

JORGE FELIPE QUINTANA MOREIRA

**USO DE ANTRAQUINONA EN COCCIÓN KRAFT DE
Eucalyptus globulus Y *Eucalyptus nitens***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Q7u
2011

Quintana Moreira, Jorge Felipe, 1978-
Uso de antraquinona em cocção kraft de
Eucalyptus globulus e *Eucalyptus nitens* / Jorge Felipe
Quintana Moreira. – Viçosa, MG, 2011.
xi, 66f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: José Lívio Gomide.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 37-39

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Antraquinonas.
3. Indústria de celulose. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986114

JORGE FELIPE QUINTANA MOREIRA

**USO DE ANTRAQUINONA EN COCCIÓN KRAFT DE
Eucalyptus globulus Y *Eucalyptus nitens***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 19 de julho de 2011

Luiz Cláudio de Almeida Barbosa

Teresa Cristina Fonseca da Silva

José Lívio Gomide
(Orientador)

ÍNDICE

LISTADO DE GRÁFICOS	vi
LISTADO DE TABLAS	vii
NOMENCLATURA	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
RESUMEN	xi
1 INTRODUCCIÓN	1
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Proceso al Sulfato o Kraft	3
2.2 Aditivos de pulpaje	4
2.3 ¿Qué es la Antraquinona?	5
2.4 Mecanismo de Reacción de la Antraquinona.....	6
2.5 Aplicaciones.....	7
2.5.1 Incremento de Producción	7
2.5.2 Adición de AQ y su Efecto sobre Caldera Recuperadora	8
2.5.3 Escasez de Licor Blanco.....	9
2.5.4 Limitaciones del Área de Cocción.....	9
2.5.5 Beneficios Ambientales.....	10
2.5.6 Usos Industriales de AQ	10
3 EL SECTOR FORESTAL E INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL EN CHILE 12	
3.1 Demanda Mundial de Celulosa: del Pino al <i>Eucalyptus</i>	13
4 DESCRIPCIÓN ÁREA FIBRA LÍNEA 1, PLANTA ARAUCO	14
4.1 Descripción General de Planta Arauco	14

4.2	Fibra Línea 1, Planta Arauco	14
4.2.1	Área de Cocción	14
4.2.2	Área de Lavado.....	16
4.2.3	Área de Blanqueo	17
5	MATERIALES Y MÉTODOS	18
5.1	Materiales y Equipos.....	18
5.1.1	Madera.....	18
5.1.2	Antraquinona.....	18
5.1.3	Reactor de Laboratorio	19
5.2	Método	19
5.2.1	Parámetros de Cocción	19
5.2.2	Obtención de Pulpa	21
5.3	Análisis de Resultados.....	21
5.3.1	Diseño Experimental.....	22
5.3.2	Análisis Inferencial.....	23
5.3.3	Hipótesis	23
6	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
6.1	Rendimiento Clasificado	25
6.2	Rechazos	26
6.3	Álcali Residual	28
6.4	Tiempo Cocción	30
6.5	Sólidos en el Licor Negro	32
6.6	Viscosidad Intrínscica	34
7	CONCLUSIONES	36

8	BIBLIOGRAFÍA	37
8	ANEXO 1: Características de la Solución de AQ	41
9	ANEXO 2: Procedimientos y Normas de Análisis.	42
10	ANEXO 3: Resultados	42
11	ANEXO 4: Datos Laboratorio	49
12	ANEXO 5: Gráficos.....	52
13	ANEXO 6: Prueba de Rangos Múltiples	57

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Efecto de AQ en Pulpaje Kraft.....	5
Figura 2: Molécula de Antraquinona.....	5
Figura 3: Pérdida de AQ.....	7
Figura 4: Efecto de la AQ sobre el Poder Calorífico y Sólidos del Licor Negro ingresando a recuperación.....	9
Figura 5: Batería Digestores Batch, Planta Arauco.....	15
Figura 6: Digestores Batch, Planta Arauco.....	15
Figura 7: Reactor de Laboratorio M/K System.....	19

LISTADO DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Rendimiento Clasificado v/s Carga AQ.....	25
Gráfico 2: Rechazos v/s Carga AQ	27
Gráfico 3: Alcalí Residual v/s Carga AQ.....	29
Gráfico 4: Tiempo Cocción v/s Carga AQ.....	31
Gráfico 5: Sólidos Licor Negro v/s Carga AQ	33
Gráfico 6: Viscosidad v/s Carga AQ	34

