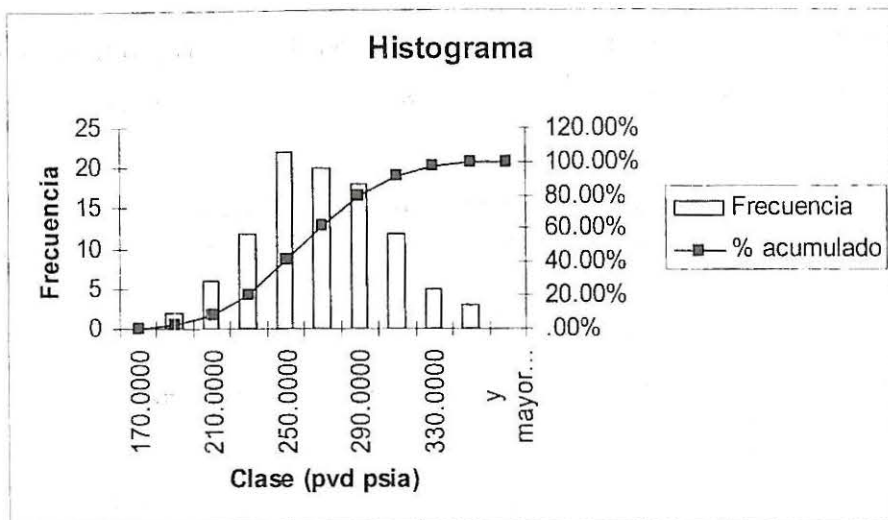
**Tabla 5.1 Resultados del ANOVA por el SPSS donde se corrobora que las variables analizadas son significativas así como las interacciones de orden 2 con la caña (x5)**

Modelo Corregido	Suma de Cuadrados	df	Mínimo Cuadrado	F	Sig.
Intercept	609739484	1		742.945	.000
X1	53068177.5	1	53068177.53	48.691	.000
X2	22009953.8	1	22009953.78	20.194	.000
X3	96353818.8	1	96353818.78	90.241	.000
X4	181732346.3	1	181732346.3	166.742	.000
X5	574579575.3	1	574579575.3	527.194	.000
X1 * X2	3860.781	1	3860.781	.038	.853
X1 * X3	566846.281	1	566846.281	.520	.481
X1 * X4	4226051.281	1	4226051.281	3.877	.067
X1 * X5	18487760.3	1	18487760.28	16.963	.001
X2 * X3	675.281	1	675.281	.001	.980
X2 * X4	1802625.781	1	1802625.781	1.654	2.17
X2 * X5	8186039.531	1	8186039.531	7.511	.015
X3 * X4	2595211.531	1	2595211.531	2.381	.142
X3 * X5	38973413.3	1	38973413.28	35.759	.000
X4 * X5	80915100.8	1	80915100.78	74.241	.000
Error	17438488.8	16	1089934.297		
Total	1912714409	32			
Corrected Total	1102974946	31			

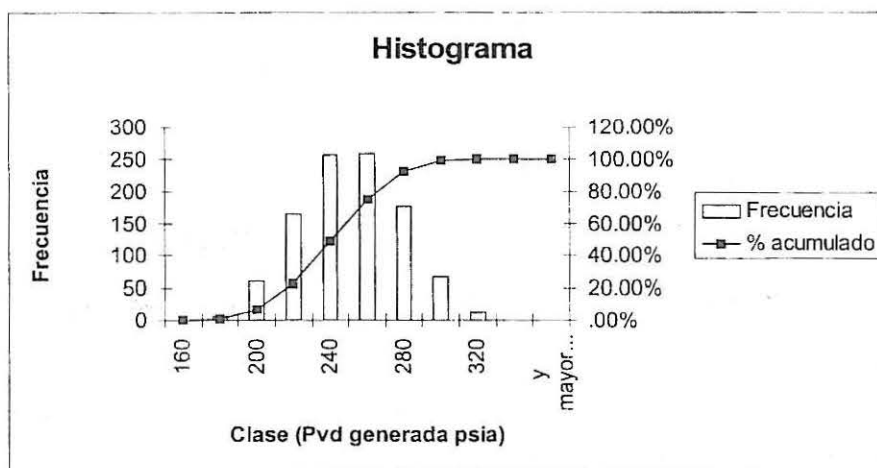
**Paso 2. Estimar la incertidumbre de las variables de respuesta que serán materias primas en el resto de las plantas.**

Utilizando la técnica de Monte Carlo se procedió a generar las muestras de las variables significativas, resaltándose que previamente habían sido caracterizadas a partir de información histórica de ellas. Las pruebas estadísticas correspondientes demostraron el comportamiento normal de ellas. Los histogramas aparecen en la hoja de cálculo desarrollada para este caso.

Se realizaron las 100 corridas experimentales sobre el software Termoazúcar para determinar las salidas: miel, azúcar y bagazo sobrante. También se determinó el valor de la incertidumbre de la muestra de 100 valores de caña. Las figuras 5.1 y 5.2 muestran un ejemplo de los histogramas de frecuencia de una de las variables.



**Figura 5.1.- Histogramas de frecuencia absoluta y acumulada de la variable medida presión del vapor directo.**



**Figura 5.2.- Histogramas de frecuencia absoluta y acumulada de la variable generada presión del vapor directo**

Los valores del juego de los filtros, juego secundario y miel B se estimaron a partir de los índices de relaciones tecnológicas, al igual que sus límites inferior y superior, a partir de las variables caña, miel final y azúcar

Los valores para estas variables son:

Tabla 5.2 Resultados de la incertidumbre

Resultados de la incertidumbre			
t/h	límite inferior	media	límite superior
caña	3581.6	3750.8	3920
miel	487.7	514.4	541.4
azúcar	192.56	202.9	213.24
bagazo	127.9	161.5	195.1

**Paso 3. Preparar la información en los softwares para la selección de alternativas.**

En este caso se utilizó el software elaborado por Oquendo (*Oquendo, H., 2002*), sobre el cual es posible plantear una gran variedad de alternativas y seleccionar luego de la optimización aquella que maximice más el VAN que es el criterio que se escoge.

**Paso 4. Definir las variables de control y de ruido, escogiendo para estas últimas los límites estimados en la incertidumbre.**

En el caso de la empresa mielera Perucho Fiqueredo, se seleccionaron como variables de control:

- ✓ La capacidad de la destilería
- ✓ El índice de consumo miel
- ✓ El costo de inversión en función de la tecnología (nueva o de segunda mano)

Las variables de ruido seleccionadas fueron:

- ✓ Cantidad de caña
- ✓ Cantidad de miel producida (B o C según la alternativa sin integración másico y energética o con ella)
- ✓ Cantidad de bagazo sobrante
- ✓ Cantidad de azúcar producida

**Paso 5. Resolver para diferentes variantes y determinar los niveles de las variables de control que son más robustos a los cambios externos.**

Las variantes analizadas, están en la siguiente tabla, dejándose fijas la destilería y las plantas de biogás y CO<sub>2</sub>, por considerarse necesarias para el tratamiento de los residuales. En el caso de la torula, un objetivo de este proyecto es la reanimación de la misma, por tanto fue considerada en todas las alternativas, no así la de saccharomyces.

**Tabla 5.3 Posibilidades valoradas para el caso de Perucho**

Posibilidades	Entera	Planta
1	0.00	Etanol-TS-SS
2	0.00	Etanol-TS-SC
3	0.00	Etanol-TC-SS
4	0.00	Etanol-TC-SC
5	0.00	Etanol-TS
6	1.00	Etanol.TC

Se procedió al análisis de las variantes con las capacidades valoradas para la destilería sin la consideración material y energética y en todos los casos el VAN daba negativo, por los altos volúmenes de miel que se requieren comprar.

Al tomar en cuenta la integración material y energética, los resultados fueron satisfactorios, pues en la mayoría de las alternativas el VAN, la TIR y el PRD fueron muy halagüeños, lo que puede verse en las siguientes tablas.

La siguiente tabla muestra una parte del diseño cruzado de Taguchi

**Tabla 5. 4 Primera corrida del diseño de Taguchi con las variables de ruido**

Arreglo interno (L4)				Arreglo externo 2 (4-1)				
# corrida	diseño variables de control			# corrida	diseño variables de ruido			
	X1	X2	X3		X4	X5	X6	X7
1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
				2	1	1	-1	-1
				3	1	-1	1	-1
				4	1	-1	-1	1
				5	-1	1	1	-1
				6	-1	1	-1	1
				7	-1	-1	1	1
				8	1	1	1	1

**Tabla 5.5 diseño interno L4 de Taguchi. Tres variables de control, 2 niveles y 4 corridas, (fracción 1/2)**

DISEÑO INTERNO				
X1	X2	X3	SNL	Ym
-1	-1	-1	124,35	4669045,47
1	1	-1	133,73	13748651,2
1	-1	1	131,41	10523153,7
-1	1	1	131,2	10265717,8

**Tabla 5.6 Resultados de las alternativas al aplicar Taguchi**

VAN	TIR	PRD
-101187359	-	-
3076714.3	22.00%	4
-4510925.3	-	-
3001215.2	22.00%	4.01
<b>4106806.2</b>	<b>26.00%</b>	<b>3.91</b>
4228913.5	21.32	3.98

**Tabla 5.7 Resultados comparativos entre los cálculos con incertidumbre y sin ellos**

	VARIANTE CON INCERTIDUMBRE	VARIANTE SIN INCERTIDUMBRE CALCULADA POR EL CAP
TECNOLOGÍA	NUEVA	SEGUNDA MANO
VAN	\$4228913.5	\$18456256.05
TIR	21.32 %	63 %
PRD	3.98	2

## Bibliografía

1. Ahmad, S., Hui C., Heat recovery between areas of integrity. *Computer Chemical Engineering*, 12, 809, 1991.
2. Akahnazarova, S., Kafarov, V., Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. MIR, Moscow, 1982. 240-293
3. April G., Bharoocha J., Sheng J., 1982, Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification. *Tappi Journal*, February Vol. 65, No. 2
4. April, G.C., Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification. *Tappi Journal*, February, Vol. 65, No. 2, 1982.
5. Area M.C., Aguilar S., Pulpado hidroalcohólico de alto rendimiento de bagazo de caña de azúcar. Programa de investigación de celulosa y papel; fceqyn, universidad nacional de Misiones, Argentina. 2002
6. ASTM D 4274, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials – Determination of Hydroxyl numbers of Polyols*.
7. Aziz S & Goyal GC (1993) Kinetics of delignification from mechanistic and process control point of view in solvent pulping processes. 1993 Pulping Conference Proc., Atlanta, GA, 3: 917-920.
8. Aziz, S. & Medonough, T. : “ Solvent Pulping-Promise and programs. *Tappi Journal*, February, 1988.
9. Barreiro, M.F., *Formação e Estrutura dos Poliuretanos Segmentados*, Tese de Doutorado, FEUP, Porto, Portugal, 2000.
10. Beigelman AV, Burov AV, Maltsev SM & Soldatenkova TS (1991) LTITsBP, assignee. Method of producing pulp. USSR patent 1.677.121. (ABIPST 63:6467(U)).
11. Berbard, S; Sorin, M. “Water minimization in the washing area”. *Tappi Journal*. Vol. 83, No 9, pp. 1-12. September, 2000.
12. Berstrom, J: Difference between shetmaking on the paper machina and in the laboratory. EUCEPA Symposium on Pulp and Paper Characterization, 1971.
13. Boreriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J.A., Dam, J.E.G., “Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy”, *Industrial Crops and Products (in press)*.
14. Casey, J.,” Pulp and paper chemistry and chemical technology”, Editorial Pueblo y Educación, pp 325 ,1960 .

15. Cateto, C., Barreiro, M.F., Rodrigues A., "Study of the formation of lignin-based polyurethanes," *XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, P287, Coimbra, Portugal, 2004 – Apresentação em poster.
16. Chiang VL, Moffitt GE, Puumala RJ & Sako T (1997) Linear regression modelling and response surface analysis of sulfur dioxide organosolv pulping. *Solvent Pulping - Promises & Problems*, Appleton, WI, p 68-92.
17. Collins, J.W., Dallons, V. J., "Aspects of water reuse in the pulp and paper industry" *Aiche Symposium Series Water*, No. 190, Vol. 75, 1988.
18. Cripps H., "Process integration in the pulp and paper industry". *Tappi Journal*. Vol. 81, No 10. February, 2000.
19. Cruz, B., D. , "Integración del proceso de producción de la papelera Damují para reducir la contaminación ambiental". Trabajo de Diploma. UCLV, 2001.
20. Curvelo AAS & Pereira R (1995) Kinetics of ethanol-water delignification of sugar cane bagasse. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc.*, Helsinki, Finland, 2: 473-478.
21. Dahlmann G & Schroeter MC (1990) The Organocell process - pulping with the environment in mind. *Tappi J* 73(4): 237-240
22. Delgado González, A. "Estrategia para el cálculo de los balances de materiales en la industria del papel". Trabajo de Diploma. Santa Clara, UCLV, 1990.
23. Dunn, R; Bush, G. E. "Using process integration technology for cleaner production". *Journal of cleaner production*. Vol. 8, pp 1-23, 2000
24. El-Halwagi, M. M; Sheley, M. "Mass integration for the optimal design of optimal recovery and allocation of infinite pollutants", 2000.
25. El-Halwagi, M. M; Spriggs, H. D. "Solve design puzzles with mass integration". *Chemical Engineering Progress*. pp. 25-42 August, 1998.
26. El-Sakhawy M, Fahmy Y, Ibrahim AA & Lonnberg B (1995a) Organosolv pulping, (1) alcohol pulping of bagasse. *Cellul Chem Technol* 29: 615-629.
27. El-Sakhawy M, Lonnberg B, Ibrahim AA & Fahmy Y (1995b) Organosolv pulping, (2), ethanol pulping of cotton stalks. *Cellul Chem Technol* 29: 315-329.
28. El-Sakhawy M, Lonnberg B, Ibrahim AA & Fahmy Y (1996) Organosolv pulping, (4), kinetics of alkaline ethanol pulping of wheat straw. *Cellul Chem Technol* 30: 281-296.
29. Etvuguin, D.V., Andreolety, J.P., Gandini, A., "Polyurethanes based on oxygen-organosolv lignin", *Eur. Polym. J.*, 34 (8), 1163-1169 (1998).