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Resultados Industriales de Uso de AQ	11
Tabla 2: Parámetros de cocción	20
Tabla 3: Comparación efecto sumativo AQ	28
Tabla 4: Ahorro de Álcali Residual.....	30
Tabla 5: Ahorro de Tiempo de Cocción	32

NOMENCLATURA

1. AA: Álcali activo.
2. ADTm: Tonelada seca al aire en la máquina.
3. AHQ: Hidroantraquinona.
4. AQ: Antraquinona.
5. bms: Base madera seca.
6. COPEC: Compañía de Petróleos de Chile.
7. D: Dióxido de cloro.
8. ECF: Elemental Chlorine Free (Libre de cloro elemental).
9. Ep: Extracción alcalina con peróxido.
10. S/G: Relación de lignina Siringilo y Guayacilo.
11. TADC: Torre de alta densidad de pulpa café.
12. TRS : Total Reduced Sulfur (Azufre Reducido Total)
13. %pp: Porcentaje peso/peso.

RESUMO

QUINTANA MOREIRA, Jorge Felipe, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Uso de antraquinona em cozimentos kraft de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens***. Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Adair José Regazzi.

Foi analisada, experimentalmente, o efeito da adição de antraquinona ao processo kraft convencional para produção de celulose de mistura de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. Foram analisados aumentos da velocidade da reação de deslignificação e estabilidade dos carboidratos, utilizando condições industriais de cozimento batch da Celulosa Arauco y Constitucion SA, Planta Arauco. Para alcançar kappa constante (15 e 17) foram modificados os tempos de cozimentos e foram utilizadas diferentes dosagens de antraquinona. Foram estabelecidas relações lineares entre a dosagem de antraquinona e o rendimento depurado, o teor de rejeitos, o alcali residual e o teor de sólidos no licor residual. Para a dosagem máxima de AQ utilizada (0,10%) foram obtidos, para ambos os níveis de kappa, aumentos de 1,95% e 1,32% nos rendimentos depurados, economias de 14,2% e 50,4% nas cargas de álcali e decréscimos nos tempos de cozimento de 13 e 11 minutos para kappa 15 e 17, respectivamente.

ABSTRACT

QUINTANA MOREIRA, Jorge Felipe, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Use de anthraquinone for batch kraft cooking of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Rubens Chaves de Oliveira and Adair José Regazzi.

In the present study it was verified in an experimental way the effect of anthraquinone's addition to conventional batch cooking process for an industrial mixture of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens*; regarding its capacity to increase the speed of the delignification and stabilization of cellulose and hemicelluloses. The objective was achieved by laboratory experiments using industrial batch cooking conditions of Celulosa Arauco and Constitution S.A., Planta Arauco. To obtain a kappa 15 and 17, the H Factor was modified by means of cooking time and different dosages of anthraquinone were used. It was possible to establish linear relationship between dosages of anthraquinone and screened yield, rejects, residual alkali, cooking time and the black liquor solids. Particularly, for AQ's maximum dosing used (0,1 % odw) it was obtained, for both Kappa levels, an increase of 1.95% y 1.32 of screened yield, a saving of 14.2% y kappa 15 and 17, respectively.

RESUMEN

MOREIRA, Jorge Felipe Quintana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julio, 2011. **Uso de Antraquinona en Cocción kraft de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*** Orientador: José Lívio Gomide. Consejeros: Rubens Chaves de Oliveira y Adair José Regazzi.

En la presente disertación se verificó de manera experimental el efecto de la adición de Antraquinona al proceso de cocción batch convencional para una mezcla industrial de *Eucalyptus globulus* – *E. nitens*.; en lo que respecta a su capacidad de aumentar la velocidad de la reacción de deslignificación y proporcionar estabilidad a las hemicelulosas y celulosas de la fibra. Lo anterior se logró con experiencias de laboratorio fijando las condiciones de cocción de acuerdo a la operación de los digestores batch de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco. Donde para obtener un kappa constante (15 y 17) se modificó el Factor H mediante el tiempo de cocción, en distintos niveles de carga de Antraquinona. Se pudo establecer una relación lineal entre la dosificación de Antraquinona y los parámetros estudiados: rendimiento clasificado, rechazos, álcali residual, tiempo de cocción y sólidos en el licor negro. Particularmente, para la máxima dosificación de AQ utilizada en este estudio (0,1% bms) se obtuvo para ambos niveles de Kappa –respecto al blanco o testigo- un aumento de 1.95% y 1.32 de rendimiento clasificado, un ahorro de álcali de 14.2% y 50.4% y una disminución de tiempo de cocción de 13 min y 11 min para Kappa 15 y 17, respectivamente.