30. Fabelo Falcón, José A "Estudio de la etapa de fermentación de alcohol". Tesis para optar por el grado de master.1996.
31. Fernández, J., "Cierre total de los circuitos en una fábrica de papel no integrada, una posibilidad económica o una utopía técnica". Presentado en la XIV Jornada Técnica Papelera, Valladolid, España, 1982.
32. Foster, B. B. : "Linear Programing : a method of determining least cost blends or mixes in papermaking" . TAPPI, 52 (1969)9, 1558-1560.
33. Funkquist J., 1993, On modeling and identification of a continuous pulp digester. Report TRITA-REG-9301. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
34. Funkquist J., 1994, A Dynamic Model of the Continuous Digester. A Simulation Study. Department of Signals, Sensors & Systems (S3) Automatic Control. Royal Institute of Technology. Stockholm 1994
35. Gandini, A., "Les Lignines et leur utilisation dans les matériaux macromoléculaires", Polymères Naturelles, *Livre du GFP* (2000).
36. Gandini, A., Belgacem, N.M., "Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components", *Polymer International*, 47, 268-276 (1998).
37. García, A.; M. Benito; I. Pérez; E. Fernández: "Diseño Enrejado Simplex: su aplicación en las formulaciones de pastas papeleras ternarias". *Centro Azúcar*, 13, (3) : 89-96, 1986.
38. Garfía, H. Vázquez, R., Parámetros que intervienen en la fabricación de cartón corrugado. Tesis Profesional. Universidad de Guadalajara, México. 1991.
39. Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M. "A Global Approach to Integrating Enviromental, Energy, Economic, and Technological Objectives" American Chemical Society. Spring Meeting Session, 2000.
40. Garrison, G. W; Spriggs, H. D. "Optimal separation and allocation of hydrogen using species interception networks". Spring meeting session 126. AICHE, 1997.
41. Geplacea. "Manual de los derivados de la caña de azúcar".1988
42. Glasser, W.G. and Sarkanen, S., Ed. Lignin Properties and Materials, ACS Symposium Series 397, ACS, 1989.
43. Glasser, W.G., Davé, V., Frazier, E., "Molecular weight distributions of (semi-) commercial lignin derivatives", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 13 (4), 545-559 (1993).

44. Gohrmann, B.; Missner; V. Stibitz; H. J. Niclas : "Optimierung einer technischer Formalsynthese mit Methoden der statischen Versuchsplanung" Chem, Techn, 41(3): 124-126, 1989
45. Gomide, J. L. : " Antraquina-Um eficiente aditivo para pulpacao alcalina de madeira- Revista "O Papel", outubro de 1980.
46. González S., E.; Aplicación del análisis de procesos considerando la incertidumbre en la industria de pulpa y papel. ISBN N<sup>o</sup> 950-9898-04-X, CYTED, 2003.
47. González Suárez, E., Modelación y optimización de un proceso tecnológico para la producción de cartoncillo para ondular. Tesis de disertación en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. UCLV., Santa Clara, Villa Clara, Cuba, 1982.
48. González, E. "Modelling and optimization of the production of paper board ". CHISA 84, Praga, Sept, 1984.
49. Gosselink, R.J.A., Abcherli, A., Semke, H., Malherbe, R., Kauper, P., Nadif, A., van Dam, J.E.G, "Analytical protocols for characterization of sulphur-free lignin", *Industrial Crops and Products*, **19**, 271-281 (2004).
50. Gottlieb K, Preuss AW, Meckel J & Berg A (1992) Acetocell pulping of spruce and chlorine-free bleaching. 1992 Solvent Pulping Symposium Notes, Boston, MA, p 35-39.
51. Goyal GC & Lora JH (1991) Kinetics of delignification and lignin characteristics in autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods. 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc., Melbourne, Australia, 1: 205-212.
52. Green, J.& Sanyer, N. : "Alkaline pulping in aqueous alcohol and amines". Tappi.1982.
53. Gustafson R., Sleicher A., McKean W., 1983, Theoretical model of the kraft pulping process. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev* 1983, 22, 87-96
54. Gustafson R.R., C.A. Snelcher, W.T Mckean And B.A. Finlayson 1983. Theoretical Model of the Kraft Pulping Process. *Ind. Eng. Process Design & Development*, 22, 87-96.
55. Hamad, A; Varma, V. "Mass integration analysis: a technique for reducing methanol and effluent discharge in pulp mills". Tappi journal. Vol. 81, No 10.October,1998.

56. Hatakeyama, T., Izuta, Y., Hirose, S., Hatakeyama, H., "Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives", *Polymer*, **43**, 1177-1182 (2002).
57. Heln, Arthur G. "Saving energy costs with your condensing turbine generator", *TAPPI Journal*, July 1999.
58. Hirsbleifer, J., Riley, J. G., "The Analytics of Uncertainty and Information", Cambridge University Press, 1994.
59. Histed, J.A; Nelson, G.G, "Water reuse and recycle in pulp and paper industry". *Pulp and Paper Canada*. Vol. 80, No. 3, pp 74-80, 1990.
60. Hu, Ed., *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
61. Hugott, E. *Manual para ingenieros azucareros*. Edición Revolucionaria, 1967.
62. Hui C., Ahmad S., Total site heat integration using the utility system. *Computer Chemical Engineering*, 18, 729, 1994.
63. Isbiter, A.I, Rae, R.G., Revee, "The closed cycle concept paper mill at Great Lakes and advanced status report" *Pulp and Paper Canada*. Vol. 80, No. 6, pp 174-180, June 1989.
64. Jaber, D., Cut costs whit condensate return. *Tappi Journal*, Vol 84 N 2 p-24 February 2001. (a)
65. Keenan, HJ y colaboradores. *Steam tables. Thermodynamic properties of water including vapor, liquid and solid phases*
66. Kendall, P., Lora, J, "The alcell process. Aproved alternative to kraft pulping", *Tappi Journal*, vol. 74, nº 3, pp.113-117, (1991).
67. Kerchner, P. *Environmental Data Laboratory / Profesor Kerchner*. (s.l: s.n, s.a- s.p)
68. Kern, Donald Q. "Procesos de transferencia de calor". Edición revolucionaria 1986
69. King, C. J.; Gantz, D.W. and Barnes F.J. *Systematic evolutionary process synthesis*. *Ind. Eng. and Chem*. Vol. N°2, 1998.
70. Kleinert TN (1971) *Organosolv pulping and recovery process*. US patent 3.585.104.
71. Kleinert, T. N. : "Organosolv pulping and recovery process. U.S. Pat. 3.585. 104. 1972.
72. Kleinert, T. N.: "Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi*. 1974.

73. Koufos D., Retsina T.,: Practical energy and water management through pinch analysis for the pulp and paper industry. *Water Science & Technology* Vol 43 No 2 pp 327-332, 2001
74. Kramer, J. D.; Woodbridg, reed and associates & Natron-Simons consultoria e projetos Ltda., Alcohol pulping. Strategy for Brasil?. Apresentado no XXI Congresso Annual da ABPC. Sao Paulo. Brasil. Novembro, 1988.
75. Kulkarni HG, Sirmokadam NN, Shenvi AK, Hegde GM, Padwalkar SN & Guha SRD (1994) Organosolv pulping of *Agave sisalana*. *IPPTA* 6(1): 15-18
76. Kurple, K.R., "Lignin Based Polyols", U.S. Patent N° 6025452 (2000).
77. Labidi. J.; Mutjé.P."Integración de procesos en fabricas de papel". *Revista El Papel* Junio/Julio ,2001
78. Laflamme, J. N. : "Simplex Lattice Design : use in Evaluation of a three-Component wood System" . *Pulp and Paper of Canadá*, Vol. 11, 1969, 73-76 .
79. Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A., Cooper, S.L., *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, Boca Raton, USA, 1998.
80. Lauchy y col., "La incertidumbre y el riesgo en la evaluación de inversiones de plantas de la ruta alcoquímica", Artículo aceptado para publicar, Centro Azúcar, 2000.
81. Levenspiel, Octave. "Ingeniería de las reacciones químicas".Edicion pueblo y educación. 1985.
82. Liang W & Xiao X (1992) Studies on the properties of wheat straw alkali ethanol pulp. In: Kennedy JF, Phillips GO & Williams, PA (eds) *Lignocellulosics - Science, Technology, Development and Use*. Ellis Horwood Limited, Chichester, p. 447-456.
83. Linnhoff, B. User guide on process integration for efficient use of energy. Inst. Chem. Eng. London, 1982
84. Lora JH, Winner SR & Pye EK (1992) Industrial scale alcohol pulping. In: Lisius JD (ed) 1989 and 1990 Forest Products Symposium Proc., Tappi Press, Atlanta, p 35-39.
85. Lora, J.; Kendall, P. : "The alcell process. A proven alternative to kraft pulping". *Tappi Journal*, March 1991.
86. Lowe, K. E.,: "Is pulping technology on verge of revolution?. *Pulp and Paper*. 1974.

87. Maciel Filho, R., Aguiar, H.C, (2001), Modelling and analysis of a continuous industrial kraft pulping Digester. Laboratory of Optimization Design and Advanced Process Control (LOPCA), College of Chemical Engineering, State University of Campinas - (UNICAMP), CP 6066 - CEP 13081-970 - Campinas, SP - Brasil.
88. Marton R & Granzow S (1982b) Ethanol-alkali pulping. *Tappi* 65(6): 103-106.
89. Marton R & Granzow SG (1982a) Use of ethanol in alkaline pulping. PCT patent WO 82/01568.
90. Marton, R. & Granzow, S.: "Ethanol-alkali pulping. *Tappi*, Pulping Conference (Denver). Octubre. 1981
91. Mayo, O., Técnicas básicas de optimización, La Habana, 1998.
92. Mc Croan, K. MARLAP Measurementn Uncertainty/ Keith Mc Croan (s.l: s.n, s.a.- s.p)
93. McDonough TJ (1993) The chemistry of organosolv delignification. *Tappi Journal* 76(8): 186-193.
94. Meister, J.J., Chen, M., Chang, F., "Make Polymers from Biomass", *Chemtech*, July, 430-435 (1992).
95. Michelsen F.A. and B.A. Foss, 1994, Modeling and Simulation of the Mass Flow and Reaction Kinetics in a Continuous Kamyr Steam/Liquor Phase Digester. *Modeling, Identification and Control*, vol. 15, no 1, 33-53. Norway
96. Montanari, S., Processos de Deslignificação Organosolv: Efeito da Concentração de Catalisador e do Tempo de Reacção; Utilização de Ligninas na Preparação de Uretanas e Poliuretanas, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, S. Carlos, Brasil, 1994.
97. Morales P., M. Análisis de alternativas de operación y desarrollo en el C.P.B "Panchito Gómez Toro". Tesis para el grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. U.C.L.V., 1992.
98. Morales, E.: "Posibilidades del Pulpeo con etanol en Damují. Estrategia para su implementación". Trabajo de Diploma. U.C.L.V. 1996.
99. Morales, M.; González, E.: "Obtención del modelo agregado total del proceso de producción de papeles Blanco en el combinado Panchito Gómez Toro ". XXX ATCP, México, 1990.

100. NC 27:99 Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones. NC 27:99. 1999. Comité Estatal de Normalización, Nivel Central.
101. Nilsson L., Larson E., Gilbreath K., Energy efficiency and the pulp and paper industry. Chemical engineering progress. January, 2001
102. Nivelon, S., Pichon, M., and Piollet, A., " Deconcentration treatment for corrugating medium papermaking circuits: target zero reject". Pulp and Paper Canada, 99: 11, T 371-373, 1998.
103. Noureldin, M. B; El-Halwagi, M. "Interval-based targeting for pollution prevention via mass integration". Computers and Chemical Engineering, 23 pp 1527-1543, 1999.
104. Noureldin, M. B; El-Halwagi, M. "Pollution prevention targets through integrated ddesign and operation". Computers and Chemical Engineering, 24 pp 1445-1453, 2000.
105. Nuñez C. : "Pulpado Hidroalcohólico de Eucaliptus grandis, deslignificación, catalizadores y ligninas.1992
106. Nuñez C., Ferreira J. : "Pulpado hidroalcohólico del bagazo: Cinética, deslignificación y retención de polisacáridos. ATIPCA. 27º Congreso Técnico sobre celulosa y papel. Buenos Aires. Argentina. 18-23 de Noviembre de 1991.
107. Nuñez C., Reinoso M.: "Deslignificación del bagazo en el pulpado hidroalcohólico. Relación entre el No de Kappa y lignina residual".ATIPCA. 26º Congreso Técnico sobre celulosa y papel. Buenos Aires. Argentina. 12-17 de Noviembre de 1990.
108. Oquendo, H. y col., "Alternativas de desarrollo prospectivo de los derivados de la caña de azúcar". Tesis para la obtención del Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Cuba, 2002.
109. Oquendo, H. y col., "Aplicación de la programación lineal a la diversificación azucarera", Revista Centro Azúcar. (3), 63-70, 2001.
110. Pajón P. M., Impacto prospectivo del pulpeo con etanol en Damují. Tesis de Maestría en Análisis de Procesos. 1998.
111. Pajón P., M.; E. González Suárez: "Posibilidades Del Pulpeo Con Etanol En Damují. Estrategia Para Su Complementación". Ponencia Ad-07 IV Simposio De Análisis De Procesos. UCLV, 1996

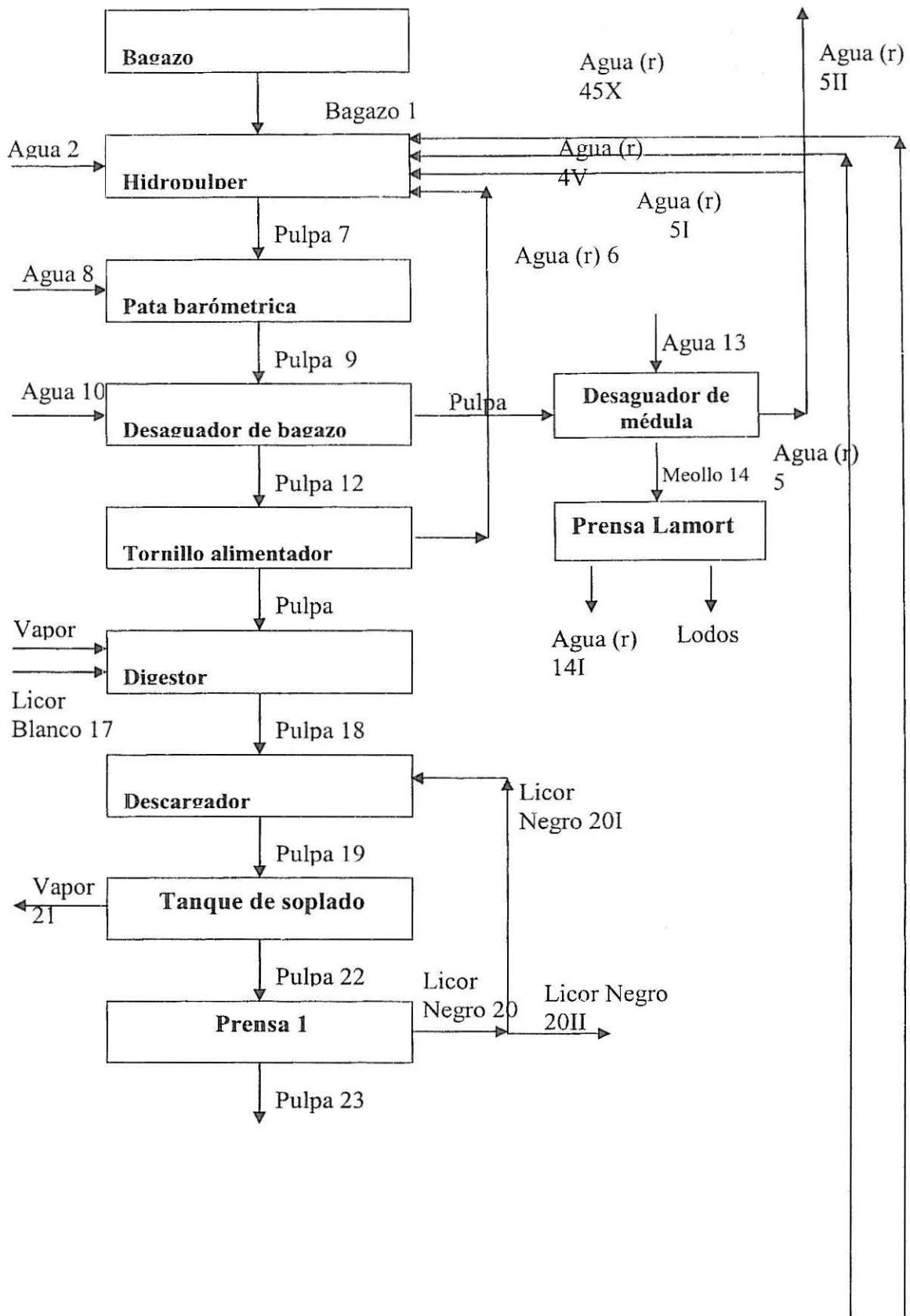
112. Papatheophanus MG, Koullas DP & Koukios EG (1995) Alkaline pulping of prehydrolysed wheat straw in aqueous organic solvent systems at low temperatures. *Cell Chem Tech* 29(1): 29-40. (ABIPST 66:15422(AS)).
113. Parthasarathy, G; Krishnagopalan, G. "Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill". *Advances in environmental research*. August, 2000.
114. Puerta, F., "Análisis de alternativas de integración energética del central Guillermo Moncada Empresa Papelera Damují". Parte I. *Revista Centro Azúcar*, pp. 16, No. 4, 2001
115. Puerta, F., "Análisis de alternativas de integración energética del central Guillermo Moncada Empresa Papelera Damují" Parte II. *Revista Centro Azúcar*, pp. 26, No. 1, 2002
116. Rodera H., Bagajewics M., Targeting procedures for energy savings by heat integration across plants. *Aiche Journal*, Vol. 45, No. 8, August 1999.
117. Rodríguez R., I. Determinación de las mejores condiciones de operación en la planta de pulpa de C.P.B. "Panchito Gómez Toro". Tesis para el grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Santa Clara, UCLV, 1989.
118. Rosabal Vega, Julio. "Hidrodinámica y separaciones mecánicas". Edición revolucionaria. 1998.
119. Rudd, D.F., Watson, C. C., "Strategy of Process Engineering", La Habana, 1980.
120. Sanjuan R & Gomez F (1991) Multistage pulping of sugarcane bagasse. *Amatl* 5(1/2): 3- 11. (ABIPST 63:13607).
121. Sanjuan R, Prado J, Romero N & Irulegui A (1993) Low pollution alternative processes to obtain bleached pulp from sugar cane bagasse. *Seventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc.*, Beijing, PR China, 3: 280-283.
122. Sanjuan R., Patt R. : "Caracterización del licor residual del pulpeo organosolv del bagazo de la caña de azúcar. *Revista Investigación*. Vol VI #1 Enero-Marzo/1990.
123. Sanjuan, D., Vargas R., Patt R : "Pulpeo etanol-sosa con astillas de tronco de palma de cocos" 1996
124. Sansigolo CA & Curvelo AAS (1994) Delignification in aqueous ethanol of *eucalyptus globulus*: characteristics of lignin and pulp. *Papel* 55(8): 22-29. (ABIPST 65:18825).

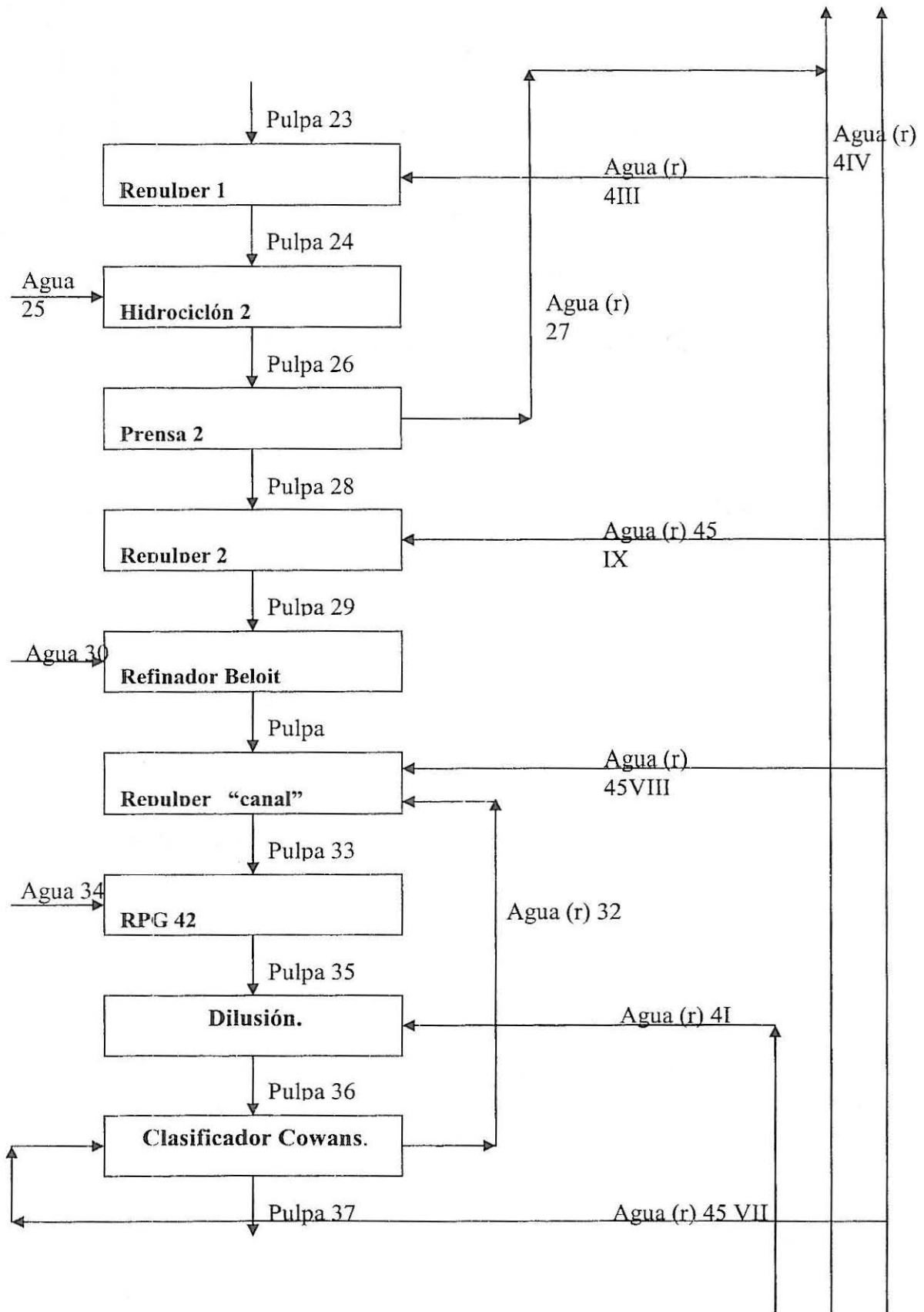
125. Sansigolo CA & Curvelo AAS (1995) Kinetics of pulping in ethanol and water and properties of *eucalyptus globulus* pulp. Papel 56(8): 38-42, 44-45. (ABIPST 66:17375(AS)).
126. Santos A., Rodríguez F., Gilarranz M., 1997, Kinetic modeling of kraft delignification of eucalyptus globulus. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4114-4125
127. Santos, N. Metodología de Análisis Técnico-Económico para el Incremento de Capacidades de Producción de Papeles Industriales. Tesis para el grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, UCLV, Santa Clara, Cuba, 1996.
128. Saul, C. M.: "Chemical pulp: Its status and future". Appita. 1979
129. Scheffe, H. "Experiment with mixture". Journal of Royal Statistical Society". Vol. 20. 1958. 311-360.
130. Sharma, R.K., Wootten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R., "Characterization of chars from pyrolysis of lignin", *Fuel*, **83**, 1469-1482 (2004).
131. Sidrak Y., 1995, Model based optimization of Kamyr digester operation. Tappi Journal, Vo. 78, No. 3 March 1995.
132. Springer, M. A., "Vacuum pump seal water: strategies for management in pulp, paper mills". Pulp and Paper, July, pp 74-77, 1993.
133. Srinivas, B. K. "An overview of mass integration and its application to process development". Advances in environmental research. January, 1997.
134. Srinivasan V., Gopal K., 1997, Dynamic modeling of kraft pulping of southern pine based on on-line liquor analysis. Tappi Journal, Vol. 80, No 3. March 1997.
135. Sundquist J & Poppius-Levlin K (1992) Milox pulping and bleaching - the first pilot scale trials. 1992 Solvent Pulping Symposium Notes, Boston, MA, p 45-49.
136. Thring, R.W., Vanderlaan, M.N., Griffin, S.L., "Polyurethanes from alcell lignin", Likon, M., Perdith, A., "Fractionation of spruce trichloroacetic lignin", *Acta Chim. Slov.*, **46** (1), 87-97 (1999).
137. Tjeerdsma BF, Zomers FHA, Wilkinson EC & Sierra-Alvarez R (1994) Modelling organosolv pulping of hemp. *Holzforschung* 48(5): 415-422.
138. Treybal, Robert.E. "Operaciones con transferencia de masa". Editorial pueblo y educación. 1980.
139. Tripathi, P. "Pinch technology reduces waste water". Chemical engineering. Vol. 103, No 11, pp. 87-90. November, 1996.
140. Tubino, M. : "Proceso híbrido de polpacao da madeira-polpacao da madeira de eucalipto com solucao aquosa de etanol e hidróxido de sódio contendo baixo teor