1 INTRODUCCIÓN

Ya desde los años 70, se conoce a la antraquinona como un poderoso agente catalizador de la reacción de deslignificación. En general, se señala que el proceso kraft-AQ surgió para superar deficiencias del proceso convencional; como son, los malos olores provocados por compuestos sulfurados de bajo peso molecular liberados durante la cocción y la baja selectividad del proceso. Es así que, inicialmente, se pensó su uso como complementación del efecto catalítico del ión HS^- que conduciría a la reducción de la sulfidez de una cocción convencional. Sin embargo, su uso se justifica más por el aumento de rendimiento que se alcanza debido al efecto estabilizante sobre los carbohidratos, en medio alcalino, que se adiciona al efecto del ión HS^- al mantener la sulfidez del proceso convencional.

Hoy en Chile sólo dos Líneas de producción de celulosa blanqueada (softwood) utilizan de forma regular aditivo de cocción a base de Antraquinona, por lo que su utilización puede tener un importante potencial a nivel industrial, considerando que cada vez los estándares de producción son más rigurosos. Por consiguiente, Celulosa Arauco y Constitución S.A. con el objetivo de optimizar los procesos, con el tiempo ha abierto sus unidades productivas al uso de este tipo de aditivos, considerando que puede tener beneficios económicos y ambientales en sus unidades de producción.

- Alcances del Estudio

Este estudio contempla estudiar a escala de laboratorio el uso de Antraquinona como aditivo de cocción en un proceso kraft en Digestores Batch convencionales, utilizando una mezcla industrial de *Eucalyptus globulus*- *Eucalyptus nitens*.

Este estudio se desarrolla en el marco de una Tesis de Investigación para dar cumplimiento a las exigencias del curso de postgrado de Maestría Profesional.

- Objetivo General

Estudiar el efecto de la adición Antraquinona en un proceso de cocción batch convencional en dos niveles de Kappa para una mezcla industrial de *Eucalyptus globulus*- *E. nitens*.

- Objetivos Específicos

1. Estudiar el efecto de la adición de Antraquinona en el rendimiento pulpable.
2. Verificar el efecto de la AQ sobre el ahorro de álcali en la cocción.
3. Verificar el efecto de la AQ sobre la aceleración de la reacción de deslignificación.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Proceso al Sulfato o Kraft

El proceso al sulfato, también denominado proceso kraft, deriva del proceso a la soda y surge como una búsqueda de un compuesto de reposición de la soda, originalmente se intentó adicionar carbonato de sodio (Na_2CO_3) pero su actividad es prácticamente nula. Por ello, se experimentó la reposición con sulfato de sodio (Na_2SO_4), el que sufre una reducción a la forma de sulfuro de sodio (Na_2S) (Melo R., 2001).

La designación original de “proceso al sulfato” nace del empleo de sulfato de sodio como reactivo de reposición, nomenclatura que en la actualidad tiende a desaparecer reemplazada por “proceso kraft”, derivada de la notable mayor resistencia de la pulpa en comparación con la obtenida con otros procesos (el significado de la palabra alemana kraft es fuerza o resistencia).

Sus rendimientos varían entre un 40 y 60% y ventajosamente requiere tiempos de cocción bajos que los procesos sulfonantes (ácidos); además de ser poco selectivos en cuanto a la madera utilizada ya que se pueden emplear tanto leñosas como maderas blandas con importantes contenidos de lignina residual (Barba C., 2002).

El pulpaje kraft tradicional se caracteriza por una baja selectividad de la deslignificación, especialmente durante la etapa inicial y final del proceso. En este proceso la cocción debe detenerse con alto contenido de lignina residual a fin de evitar la degradación de carbohidratos, pérdidas de rendimiento, propiedades de resistencia y blanqueabilidad. De aquí ha surgido el interés por introducir cambios en el proceso que permitan llevar la deslignificación a niveles más bajos de lignina residual, manteniendo las propiedades de la pulpa (Torres A., 1995).

El proceso kraft convencional, de amplia aceptación, presenta algunas desventajas que se pueden resumir de la siguiente manera:

- El rendimiento en pulpa es bajo si se compara con el contenido de carbohidratos en la madera.