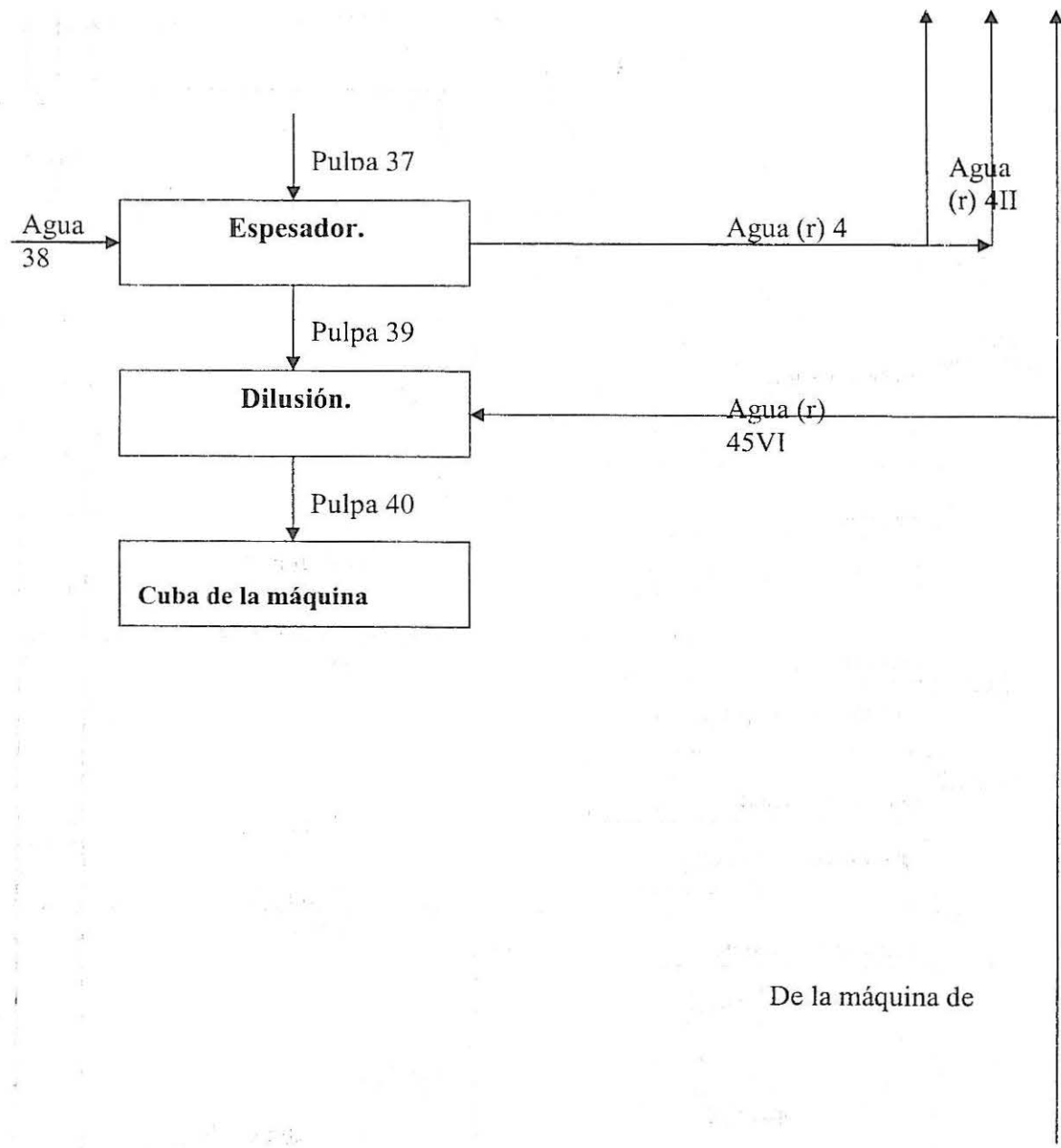
- alcoólico.. Trabajo presentado no 22 Congresso Anual de Celulose e Papel de ABTCP, realizado de 20 a 24 de novembro de 1989 em Sao Paulo e ganhador do Premio Peróxido do Brasil Ltda. Revista "O Papel", Julho/1990.
141. Ulrrich D.Gael. " Diseño y economía de los procesos de la ingeniería química". 2<sup>DA</sup> edición .1985.
  142. Vargas, J.A., "Evaluación de las propiedades físicas de celulosa de eucalipto obtenida con el proceso kraft-etanol", 21 Congreso Anual de Celulosa y Papel de ABCP, Sao Paulo, Brasil, 21-25 noviembre, 1988.
  143. Vega A, Bao M & Lamas J (1997) Application of factorial design to the modelling of organosolv delignification of *miscanthus sinensis* (elephant grass) with phenol and dilute acid solutions. Bioresour Technol 61(1): 1-7. (ABIPST 68:8498(AS)).
  144. Vilbrandt. F. C., "Chemical Engineering Plant Design". Editorial Advisory Borrada. Capitulo VI, pp 214, 1959.
  145. Wahren, D., "Water conservation in papermaking". Pulp and Paper Canada, 86: 3, T118-122, 1985.
  146. Wilson, S. D; Manousiouthakis, V. I. "Heat/Mass exchange network. Synthesis with stream mixing: a linear program formulation". Annual meeting session 199.AICHE, 1997.
  147. [www.cedro.mets.nrcan.gc.ca](http://www.cedro.mets.nrcan.gc.ca): Heat recovery opportunities at the Smurfit –Stone mill in La Tuque. 2002. Bajado 30/1/2003
  148. [www.ipst.edu/epri/new\\_pubs.htm](http://www.ipst.edu/epri/new_pubs.htm): Minimizing Mill Water Use with Water Pinch Technology Energy and Water Successive Design Methodologies. 2002. Bajado 26/01/03
  149. [www.oit.doe.gov/bestpractices.html](http://www.oit.doe.gov/bestpractices.html) /[thermal\\_pinch\\_in\\_paper\\_mill.pdf](http://www.oit.doe.gov/bestpractices.html/thermal_pinch_in_paper_mill.pdf). Georgia – Pacific Palatka plant usus ternal pinch análisis evaluates water reduction in plant-wide energy assessment. December 2002. Bajado 9/12/02
  150. [www.oit.doe.gov/bestpractices.html](http://www.oit.doe.gov/bestpractices.html). Boise Cascade Mill Energy Assessment. December 2000. Bajado 29/01/03
  151. [www.oit.doe.gov/bestpractices.html/inlandpaper1.pdf](http://www.oit.doe.gov/bestpractices.html/inlandpaper1.pdf) Inland paperboard and packaing, Rome Linerboard mill energy assessment. February 2001. Bajado 29/11/02
  152. Yonghao, N.; Van Heiningen, A.R.P., "Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water", Tappi Journal, vol. 79, nº 3, pp.239-243, (1996).

153. Yoon SH & Labosky P (1998) Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce, part II, delignification kinetics, activation thermodynamics, and pulping productivity. *Tappi J* 81(4): 145-151.
154. Yoon SH, Labosky P & Blankenhorn PR (1997) Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. *Tappi J* 80(1): 203-210.

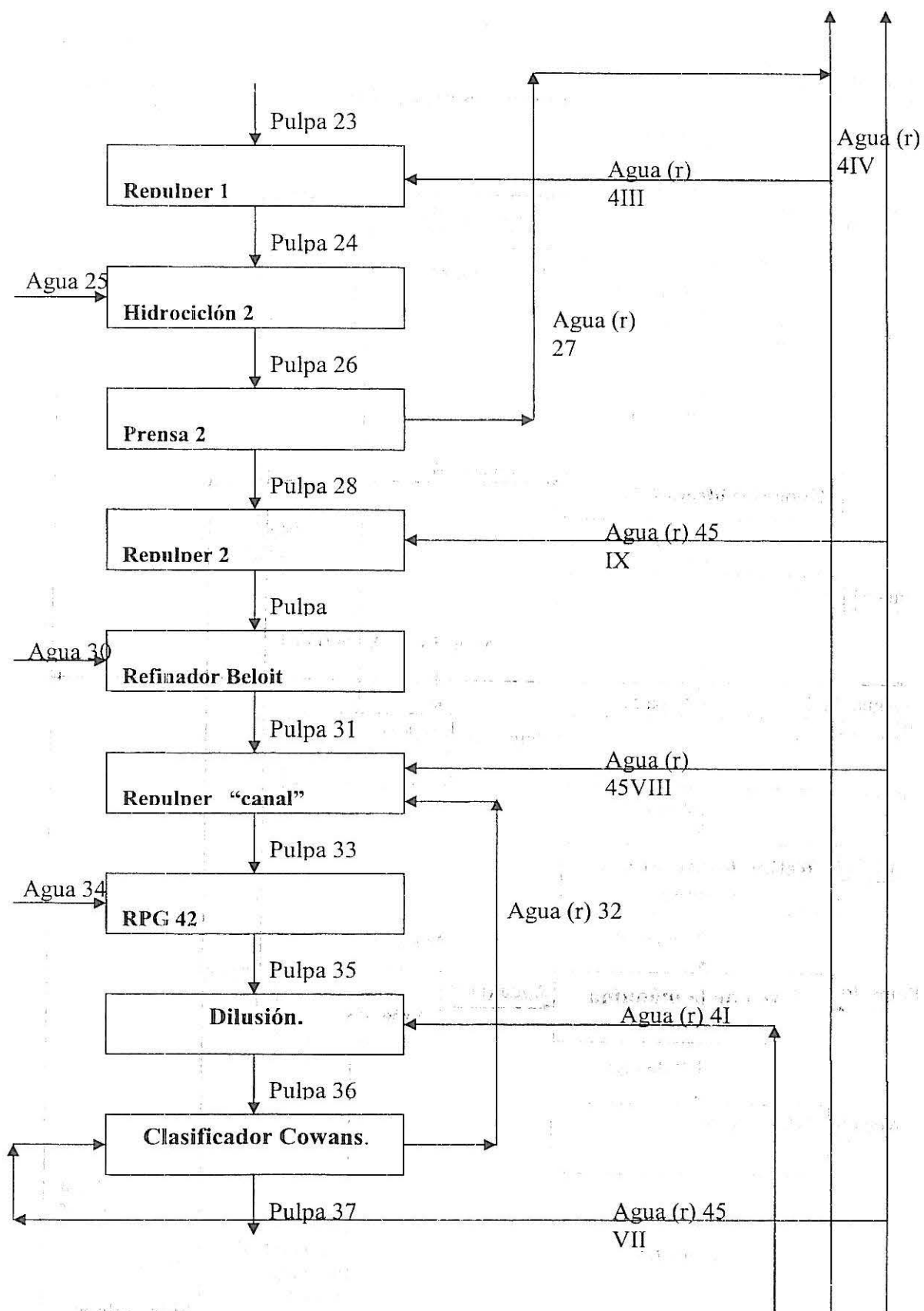
Anexo 3.1 Diagrama de bloques de la Planta de Pulpa y la Máquina de Papel

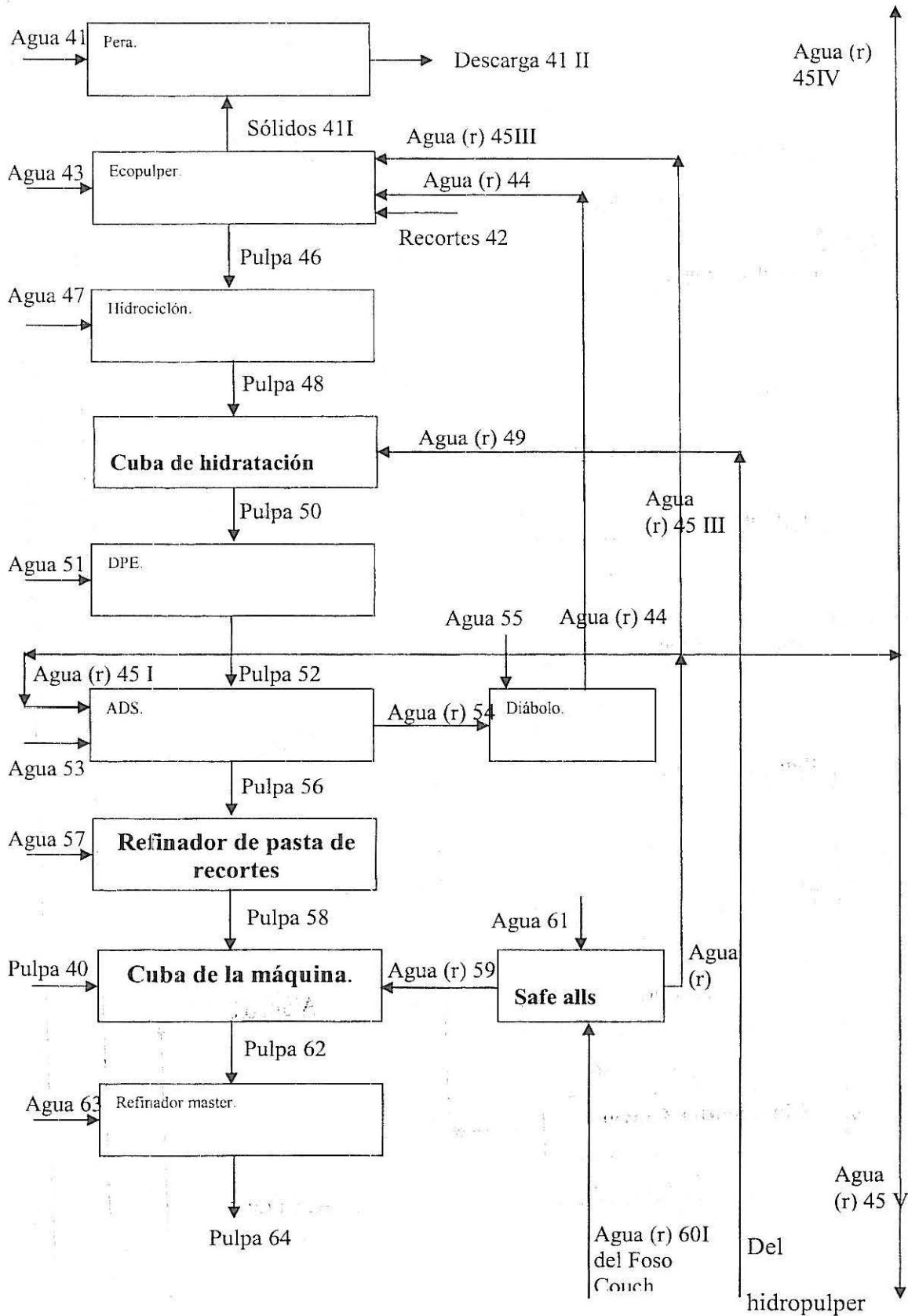


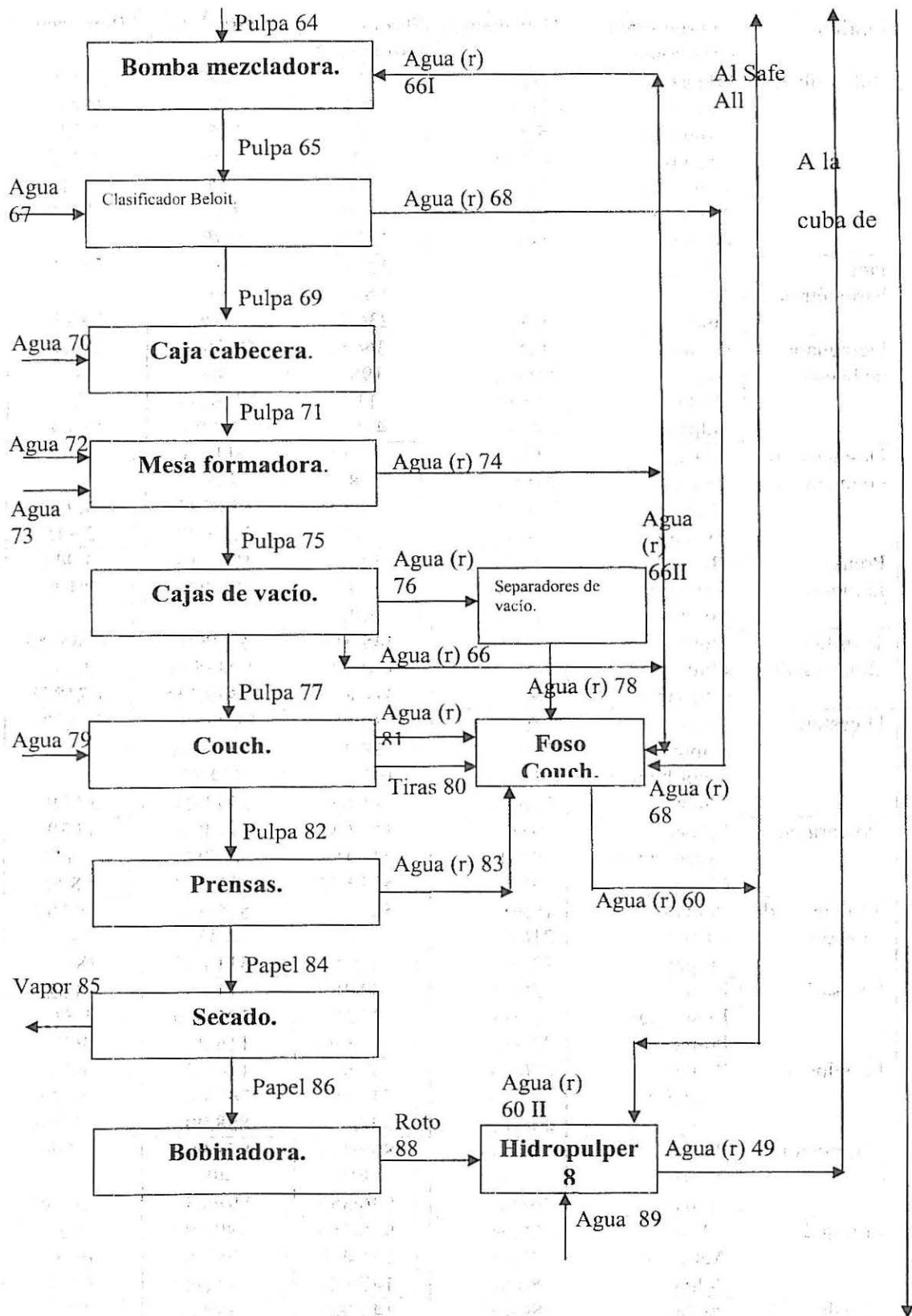




De la máquina de







Anexo 3.2 Resultados de los Balances de masa de la Planta de Pulpa y Máquina de Papel

Equipo	Componente principal	Corrientes	Flujo total(m <sup>3</sup> /d)	Agua(m <sup>3</sup> /d)	Fibra seca	% Fibra
Hidropulper	Bagazo	1(e)	219	164	54.23	25
	Agua	2(e)	29	29	0.18	-
	Agua (r)	45 <sup>x</sup> (e)	187	186	1.12	0.1
	Agua (r)	4 <sup>iv</sup> (e)	1257	1256	0.27	0.1
	Agua (r)	5 <sup>l</sup> (e)	270	269	1.21	6.2
	Agua (r)	6(e)	314	313	59.03	0.38
	Pulpa	7(s)	2278	2219		2.59
Pata barométrica	Pulpa	7(e)	2278	2219	59.03	2.59
	Agua	8(e)	86.4	86.4	-	-
	Pulpa	9(s)	2364	2305	59.11	2.5
Desaguador de bagazo	Pulpa	9(e)	2364.5	2305.43	59.11	2.5
	Agua	10(e)	198	198	-	-
	Pulpa	11(s)	2117	2111.3	5.71	0.27
	Pulpa	12(s)	445.	392.0	53.45	12
Desaguador de médula	Pulpa	11(e)	2117	2111.36	5.71	0.27
	Agua	13(e)	238	238	-	-
	Meollo	14(s)	197.	193.13	3.94	20.1
	Agua (r)	5(s)	2158	2155.8	2.15	
Prensa Lamort	Meollo	14(e)	197	193.13	3.94	2
	Agua (r)	14 <sup>l</sup> (s)	193	192.94	0.19	0.1
	Lodos	14 <sup>ll</sup> (s)	3.9			
Tornillo alimentador	Pulpa	12(e)	445.46	392.007	53.4555	12
	Pulpa	15(s)	130.59	78.3555	52.237	40
	Agua (r)	6(s)	314.87	313.6515	1.2185	0.387
Digestor	Pulpa	15(e)	130.59	78.3555	52.237	40
	Vapor	16(e)	78.3	78.3(v)	-	-
	Licor blanco	17(e)	102.75	97.82	-	-
	Pulpa	18(s)	311.64	274.24	37.39	12
Descargador	Pulpa	18(e)	311.64	274.24	37.39	12
	Licor negro	20 <sup>l</sup> (e)	243.18	242.07	1.11	0.45
	Pulpa	19(s)	554.82	516.32	38.5	6.94
Tanque de soplado	Pulpa	19(e)	554.82	516.32	38.50	6.94
	Vapor	21(s)	4.45	4.45	-	-
	Pulpa	22(s)	550.38	511.85	38.52	7
Prensa 1	Pulpa	22(e)	550.38	511.85	38.52	7
	Licor negro	20(s)	397.42	395.60	1.81	0.45
	Pulpa	23(s)	152.96	116.25	36.7	24
Repulper 1	Pulpa	23(e)	152.96	116.25	36.71	24
	Agua (r)	4 <sup>iii</sup> (e)	743.38	742.64	0.74	0.1
	Pulpa	24(s)	896.35	858.90	37.44	4.17
Hidrociclón	Pulpa	24(e)	896.35	858.90	37.44	4.17
	Agua	25(e)	40	40	-	-
	Pulpa	26(s)	936.35	898.89	37.45	4
Prensa 2	Pulpa	26(e)	936.35	898.89	37.45	4
	Agua (r)	27(s)	788.42	787.63	0.78	0.1
	Pulpa	28(s)	147.92	112.42	35.5	24
Repulper 2	Pulpa	28(e)	147.92	112.42	37.5	24
	Agua (r)	45 <sup>ix</sup> (e)	133.89	133.75	0.13	0.1
	Pulpa	29(s)	281.81	246.19	35.6	12.6
Refinador	Pulpa	29(e)	281.81	246.19	35.6	12.6

Beloit	Agua	30(e)	15	15	-	-
	Pulpa	31(s)	296.81	261.19	35.61	12
Repulper canal	Pulpa	31(e)	296.81	261.19	35.61	12
	Agua (r)	32(e)	271.06	265.64	5.42	2
	Agua (r)	45 <sup>viii</sup> (e)	454.44	453.98	0.45	0.1
	Pulpa	33(s)	1022.32	980.83	41.48	4.05
Refinador sueco	Pulpa	33(e)	1022.32	980.83	41.48	4.05
	Agua	34(e)	15	15	-	-
	Pulpa	35(s)	1037.32	995.82	41.49	4
Dilusión	Pulpa	35(e)	1037.32	995.92	41.49	4
	Agua (r)	4 <sup>i</sup> (e)	2480.5	2478.08	2.48	0.1
	Pulpa	36(s)	3517.89	3473.91	43.97	1.25
Clasificador Cowans	Pulpa	36(e)	3517.89	3473.91	43.97	1.25
	Agua (r)	45 <sup>vii</sup> (e)	677	676.32	0.67	0.1
	Agua (r)	32(s)	271.06	265.64	5.42	2
	Pulpa	37(s)	3923.82	3884.58	39.23	1
Espesador	Pulpa	37(e)	3923.82	3884.58	39.23	1
	Agua	38(e)	216	216	-	-
	Agua (r)	4(s)	3692.98	3689.28	3.6	0.1
	Pulpa	39(s)	446.90	411.15	35.75	8
Dilusión	Pulpa	39(e)	446.90	411.15	35.75	8
	Agua (r)	45 <sup>vi</sup> (e)	591.49	590.90	0.59	0.1
	Pulpa	40(s)	1038.4	1002.0	36.34	3.5

Equipos	Componente principal	Corrientes	Flujo total(m <sup>3</sup> /d)	Agua(m <sup>3</sup> /d)	Fibra seca	% Fibra
Pera	Agua	41(e)	15	15	-	-
	Sólidos	41 <sup>i</sup> (e)	0.63	-	-	-
	Descarga	41 <sup>ii</sup> (s)	15.63	15	-	-
Ecopulper	Recortes	42(e)	80	10	70	87.5
	Agua	43(e)	29	29	-	-
	Agua (r)	44(e)	149.89	147.09	2.79	1.8
	Agua (r)	45 <sup>iii</sup> (e)	923.76	992.8	0.92	0.1
	Pulpa	46(s)	1182.02	1122.01	60.02	5.0
Hidrociclón	Pulpa	46(e)	1182.02	1120.01	60.02	5.0
	Agua	47(e)	86.4	86.4	-	-
	Pulpa	48(s)	1268.45	1208.43	60.01	4.7
Cuba de hidratación	Pulpa	48(e)	1268.45	1208.43	60.01	4.7
	Agua(r)	49(e)	44.10	42.31	1.76	4
	Pulpa	50(s)	1312.53	1250.75	61.77	4.7
DPE	Pulpa	50(e)	1312.53	1250.75	61.77	4.7
	Agua	51(e)	86.4	86.4	-	-
	Pulpa	52(s)	1398.93	1337.15	61.77	4.45
ADS	Pulpa	52(e)	1398.93	1337.15	61.77	4.45
	Agua	53(e)	29	29	-	-
	Agua (r)	45 <sup>i</sup> (e)	306	305.69	0.30	0.1
	Agua (r)	54(s)	139.89	137.04	2.79	2
	Pulpa	56(s)	1594.03	1543.75	59.28	3.71
Diábolo	Agua (r)	54(e)	139.89	137.04	2.79	2
	Agua	55(e)	10	10	-	-
	Agua (r)	44(s)	149.89	147.79	2.79	1.86
Refinador de pasta de	Pulpa	56(e)	1594.03	1543.75	59.28	3.72
	Agua	57(e)	87	87	-	-