- La deslignificación consume una importante cantidad de álcali y se requieren tiempos largos y temperaturas elevadas.
- Hay generación de gases de mal olor derivados de la presencia de compuestos de azufre reducido.
- La lignina residual debe eliminarse en un proceso adicional de blanqueo con problemas de costo y contaminación ambiental

Lo anterior, lleva al desarrollo de modificaciones tendientes a superar estas limitaciones a través de cambios de procesos y/o de operación.

La mayor parte de las modificaciones del proceso buscan favorecer la retención de los carbohidratos por estabilización de los grupos terminales de sus moléculas poliméricas. Otras apuntan, específicamente, a la disminución de los órganos-clorados en los efluentes de blanqueo. Entre los métodos que modifican el proceso existente, sólo dos se utilizan en la práctica industrial: la adición de antraquinona (AQ) y la cocción con polisulfuro. El presente estudio se basa en el análisis del primer método: la adición de AQ.

2.2 Aditivos de pulpaje

En procesos de pulpaje alcalinos se han estudiado aditivos que estabilizan los polisacáridos para evitar su degradación, esto asegura su retención, lo que conlleva a incrementos en rendimientos de pulpaje y reducción en consumo de álcali para un grado de deslignificación deseado.

Entre los aditivos estudiados se pueden mencionar, borohidruros, polisulfuros, hidrazinas y quinonas. De entre estos destaca la antraquinona, que ha presentado los mejores beneficios en ganancias significativas de rendimiento en pulpa y tasas de deslignificación (**Figura 1**), calidad de pulpa, reducción de kappa sin incremento de carga a caldera recuperadora, reducción de sulfidez y consecuente reducción de emisiones de TRS.

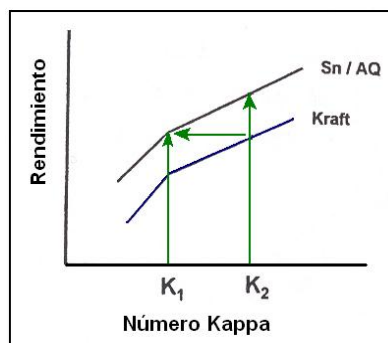


Figura 1: Efecto de AQ en pulpage kraft (Bryce J., 1990; Gomide J.L., 2003)

2.3 ¿Qué es la Antraquinona?

Industrialmente, la antraquinona (AQ) es una sustancia de color amarillo que se utiliza como catalizador en el proceso de cocción de la madera. En su estado elemental, su forma molecular es $C_{14}H_8O_2$, de peso molecular igual a 208,23 g/gmol, con densidad de 1,483 g/cm³ y temperaturas de fundición y ebullición de 286°C y 378,8 °C; respectivamente. En suspensión comercial, sus propiedades dependen de la cantidad de sólido activo presente y de las características que cada proveedor potencie en su producto comercial (Blain T., 1992; Flández J., 2006).

De acuerdo a las características de la suspensión comercial, normalmente, es adicionada por medio de una bomba a la línea principal de alimentación de licor al digestor. La **Figura 2** ilustra su forma estructural.

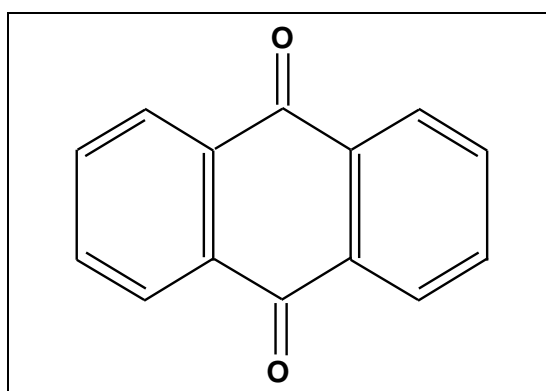


Figura 2: Molécula de Antraquinona (Deal H., 1996)

2.4 Mecanismo de Reacción de la Antraquinona

Está demostrado que la AQ, en procesos alcalinos de pulpaje, trabaja con dos efectos:

1. Aceleración de la reacción de deslignificación
2. Estabilización de los carbohidratos y preservación del rendimiento.

La reacción de la AQ con los carbohidratos de la madera, se debe a la reducción electroquímica o transferencia de electrones desde los grupos aldehídos terminales de los polisacáridos de la fibra, hasta la molécula de AQ. La pérdida de electrones de los grupos aldehídos (mediante oxidación) los transforma en grupos carboxílicos, permitiendo de esta forma una estabilización de las moléculas de polisacáridos. Esta estabilización evita la pérdida de rendimiento por "*peeling*", fenómeno que consiste en la repetida depolimerización y degradación de los azúcares externos de las cadenas de polisacáridos. Desde que se comenzó a utilizar la AQ en los procesos de pulpaje alcalino, se ha notado un incremento del rendimiento por efecto de la disminución del quiebre en la parte final de la cadena de los polisacáridos, constituidos por celulosas y hemicelulosas (Blain T, 1992).

La transferencia de electrones hacia la molécula de AQ la transforma a una forma reducida, probablemente en Hidroantraquinona o AHQ.

Generalmente, el mecanismo aceptado para la aceleración del pulpaje con AQ implica la reacción de la AHQ transitoria sobre las estructuras de lignina reactivas, formadas desde el ataque del álcali -presente en la condiciones de cocción- sobre las estructuras fenólicas en la lignina original de la madera. Los electrones transferidos hacia las estructuras de lignina permiten regenerar la forma original oxidada de la AQ.

Los mecanismos descritos hasta el momento sugieren que la AQ debe ser adicionada tempranamente en la cocción para que exista un máximo efecto, pues aquellos polisacáridos degradados antes de la acción de la antraquinona pueden estabilizarse, sin embargo, el daño que presentan es irreversible.

La antraquinona si bien presenta una regeneración durante el proceso no es eterna en la cocción, pues presenta combinaciones químicas irreversibles con

algunas partes reactivas de la lignina. Se ha observado que en el licor negro presente al final de la cocción, sólo se mantiene del orden del 25% de la carga inicial de AQ, de la cual parte se recircula si se tiene Digestores Batch y el resto es derivado a la Caldera Recuperadora en el licor negro débil.

La Figura 3 muestra de forma simplificada la reacción redox del mecanismo de la AQ.

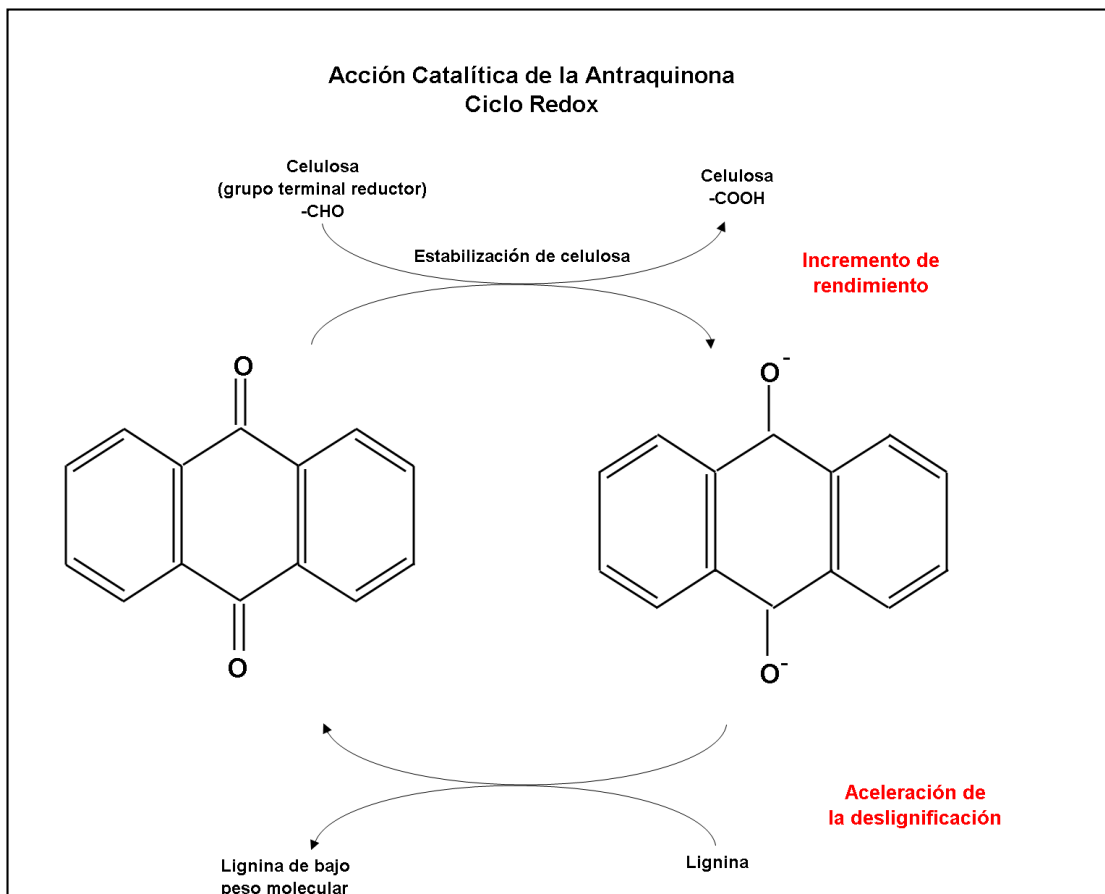


Figura 3: Pérdida de AQ (Blain T, 1992)