recortes	Pulpa	58(s)	1681.03	1621.75	59.28	3.5
Cuba de la máquina	Pulpa	58(e)	1681.03	1621.75	59.28	3.5
	Agua (r)	59(e)	119.79	114.99	4.79	4
	Pulpa	40(e)	1038.4	1002.05	37.34	3.5
	Pulpa	62(s)	2839.22	2738.83	100.38	3.5
Safe alls	Agua	61(e)	312	312	-	-
	Agua (r)	60 <sup>l</sup> (e)	3580.3	3570.06	10.30	0.28
	Agua (r)	59(s)	119.7	114.99	4.79	4
	Agua (r)	45(s)	3772.5	3768.8	3.77	0.1
Refinador master	Pulpa	62(e)	2839.2	2738.83	100.38	3.5
	Agua	63(e)	29	29	-	-
	Pulpa	64(s)	2868.2	2767.83	110.38	3.5
Bomba mezcladora	Pulpa	64(e)	2868.2	2767.83	110.38	3.5
	Agua (r)	66 <sup>l</sup> (e)	8133.4	8121.63	11.82	0.14
	Pulpa	65(s)	11001.6	10889.47	112.2	1.02
Clasificador Belait	Pulpa	65(e)	11001.6	10889.47	112.2	1.02
	Agua	67(e)	29	29	-	-
	Agua (r)	68(s)	450.74	445.47	5.27	1.17
	Pulpa	69(s)	10579.94	10473.06	106.94	1.01
Caja cabecera	Pulpa	69(e)	10579.94	10473.06	106.94	1.01
	Agua	70(e)	115	115	-	-
	Pulpa	71(s)	10694.9	10587.9	106.9	1
Mesa formadora	Pulpa	71(e)	10694.9	10587.9	106.9	1
	Agua	72(e)	605	605	-	-
	Agua	73(e)	120	120	-	-
	Agua (r)	74(s)	6618.1	6607.2	10.9	0.16
	Pulpa	75(s)	4801.1	4705.1	96.0	2
Cajas de vacío	Pulpa	75(e)	4801.1	4705.1	96.0	2
	Agua (r)	76(s)	648	647.6	0.3	0.06
	Agua (r)	66(s)	3373.08	3371.0	2.0	0.06
	Pulpa	77(s)	780.10	686.4	93.6	12
Separadores de vacío	Agua (r)	76(e)	648	647.6	0.3	0.06
	Agua (r)	78(s)	648	647.6	0.3	0.06
Couch	Pulpa	77(e)	780.10	686.4	93.6	12
	Agua	79(e)	94	94	-	-
	Tiras	80(s)	14.9	11.6	3.2	22
	Agua (r)	81(s)	449.8	449.5	0.2	0.06
	Pulpa	82(s)	409.2	319.25	90.0	22
Foso couch	Agua (r)	78(e)	648	647.6	0.38	0.06
	Agua (r)	66 <sup>ll</sup> (e)	1857.7	1856.6	1.11	0.06
	Tiras	80(e)	14.9	11.67	3.29	22
	Agua (r)	81(e)	449.8	449.56	0.26	0.06
	Agua (r)	83(e)	172.3	172.16	0.17	0.1
	Agua (r)	68(e)	450.7	445.47	5.23	1.17
	Agua (r)	60(s)	3593.6	3583.34	10.32	0.28
Prensas	Pulpa	82(e)	409.2	319.25	90.04	22
	Agua (r)	83(s)	172.3	172.16	0.17	0.1
	Pulpa	84(s)	236.9	146.91	90.04	38
Secado	Papel	84(e)	236.9	146.91	90.04	38
	Vapor	85(s)	143.1	143.16(V)	-	-
	Papel	86(s)	93.79	3.75	90.04	94
Bobinadora	Papel	86(e)	93.79	3.75	90.04	94
	Papel	87(s)	92	5.52	88.32	94
	Roto	88(s)	1.79	0.07	1.725	94

Hidropulper 8	Roto	88(e)	1.79	0.07	1.725	94
	Agua	89(e)	29	29	-	-
	Agua (r)	60 <sup>II</sup> (e)	13.3	13.27	0.038	0.28
	Agua (r)	49(s)	44.1	42.31	1.763	4

### Anexo 3.3 Análisis de las posibilidades de variación de la presión de trabajo en la caldera

Balance Energético en las condiciones actuales  $P = 20 \text{ Kg/cm}^2$

$$Mv1 = 20809 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

$$VCS = 9652 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 40345 \frac{\text{Kj}}{\text{Kg}}$$

$$T1 = 375 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Mc1 = 1681 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

Donde:

Mv1: masa de vapor a  $20 \text{ Kg/cm}^2$

VCS: Valor Calórico Superior del combustible

T1: temperatura del vapor a  $\text{Kg/cm}^2$

Mc1: masa de combustible consumida actualmente

Balance Energético a la presión de  $10 \text{ Kg/cm}^2$

$$Mv2 * (Hv - Hl) = Q = Mc2 * VCS$$

Despejando  $Mc2$

$$Mc2 = \frac{Mv2 * (Hv - Hl)}{VCS}$$

$Hv$ : Entalpía del vapor a  $10 \text{ Kg/cm}^2$

$Hl$ : Entalpía del liquido  $10 \text{ Kg/cm}^2$

$$Mc2 = \frac{20809 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * (3157 - 524) \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}}{40345 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}}$$

$$Mc2 = 1358 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

Ahorro

$$\text{Ahorro en flujo de combustible} = 1681 - 1358 = 323 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$$

$$\text{Ahorro en pesos por reducción del consumo de combustible} = 70.1 \frac{\$}{\text{h}}$$

Estas pérdidas se reflejan al realizar un balance exergético en las válvulas reductoras, esto se puede comprobar con el siguiente cálculo.

Primero se realiza el cálculo para la válvula que reduce la presión del vapor de 20 kfg/cm<sup>2</sup> a 10 kfg/cm<sup>2</sup> y después se realiza en la válvula reductora que reduce la presión de 10 kfg/cm<sup>2</sup> a 3 kfg/cm<sup>2</sup>.

Del balance de masa se obtuvo que el flujo de agua para atemperar el vapor desde 350 °C hasta 170 °C el cual es de 1795.4 kg/h

Cálculo en la primera válvula reductora

$$B_1 = M_1 * (e_1 - e_2)$$

$$e_1 = h_1 - h_0 - T_0 * (S_1 - S_0)$$

$$e_1 = 3177 \frac{KJ}{Kg} - 2437.2 \frac{KJ}{Kg} - 300K * (6.9563 - 8.1148) \frac{KJ}{KgK}$$

$$e_1 = 1087.55 \frac{KJ}{Kg}$$

$$e_2 = h_2 - h_0 - T_0 * (S_2 - S_0)$$

$$e_2 = 2752.3 \frac{KJ}{Kg} - 2437.2 \frac{KJ}{Kg} - 300K * (6.5989 - 8.1148) \frac{KJ}{KgK}$$

$$e_2 = 791.07 \frac{KJ}{Kg}$$

$$B_1: \text{Flujo de energía } \frac{KJ}{s}$$

$$M_1: \text{masa total de agua y vapor atemperado, } \frac{Kg}{s}$$

$$e_1: \text{exergía a la presión de 20 kfg/cm}^2$$

$$e_2: \text{exergía a la presión de 10 kfg/cm}^2$$

$$h_1: \text{entalpía del vapor a 350}^\circ\text{C, } \frac{KJ}{Kg}$$

$$h_0: \text{entalpía del líquido saturado a 27}^\circ\text{C, } \frac{KJ}{Kg}$$

$$h_2: \text{entalpía del vapor a 170}^\circ\text{C, } \frac{KJ}{Kg}$$

$$S_1: \text{entropía del vapor a 350}^\circ\text{C, } \frac{KJ}{KgK}$$

$$S_0: \text{entropía del líquido saturado a 27}^\circ\text{C, } \frac{KJ}{KgK}$$

S<sub>2</sub>: entropía del vapor a 170°C,  $\frac{KJ}{KgK}$

Los datos anteriores fueron tomados de (Keenan, 1978).

$$M = mv + ma.atemperar$$

$$M = 20809 \frac{Kg}{h} + 1795.4 \frac{Kg}{h}$$

$$M = 22604 \frac{Kg}{h} = 6.279 \frac{Kg}{s}$$

$$M = mv + ma.atemperar$$

$$M = 20809 \frac{Kg}{h} + 1795.4 \frac{Kg}{h}$$

$$M = 22604 \frac{Kg}{h} = 6.279 \frac{Kg}{s}$$

Mv: masa de vapor a atemperar,  $\frac{Kg}{h}$

ma.atemperar: masa de agua usada para atemperar el vapor sobrecalentado,  $\frac{Kg}{h}$

$$B_1 = M_1 * (e_1 - e_2)$$

$$B_1 = 6.279 \frac{Kg}{s} * (1087.55 - 791.07) \frac{KJ}{Kg}$$

$$B_1 = 1861.6 \frac{KJ}{s} = KW$$

Se puede determinar la cantidad de combustible que se ahorra dividiendo el valor de B entre el valor calórico superior del combustible (VCS), para este tipo de combustible VCS es  $40345 \frac{KJ}{Kg}$ . Haciendo este cálculo se obtiene que se pueden

ahorrar  $166.11 \frac{Kg}{h}$ , esto en pesos representa  $36.04 \frac{\$}{h}$ .

Cálculo en la segunda válvula reductora

$$B_2 = M_2 * (e_2 - e_3)$$

$$e_3 = h_3 - h_0 - T_0 * (S_3 - S_0)$$

$$e_3 = 2739.4 \frac{KJ}{Kg} - 2437.2 \frac{KJ}{Kg} - 300K * (7.0263 - 8.1148) \frac{KJ}{KgK}$$

$$e_3 = 628.95 \frac{KJ}{Kg}$$

$B_2$ : Flujo de energía  $\frac{KJ}{s}$

$M_2$ : masa de vapor a la sección de secado,  $\frac{Kg}{h}$ , en este caso  $9072 \frac{Kg}{h} = 2.52 \frac{Kg}{s}$

$e_3$ : exergía a la presión de 3 kfg/cm<sup>2</sup>

$h_3$ : entalpía del vapor a 170°C y 3 Kgf/cm<sup>2</sup>,  $\frac{KJ}{Kg}$

$S_3$ : entropía del vapor a 350°C,  $\frac{KJ}{KgK}$

$$B_2 = M_2 * (e_2 - e_3)$$

$$B_2 = 2.52 \frac{Kg}{s} * (792.07 - 628.95) \frac{KJ}{Kg}$$

$$B_2 = 408.5 \frac{KJ}{s}$$

Como mismo se determinó para la primera válvula se puede calcular la cantidad de combustible que se ahorra en la segunda válvula. Haciendo este cálculo se obtiene

que se pueden ahorrar  $36.36 \frac{Kg}{h}$ , esto en pesos representa  $7.9 \frac{\$}{h}$ .

Teniendo en cuenta las pérdidas energéticas en las dos válvulas reductoras y la eficiencia de la caldera, 75 %, se obtienen que las pérdidas exergéticas son de  $318.5 \frac{KJ}{h}$ , como se había planteado anteriormente.

### Anexo 3.4 Diseño del sistema de recuperación del agua evaporada en la máquina de papel

El agua contenida en el papel a la entrada de la sección de secado se elimina mediante el proceso de evaporación, el cual tiene lugar en los cilindros secadores. Este vapor de agua constituye una corriente de alto valor energético que no debe ser desperdiciada ya que su recuperación puede ser útil para el calentamiento del aire a utilizar en el proceso de secado y en el mejoramiento de la eficiencia de evaporación.

Tomando como base una producción de  $60 \frac{\text{Ton}}{\text{dia}}$  de papel con un 93 % de sequedad y teniendo en cuenta que el papel en la entrada de los secadores tiene un 38 % de sequedad.

Cantidad de agua evaporada:

$$\frac{60 * 0.93}{0.38} * 0.62 + \frac{60 * 0.93}{0.93} * 0.07 = 86.842 \frac{\text{Ton}_{\text{VAPOR}}}{\text{dia}} \quad (\text{Este vapor es el agua evaporada del papel}).$$

Se considera que la eficiencia energética en la sección de secado es del orden del 75 % debido a las pérdidas del medio y a la presión de vapor superior a la atmosférica.

$$\frac{86.842}{0.75} = 115.78 \frac{\text{Ton}_{\text{VAPOR}}}{\text{dia}} = 4.824 \frac{\text{Ton}_{\text{VAPOR}}}{h}$$

Todo este condensado sale saturado a  $2.5 \text{ Kg/cm}^2$  y flashea hasta la presión atmosférica produciendo:

$$\text{Condensado de } 100 \text{ }^\circ\text{C} = 0.9496 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg}_{\text{CONDENSADO}}}$$

$$\text{Vapor de } 100 \text{ }^\circ\text{C} = 0.00503 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg}_{\text{CONDENSADO}}}$$

$$\text{Condensado} = 4824 * 0.9496 = 4580 \frac{\text{Kg}}{h}$$

$$\text{Vapor} = 245.58 \frac{\text{Kg}}{h}$$

Considerando que la única fuente energética para calentar el aire sea a partir de estas corrientes se puede plantear lo siguiente:

I- Calentar el aire con el condensado de 100 °C y enfriar hasta 60 °C

$$Q = 4580 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} * (100 - 60)^\circ\text{C}$$

$$Q = 175296 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}}$$

Conocemos que la masa de aire a calentar es de  $18452.21 \frac{\text{Kg}}{\text{h}}$  ( $40594.84 \frac{\text{lb}}{\text{h}}$ )

$\Delta T$  del aire:

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{Q}{m_{\text{AIRE}} * C_{p \text{ AIRE}}}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{175296}{18452.21 * 0.25}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = 38^\circ\text{C}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T_{\text{AIRE}}$$

$$T_2 = 30^\circ\text{C} + 38^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 68^\circ\text{C}$$

II- Calentar más el aire con los vapores del tanque de condensado

$$m_{\text{VAPOR}} * \lambda$$

$\lambda$  : Calor latente de cambio de fase

Como los vapores de flasheo del tanque son masa y energía simultáneamente, es preferible usarlo como fuente de calentamiento primario y como vapores de condensado.