2.5 Aplicaciones

2.5.1 Incremento de Producción

Desde que la AQ se comenzó a utilizar en el año 1977 su principal objetivo fue el aumento de capacidad de las unidades industriales, mediante el levantamiento de los cuellos de botellas o *"bottleneck"*. La baja inversión que significa su aplicación, junto con su capacidad de aceleración de deslignificación y de incremento de rendimiento son fundamentales para estos fines (Holton T., 1977).

La AQ no significa que levante todos los cuellos de botella de una fábrica, por lo que es muy importante que las demás áreas de la unidad productiva estén preparadas para su uso, por ejemplo, no sirve de nada un aumento de producción en el área de Digestores si la máquina de secado o blanqueo están al máximo de su capacidad.

2.5.2 Adición de AQ y su Efecto sobre Caldera Recuperadora

El rendimiento determina la calidad de la materia orgánica presente en el licor negro al final de la cocción, por lo que indirectamente define su poder calorífico. Si la cantidad de celulosa y hemicelulosa disminuye en el licor negro (mayor rendimiento), los fragmentos de lignina estarán en mayor proporción, mejorando el poder calorífico del licor negro.

Un ejemplo de lo anterior se presenta en la Figura 4, en la cual se aprecia el comportamiento de los sólidos y que la carga calórica neta a la caldera recuperadora disminuye 1,7% cuando se adicionó 0,2% de AQ en el pulpaje (Adams T.N., 1995).

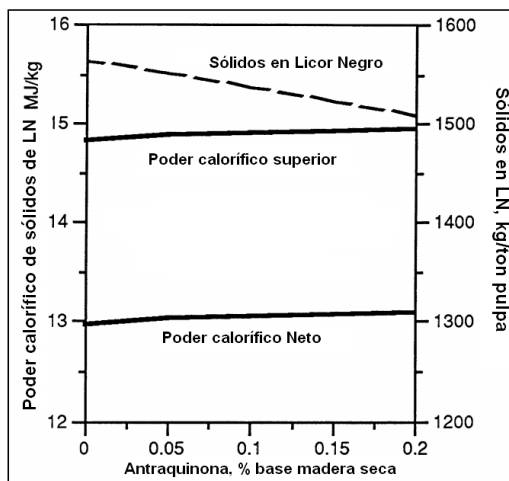


Figura 4: Efecto de la AQ sobre el poder calorífico y sólidos del licor negro ingresando a recuperación

2.5.3 Escasez de Licor Blanco

La escasez de licor blanco puede ser causa de un problema en el área de caustificación y/o del horno de cal. La adición de AQ en dosificaciones del 0,05%-0,1% pueden significar ahorros de 8-10% de álcali efectivo. Sin embargo, el 2-4% de aumento de producción por peso de madera también es una gran ayuda.

Por lo tanto, usar AQ es muy beneficioso para mantener la producción en tiempos de escasez de licor blanco o reducir el excesivo consumo de álcali cuando las condiciones de la madera no son las más apropiadas, por ejemplo, inicio de pudrición o presencia de corteza.

2.5.4 Limitaciones del Área de Cocción

Esta debe ser la aplicación más directa que se conoce para la AQ, esencialmente por los dos beneficios directos ya mencionados: Aceleración de la deslignificación y aumento de rendimiento. Las dosificaciones varían según el tipo de madera pero se conocen dosificaciones entre 0,05 y 0,1% para tener incrementos importantes de rendimiento. La aceleración de la deslignificación es utilizada para reducir el factor H, modificando el tiempo de cocción, o bien reduciendo la aplicación de licor blanco.

El aumento de rendimiento está directamente relacionado con el aumento de producción. Sin embargo, una aceleración de la deslignificación permite aumentar el flujo de madera en los Digestores continuos sin problemas de cuellos de botella en la alimentación de astillas. Para los Digestores Batch la disminución del Factor H mediante la modificación del tiempo de cocción, permite tener una mayor disponibilidad operativa entre los ciclos de los equipos.