$$Q = 245.58 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * 638 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$Q = 157400 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}} = 624604.4 \frac{\text{BTU}}{\text{h}}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{Q}{m_{\text{AIRE}} * C_{p \text{ AIRE}}}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{624604.4}{40594.84 * 0.25}$$

$$\Delta T_{AIRE} = 61.5^{\circ} F$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T_{AIRE}$$

$$T_2 = 86^{\circ} F + 61.5^{\circ} F$$

$$T_2 = 147.5^{\circ} F$$

Cálculo de la MLDT

Fluido caliente: vapor a  $212^{\circ} F$  ( $100^{\circ} C$ )

Fluido frío: aire con temperatura de entrada de  $86^{\circ} F$  ( $30^{\circ} C$ ) y temperatura de salida de  $147.5^{\circ} F$  ( $64.16^{\circ} C$ )

$$MLDT = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}}$$



$$MLDT = \frac{126 - 65}{\ln \frac{126}{65}}$$

$$MLDT = 96.58^{\circ} F$$

$f_t$  : Factor de corrección de la MLDT

$$R = \frac{212 - 212}{147.5 - 86}$$

$$R = 0$$

$$S = \frac{147.5 - 86}{212 - 86}$$

$$S = 0.488$$

$$f_t = 1$$

figura 18 (*Kern, D Q.1979*)

R .S: Grupo temperatura (adimensionales) (*Kern, D Q.1979*)

En su artículo Nadeem M. Shaikh, (*Shaikh N., 1983*) reporta datos interesantes sobre intercambiadores de calor de tubos aleteados con las características siguientes:

Diámetro del tubo = 1 pulgada

Diámetro exterior de la aleta = 1.75 pulgada

Altura de la aleta =  $\frac{3}{8}$  pulgada

$$\text{Área extendida total} = 5.58 \frac{\text{pie}^2}{\text{pie}}$$

Área extendida por  $\text{pie}^2$  de área proyectada para:

$$1 \text{ fila} \quad 29.7 \text{ pie}^2$$

$$2 \text{ filas} \quad 59.4 \text{ pie}^2$$

$$3 \text{ filas} \quad 89.1 \text{ pie}^2$$

$$4 \text{ filas} \quad 118.8 \text{ pie}^2$$

$$5 \text{ filas} \quad 148.5 \text{ pie}^2$$

La diferencia de área entre filas es de 29.7

Respecto al coeficiente global de transferencia de calor vienen tabulados datos experimentales en el rango desde 6.1 (agua) hasta 0.6 (hidrocarburos) con la viscosidad superior a los 10 Cp.

Por otro lado se conoce que el coeficiente global se parece más al más malo de los coeficientes de transferencia de calor de película que intervienen en el proceso de transferencia de calor, éstas diferencias se acentúan en tanto más disímiles sean ambos coeficientes de película individuales.

En el caso del vapor de agua en un proceso de condensación  $h_i = 1000$  y por lo general el coeficiente de la película sería del orden de 15 - 20; o sea que el coeficiente global sería:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{1000} + \frac{1}{15}$$

$$\frac{1}{U} = 0.06766$$

$U = 14.7$  , tomamos un valor aproximado  $U = 15$

Pero tomando un valor de  $U = 6.1$  (para agua -aire), el área total necesaria será:

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T}$$

$$A = \frac{624604.4}{6.1 * 96.58}$$

$$A = 1060.2 \text{ pie}^2$$

El área disponible en el conducto es :

$$5.1 * 4.1 = 20.91 \text{ pie}^2$$

Dividiendo el área requerida entre el área de la sección del conducto

$$\frac{1060.2}{20.91} = 50.70 \frac{\text{pie}^2}{\text{pie}^2 \text{ CONDUCTO}}$$

Este resultado corresponde con tres filas de tubos de 22 tubos por fila para sacarle un poco de calor al condensado.

Este puede ser pasado por otro intercambiador de calor de tubos aleteados.

Temperatura de salida del agua es de 165 °F

$$Q = 4580 \frac{\text{Kg}}{\text{h}} * 22 \text{ tubos} * 0.25 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} * (212 - 165)$$

$$Q = 1183930 \frac{\text{Kcal}}{\text{h}} = 469813.49 \frac{\text{BTU}}{\text{h}}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{Q}{m_{\text{AIRE}} * C_{P \text{ AIRE}}}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = \frac{469813.49}{40594 * 0.25}$$

$$\Delta T_{\text{AIRE}} = 46.29 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T_{\text{AIRE}}$$

$$T_2 = 147.5 \text{ }^\circ\text{F} + 46.29 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$T_2 = 193.7 \text{ }^\circ\text{F}$$

Fluido frío: aire con temperatura de entrada de 145°F (62.77°C) y temperatura de salida de 191.7 °F (88.72 °C).



$$\text{MLDT} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}}$$

$$\text{MLDT} = \frac{20.7 - 20}{\ln \frac{20.7}{20}}$$

$$\text{MLDT} = 21 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$U = 6.1$$

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T}$$

$$\dot{A} = \frac{449543.65}{6.1 * 21}$$

$$A = 3509.3 \text{ pie}^2$$

Dividiendo el área proyectada entre el área del conducto

$$\frac{3509.3}{20.91} = 167.82 \frac{\text{pie}^2}{\text{pie}^2_{\text{PROYECTADO}}}$$

Esta área corresponde con seis filas de tubos de 22 tubos cada fila.

## ACTIVIDADES Y PRODUCTOS CIENTÍFICOS QUE SE HAN GENERADO DE LA ACTIVIDAD DEL PROYECTO EN EL CONTEXTO IBEROAMERICANO.

### Relación de artículos publicados y presentaciones en eventos científicos vinculados al Proyecto CYTED IV.15

1. González S., E., García R., A., Pajón P., M., Sanjuán D., R., Turrado S., J., El pulpeo organosolv para papel ondulado como una vía de incrementar la integración fábrica de azúcar - papelera". Memorias de CIADYP **2000**.
2. Turrado S., J., Pajon P., M., Gonzalez S., E., Saucedo C., A., Perez R., S., Participación parcial de pulpa Organosolv utilizando bagazo de caña como alternativa para fortalecer la resistencia al aplastamiento (CMT) de papel Midium. Memorias de CIADYP **2000**.
3. García R., A., Bougarten S., H., Zickmann., Pajon P., M., Morales P., M., Potencialidades de la refinación de Pulpa Organosolv de bagazo en la producción de papel corrugado en Cuba. Memorias de CIADYP **2000**.
4. González S., E., Labordes M., Pedraza G., J., Rosa D., E., La incertidumbre en el escalado de desarrollos tecnológicos de la industria de procesos químicos. San José, Costa Rica. Memorias de ALTEC **2001**. San José, Costa Rica
5. González C., M., Pedraza G., J., Estado del arte de diferentes herramientas de síntesis de procesos para la prevención de la contaminación a través de la integración de procesos. I **Conferencia Internacional de Química de la UCLV. 2000, Cuba.**
6. Domínguez R., E., González S., E., Acevedo D., L., Los estudios previos inversionistas en la introducción de tecnologías limpias en las inversiones de los procesos industriales empleando la biomasa como materia prima". Memorias de Medio Ambiente Siglo XXI. **2001. Cuba.**
7. Pedraza Garciga, J.; E. González Suárez, P. Aguirre, E. Rosa Domínguez. La incertidumbre del impacto ambiental en el escalado de desarrollos tecnológicos al emplear la biomasa como fuente de productos químicos. Memorias de Medio Ambiente Siglo XXI. **2001. Cuba.**
8. González Suárez, E.; J. Turrado Saucedo, M. C. Area, F. Barreiro: El pulpeo con etanol una alternativa de tecnología limpia para la producción de papel onda a partir del bagazo de caña.. Memorias de Medio Ambiente Siglo XXI. **2001. Cuba.**
9. González Cortés, M.; E. González Suárez, L. Acevedo Duarte Integración de procesos para la prevención de la contaminación aplicado a una fábrica de papel onda. Memorias de Medio Ambiente Siglo XXI. **2001. Cuba.**
10. González Suárez, E.; H. Oquendo Ferrer, P. Aguirre, J. Pedraza Garciga, M. Laborde Domínguez.: Consideración de la incertidumbre en la aplicación de tecnologías limpias para la diversificación de la industria de la caña de azúcar. Memorias de Medio Ambiente Siglo XXI. **2001. Cuba.**
11. Turrado Saucedo, J.; M. Pajón Poblet, E. González, A.R. Saucedo, S. Salvador Obtención de papel para corrugar a partir de diferentes fibras alternativas". *Centróazúcar* **2.2001.85-92.**
12. Turrado Saucedo, J.; M. Pajón Poblet, E. González, A.R. Saucedo, S. Salvador Pérez. Médium Test value of Médium Paper Using Sugar Bagasse in the Furniture". *IPPTA Journal. India. Vol 12, Nro 2, June, 2001.3-9.*

13. González Suárez, E.; J. Turrado Saucedo, M. C. Area, F. Barreiro. Proyecto de investigación precompetitiva para determinar las posibilidades de inversión en una tecnología limpia en producción de papel onda a partir del bagazo. **I. Encuentro Nacional e Internacional de Gestión Tecnológica. Caracas. Venezuela. 15 al 21 de mayo del 2002.**
14. González Suárez, E.; E. Rosa Domínguez, L. Acevedo Duarte. Los estudios previos inversionistas en la gestión de negocios de transferencia de tecnología de los procesos industriales empleando la biomasa como materia prima. **I. Encuentro Nacional e Internacional de Gestión Tecnológica. Caracas. Venezuela. 15 al 21 de mayo del 2002.**
15. González Suárez, E.; J. Pedraza Garciga, P. Aguirre. La incertidumbre en el escalado de desarrollos tecnológicos al emplear la biomasa como fuente de productos químicos. **DIVERSIFICACIÓN 2002. Junio del 2002.**
16. González Cortés, M.; E. González Suárez, P. Aguirre. Integración de procesos para la prevención de la contaminación ambiental aplicada a una fábrica de papel. **DIVERSIFICACIÓN 2002. Junio del 2002.**
17. González Suárez, E.; M. C. Area, J. Turrado Saucedo, L. A. Lozano, F. Barreiros: Introducción a la minimización de la incertidumbre en la alternativa de tecnología de pulpeo con etanol para la producción de papel onda usando bagazo de caña de azúcar. (p. 14). *Centro Azúcar* 4 del **2002.**
18. González C., M., Acevedo L., González S., E., Reducción del consumo de agua y el vertimiento de residuos acuosos en una fábrica de papel e implementación del pulpeo organosolv. **Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel. Brasil, 2002.**
19. Santos Herrero, R; E. González Suárez; R. Sanjuan Dueñas; J. Turrado Saucedo; L. A. Lozano. Aproximación a la expresión de la Cinética del proceso de pulpeo con etanol de pulpas de alto rendimiento de bagazo de caña de azúcar. **Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel. Brasil, 2002.**
20. González Suárez, E.; J. Turrado Saucedo M. C. Area, F. Barreiro, L. A. Lozano. Aplicación del análisis de procesos en la minimización de la incertidumbre del pulpeo con etanol como alternativa integración material y energética de fábricas de azúcar y de papel onda. **Congreso Iberoamericano de Celulosa y Papel. Brasil, 2002.**
21. González C., M., Acevedo L., González S., E., La Integración de Procesos en la minimización del impacto ambiental. **Congreso de Química. México. 2002.**
22. González C., M., Acevedo L., González S., E., Aplicación de la Integración de Procesos a la reducción del consumo energético en una industria. **Conferencia Científica internacional de Ingeniería Mecánica. 2002. Cuba.**
23. González C., M., Acevedo L., González S., E., Reducción del consumo de agua y el vertimiento de residuos acuosos en una fábrica de papel e implementación del pulpeo organosolv. **Congreso ATAC. 2002. Cuba.**
24. González C., M., González S., E., Como mejorar la competitividad de la fábrica a través de la Integración de Procesos y la Estrategia Ambiental. **III Conferencia Internacional de Ciencias Empresariales. 2002. Cuba.**
25. González C., M., Mckenn T., L., González S., E., Alternativas para la integración energética en la fábrica de papel Damují. **III Edición Medio Ambiente Siglo XXI. 2003. Cuba.**
26. González C., M., Turrado S., J., González S., E., Alonso A., R., Modelación del proceso de tecnológico de la fábrica de papel Damují empleando pulpa con