2.5.5 Beneficios Ambientales

En términos del efecto catalítico que tienen sobre el pulpaje kraft, la AQ y el ión hidrosulfuro son aparentemente equivalentes, aunque la AQ es mucho más eficaz. Esto no es sorpresa, por lo tanto, la magnitud del efecto de aceleración en la cocción proporcionada por la AQ tiene un máximo cuando la sulfidez es 0% y va decreciendo a medida que va aumentando el valor de la sulfidez en el licor. Así el pulpaje Kraft se ve muy poco influenciado por la AQ cuando la sulfidez alcanza valores cercano a 45% (Blain T, 1992)-

No es sorpresa que el ion hidrosulfuro afecte negativamente el aumento de rendimiento proporcionado por la adición de AQ, pues este último no afecta directamente este parámetro. El reemplazo de sulfuro por AQ no está orientado a obtener ganancias sobre la producción de pulpa, sino más bien a reducir las emisiones gaseosas de azufre en su estado reducido (TRS) sigla que en inglés significa **Total Reduced Sulfur** debido a que el azufre está presente en su estado de oxidación más bajo o reducido (S^{-2}). En el pulpaje Kraft los compuestos TRS son principalmente: Sulfuro de Hidrógeno (H_2S), Metil Mercaptano (CH_3SH), Sulfuro de Dimetilo (CH_3-S-CH_3) y Disulfuro de dimetilo ($CH_3-S_2-CH_3$) (Osses M., 1996)-

2.5.6 Usos Industriales de AQ

La Tabla 1 presenta resultados industriales en el uso de AQ, si bien los datos son de una publicación de 1996, son una buena referencia de aplicaciones fabriles (Deal H., 1996).

Tabla 1: Resultados industriales de uso de AQ

Fábrica	Tipo Pulpa	Tipo digestor	Adición de SAQ, %	Resultados	Incremento Rendimiento, %
1	UKP Softwood	Kamyr	0,03	Reducción AA 1,5%	1,5%
2	UKP Softwood	Batch	0,03	Reducción AA 2,0%	1,8%
3	BKP Hardwood	Kamyr	0,03	Reducción AA 1,7%	1,5%
4	BKP Hardwood	Batch	0,03	Reducción AA 1,5%	1,5%
5	BKP Hardwood	Kamyr	0,03	Reducción AA 0,8%	0,7%
6	BKP Hardwood	Batch	0,03	Reducción AA 1,5%	1,0%
7	BKP Hardwood	Batch	0,03	Reducción AA 1,0%	1,0%
8	BKP Hardwood	Kamyr	0,03	Reducción Temperatura, 3°C	1,0%
9	UKP Softwood	Kamyr	0,02	Reducción Temperatura, 3°C	1,0%
10	BKP Polysulfide Hardwood	Kamyr	0,02	Reducción AA 0,6%	0,9%
11	BKP Hardwood	Batch	0,022	Reducción AA Sin valor	0,7%
12	BKP Hardwood	Batch	0,05%	Reducción de tiempo 30%	1,5%
13	UKP Softwood	Kamyr	0,03	Reducción Temperatura, 3°C	1,4%
14	BKP Hardwood	Batch	0,025	Reducción Temperatura, 3°C	1,0%

3 EL SECTOR FORESTAL E INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL EN CHILE

Chile posee 2,3 millones de hectáreas de plantaciones de especies exóticas de rápido crecimiento de los géneros *Eucalyptus* y *Pinus*. De ellas 1.457.000 corresponden a Pino Radiata y 661.000 a Eucalytus (*Globulus* y *Nitens*) (INFOR 2010). El patrimonio de ARAUCO alcanza a 1,61 millones de hectáreas de las cuales más de 1 millón son plantaciones forestales y 326.000 hectáreas corresponden a bosque nativo (Empresas Arauco, 2009).

La industria forestal representa el 3% del producto interno bruto (PIB) y constituye la segunda actividad económica más importante después de la minería.

Actualmente las plantaciones forestales de especies exóticas sustentan una economía centrada en las exportaciones y basada principalmente en la producción de fibra para celulosa y papel. La celulosa es el producto más exportado y representa en torno al 47% de todas las exportaciones de productos forestales.