- etanol para la prevención de la contaminación. **III Edición Medio Ambiente Siglo XXI. 2003. Cuba.**
27. González Cortés, M.; Luz Amparo Lozano, Erenio González Suárez. Condiciones óptimas de operación en el pulpeo de bagazo con etanol para la fabricación de cartón ondulado/40. Centro Azúcar 2, 2003
  28. González C., M., Turrado S., J., González S., E., Determinación mediante modelos matemáticos de las posibilidades de producción de papel onda en Damuji empleando pulpa al etanol. **II Conferencia Internacional de Química. 2003. Cuba.**
  29. Morales P., M., Gonzalez C., M., Area M., C., Aguilar S., Melo R., Pulpeo con etanol de bagazo a altas presiones. **II Conferencia Internacional de Química. 2003.**
  30. González C., M., Lozano L., A., Turrado S., J., González S., E., Condiciones óptimas de operación en el pulpeo de bagazo con etanol para la fabricación de cartón ondulado. **II Conferencia Internacional de Química. 2003. Cuba.**
  31. González C., M., González S., E., Acevedo D., L., La integración de procesos en la reducción del consumo energético en la industria química. **II Conferencia Internacional de Química. 2003. Cuba.**
  32. González Suárez, E.; R. de la Cruz Soriano, M. Laborde Domínguez, Dr. L. Acevedo Duarte. Aplicación del Análisis Complejo de Procesos en el análisis de alternativas de integración de un Complejo agroindustrial con planta de alcohol cercana. **TIPAL2003, Varadero, Marzo –Abril 2003.**
  33. González Suárez; E.; M. C. Area, J. Turrado Saucedo. L. A. Lozano, F. Barreiros: Posibilidades de empleo del etanol en la producción de pulpa para la producción de papel onda usando bagazo de caña de azúcar. **TIPAL2003, Varadero, Marzo –Abril 2003.**
  34. Machado B., S., González C., M., González S., E., Análisis preliminar de integración energética en la producción de derivados en la industria azucarera. **II Conferencia Internacional de Química. 2003. Cuba.**
  35. González Suárez, E., A. Lauchy Ceñudo, H. Oquendo Ferrer; L. Acevedo Duarte. La transferencia de tecnología para el desarrollo diversificado de la industria de la caña de azúcar, Centroazúcar/46.. **2003.**
  36. Santos Herrero, R. R. Sanjuán Dueñas, E. González Suárez, J. Turrado Saucedo, L. A. Lozano. Aproximación a la expresión de la cinética del proceso organosolv para evaluar su impacto sobre los consumos energéticos de la Papelera Damuji/45. Centro Azúcar 2, **2003.**
  37. González Cortés, M. M Morales Pérez, M. C. Área Aguilar, E. González Suárez. Calidad del papel para ondular producido con pulpa de recorte y pulpa organosolv cocida a alta presión. Milyn Centro Azúcar 3, 2003.
  38. González Suárez, E., J. Turrado Saucedo, M. C. Area, L. A. Lozano Uribe. La gerencia de conocimientos mediante la aplicación del análisis de procesos. Cu.03013. González Suárez, E., J. Turrado Saucedo, M. C. Area, L. A. Lozano Uribe. En memorias de ALTEC 2003, México. ISBN 970-31-0265-4.
  39. González Suárez, E.; J. Turrado Saucedo, M. C. Area, L. A. Lozano Uribe: Aplicación del Análisis complejo de procesos en el desarrollo e intensificación de los Procesos que emplean la biomasa como materia prima". **II Jornadas de investigación científico Tecnológicas de la UNAM, Posadas, Argentina.**
  40. González C. M., Peralta., L., M., González S., E. **2004.** Modelación y simulación de la etapa de cocción de bagazo con etanol en un digestor continuo Pandia. Revista Centro Azúcar No 4, 2003.

41. González C. M., Corsano, G., González S., E. **2004**, Integración Óptima en el Sistema de Reciclado de Aguas en Procesos Papeleros. Revista Ciencia Investigación y Tecnología, de Chile. 2004. ISSN 0253 5757.
42. González C. M., Villanueva R., G., González S., E. **2004**. Estimación de la difusividad de la lignina en la cocción de bagazo con etanol. Revista Centro Azúcar No 3, 2004.
43. Catá Salgado, Y.; E. González Suárez, M. González Cortes, J. Turrado Saucedo: Sistema de procedimientos en la consideración de la incertidumbre en el desarrollo de tecnologías limpias que emplean la biomasa de la caña de azúcar como materia prima. **Diversificación 2004**. Habana. **2004**.
44. González C. M., González S., E, S., Cata S., Y., Aguirre P., Corsano G., Impacto del pulpeo con etanol en la obtención de una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular. **Diversificación 2004**. **2004**, Cuba.
45. González C. M., González S., E, S., Cata S., Y., Aguirre P., Corsano G., Ahorro de energía a través de la integración de calor entre varias plantas. **Diversificación 2004**. **2004**. Cuba.
46. Cata Salgado, Y. E. González Suárez, M. González Cortes, J. Turrado Saucedo Contribución de la consideración de la incertidumbre en el desarrollo de tecnologías limpias en la industria de procesos químicos. III Taller Caribeño de energía y medio ambiente. **2004**. Cuba.
47. González C. M., González S., E, S., Cata S., Y., Aguirre P., Corsano G., El pulpeo con etanol para elevar la competitividad de fábricas de papel y su desarrollo prospectivo integrado a fábricas de derivados de la caña de azúcar. **III Taller Caribeño Energía y Medio Ambiente**. **2004**. Cuba.
48. González C. M., González S., E. Machado B., S., Cata S., Y., Alternativas para la integración energética entre varias plantas en un sitio total. **III Taller Caribeño Energía y Medio Ambiente**. **2004**. Cuba.
49. González C. M., González S., E, S., Aguirre P., Corsano G., Impacto global de una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular. **Conferencia Internacional de Química**. **2004**. Cuba.
50. González C. M., González S., E., Determinación mediante modelos matemáticos de las posibilidades de producción de papel onda en una fábrica empleando pulpa hidroalcohólica. **TIAP**. **2004**, Cuba.
51. González C. M., González S., E., Modelación y simulación de la etapa de cocción de bagazo con etanol en un digestor continuo Pandia. **TIAP 2004**, Cuba.
52. González C. M., González S., E., Aguirre P., Reducción del costo de tratamiento y el reciclo de residuales a través de la integración de masa. **Conferencia Internacional de Ciencias Empresariales**. **2004**. Cuba.
53. Mesa Garriga, L. E. González Suárez, R. Santos Herrero, M. Lopretti: Obtención de lignina del licor negro del pulpeo con etanol para obtener productos de alto valor agregado. **Memorias en CD del Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química**. **2004**. Cuba.
54. Mesa Garriga, L. E. González Suárez, X. Gabarrel Durany, G. Caminal: Detoxificación del licor negro del pulpeo con etanol por lacasa de Trametes versicolor. **Memorias en CD del Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química**. **2004**. Cuba.
55. Mesa Garriga, L. E. González Suárez, R. Santos Herrero, X. Gabarrel Durany: Reducción de la toxicidad del licor negro proveniente del pulpeo con etanol por *Phanerochaete chrysosporium*. **Memorias en CD de CIADICYP 2004**. España.

### **Libros Publicados:**

- Aplicación del análisis de procesos considerando la incertidumbre en la industria de pulpa y papel. Año 2003. Argentina, Editor: Erenio González Suárez.
- Los estudios previos para minimizar la incertidumbre en la absorción (asimilación) de tecnologías que emplean la biomasa como fuente de productos químicos y energía. Año 2004. Argentina, Editor: Erenio González Suárez

### **Tesis de Maestría defendidas en la temática del Proyecto IV.15 del CYTED:**

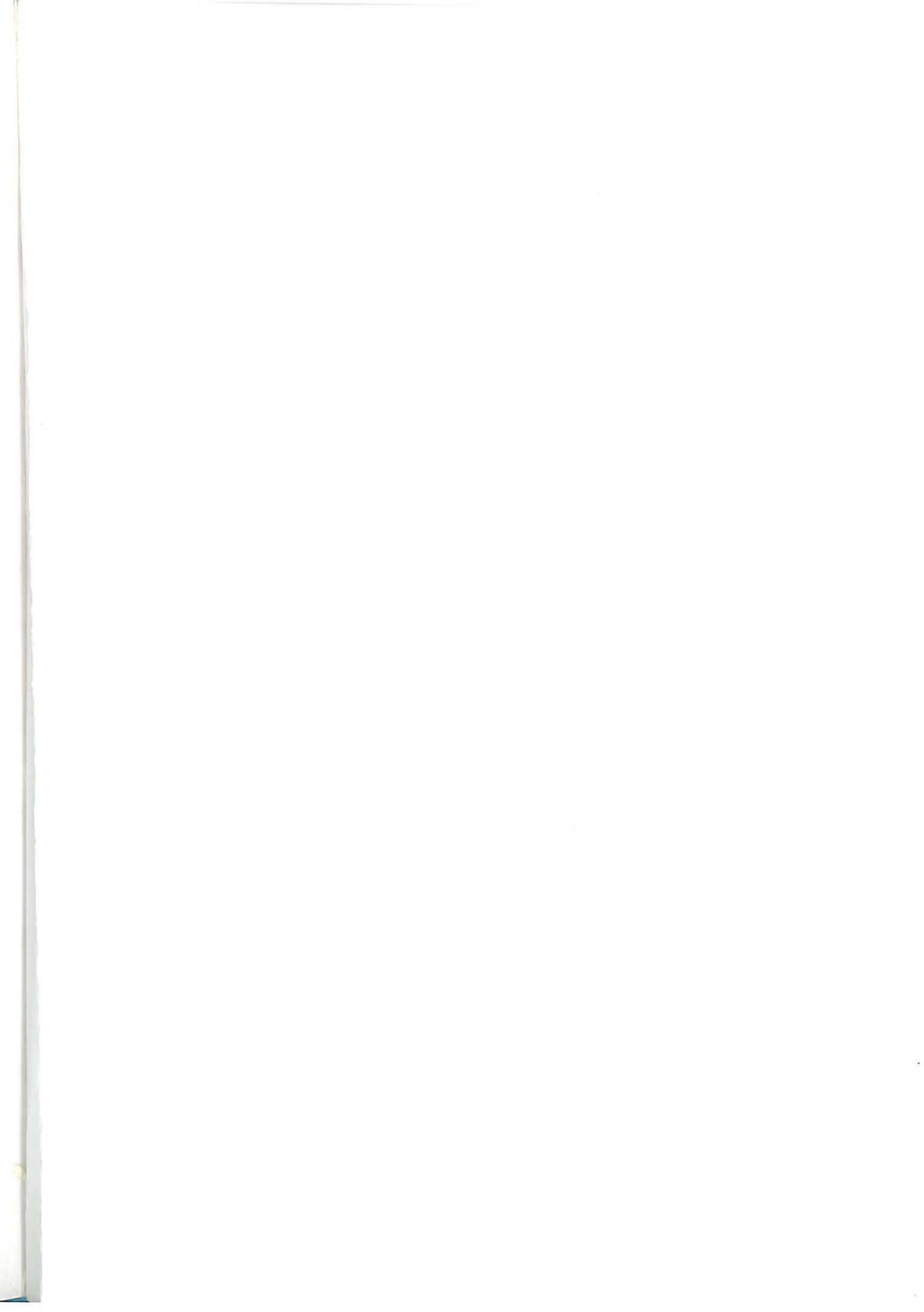
- Integración de procesos para la prevención de la contaminación aplicada a una fábrica de papel. Tesista: Ing.Meilyn González Cortés. Universidad Central de Las Villas, Cuba.Abril 2002.
- Remodelación de la planta de pulpa de la Empresa Papelera Damují para emplear el pulpeo con etanol en la producción de cartoncillo para ondular.Tesista: Ing. Rosaura Usagaua Ramos, Universidad Central de Las Villas, Cuba, Nov. 2004.
- Evaluación Técnica y Económica del Proceso de Producción de Cartoncillo para Corrugar a partir de Pulpa Hidroalcohólica de Bagazo mediante la Modelación y Optimización del proceso Tecnológico. Tesista: Ing.Ricardo Alonso González, Universidad Central de Las Villas, Cuba, Noviembre 2004.
- Alternativas de integración material y energética considerando la incertidumbre en una fábrica de azúcar y otras plantas derivados.Tesista:Ing.Yenlys Catá Salgado, Universidad Central de Las Villas, Cuba, Noviembre 2004.

### **Tesis de Doctorados defendidas en la temática del Proyecto IV.15 del CYTED:**

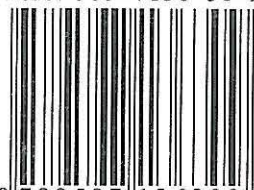
- Impacto global de una tecnología más limpia en la fabricación de papel par ondular Aspirante: Msc.Meilyn González Cortés, Universidad Central de Las Villas, Cuba, Diciembre 2004.
- Análisis del impacto de la incertidumbre de los balances de masa y energía de las fábricas de azúcar en los estudios previos inversionistas. Aspirante: Msc.Martha Faustina Nápoles García, Universidad Central de Las Villas, Cuba, Diciembre 2004.

### **Jornadas y Talleres CYTED en las cuales el Proyecto ha participado en su coordinación.**

- I Taller de Análisis de Procesos en condiciones de incertidumbre aplicado a la industria del papel.Cienfuegos, del 25 al 27 de Junio del 2002
- Jornadas iberoamericanas CYTED de biocombustibles. Cartagena de Indias, Colombia, 2 al 6 de Diciembre, 2002.
- I Taller de Integración Material y energética en la diversificación de la Industria de la caña de azúcar, Cuba, 2003.
- Jornadas Iberoamericanas CYTED de valorización de desechos agroindustriales con especial aplicación a los biocombustibles. Antigua, Agosto del 2003.
- Jornadas CYTED Centroamericanas y caribeñas de biocombustibles empleando caña de azúcar, Veracruz, México, Febrero, 2004.
- I Jornadas Iberoamericanas de Absorción (Asimilación) de Tecnologías empleando biomasa, Antigua, Guatemala, Julio 2004.
- Seminario CYTED: Biocombustibles en América Central y el Caribe, una cuestión de estado.San José, Costa Rica, Noviembre 2004
- II Taller de Integración Material y energética en la diversificación de la Industria de la caña de azúcar, Cuba, Diciembre 2004.



ISBN 959-7136-30-9



9 789597 136309