El acelerado crecimiento económico de la industria forestal chilena en las últimas décadas se constata en la generación de divisas, desde 855 millones de dólares en exportaciones al año 1990 hasta alcanzar los 4.162 millones de dólares en el año 2009, ocupando el segundo lugar después del sector minero.

Los principales productos exportados son: pulpa química (pino y eucalipto) (47%), madera aserrada (7%), astillas (7%), tableros y chapas (10), remanufacturas de madera (13%), otros (16%). En particular, las pulpas químicas participan con un total de 1.975 millones de dólares FOB en torno del 47% del valor exportado por este sector. Por otra parte el valor total exportado de pulpa química del año 2009 se divide en 988,9 millones de dólares en pulpa blanqueada de pino radiata, 817,1 millones de dólares e pulpa blanqueada de eucalyptus, 168,5 millones de dólares en pulpa cruda de pino radiata y 0,3 millones de dólares en otras pulpas.

En el ámbito latinoamericano Chile es un importante productor de pulpas de madera. Durante el año 2009 se produjeron 503.000 toneladas de pulpa mecánica y 4.490.000 toneladas de pulpa química, estas últimas provenientes del proceso Kraft, lo que hace un total de 4.993.000 toneladas métricas. Las empresas más importantes en este rubro son Celulosa Arauco y Constitución S.A. y empresas CMPC.

En varios países del mundo el abastecimiento de la industria de pulpa y papel está basado en plantaciones del género *Eucalyptus*, siendo Australia, Brasil, República de Sud África, España y Portugal los países en donde se hace un mayor uso de estas especies. En Chile, el empleo de madera de *Eucalyptus* en la producción de pulpa ha tenido un incremento sostenido en el tiempo, llegando a ser de 10,91 millones de m³ ssc durante el año 2009, valor que representa el 29,98% del consumo total de madera por parte de esta industria (Instituto Forestal de Chile, 2010).

3.1 Demanda Mundial de Celulosa: del Pino al Eucalyptus

Una de las tendencias que se viene dando con fuerza en el mercado forestal mundial, y específicamente en el de la celulosa, es la migración en la utilización del pino como materia prima hacia el eucalipto, debido a su menor precio respecto del pino y al posicionamiento como especie *prime* para la industria de la celulosa por las características y rendimiento de su fibra, comparada con el pino. La industria chilena no ha estado ajena a este efecto, y por primera vez (a partir de 2006) las plantaciones de eucalipto han ido superando a las de pino. Asimismo, a partir de 2005 el consumo industrial de madera de eucalipto ha ido aumentando a tasas promedio de 13% anual, mientras que el consumo de madera de pino decreció en 0,5% al año en el mismo periodo (Industria Forestal Chilena, 2008).

En Chile, el consumo de eucalipto ha pasado de dos millones de metros cúbicos a mediados de la década de los 90 a casi siete millones de metros cúbicos en 2006; y según estimaciones de un estudio de INFOR, podría llegar a cerca de 14 millones de metros cúbicos en el año 2015 (Industria Forestal Chilena, 2008).

4 DESCRIPCIÓN ÁREA FIBRA LÍNEA 1, PLANTA ARAUCO

4.1 Descripción General de Planta Arauco

Planta Arauco pertenece a Celulosa Arauco y Constitución S.A. ubicada en la comuna de Arauco, Chile. Consta de dos unidades independientes de producción Kraft.

Línea 1 (en servicio desde 1968) produce desde octubre de 2005 sólo fibra corta blanqueada (ECF, 3 etapas) con mezcla de madera de *Eucalyptus globulus*- *E. nitens* en proporción 80/20, respectivamente. La generación de astillas de 800 ADTm/día se realiza en la Planta.

Línea 2 (en servicio desde 1992) produce fibra larga blanqueada (ECF, 5 etapas) de *Pinus radiata*, donde la mayor proporción de astillas es por generación propia y una fracción menor – del orden de 30% - es contribución de externos. En total una generación de astillas de 1440 ADTm/día.

4.2 Fibra Línea 1, Planta Arauco

4.2.1 Área de Cocción

El área de cocción está constituida por 7 Digestores Batch Convencionales de 200 m³ cada uno, donde normalmente se producen 40-41 cocciones diarias. La alimentación de astillas es por un sistema común de correas transportadoras y otro de alimentación de licor; además todos descargan de forma independiente a un estanque de soplado, que es el inicio del proceso continuo de fabricación de celulosa. En la **Figura 5** se ilustra la batería de Digestores Batch de Planta Arauco y en la **Figura 6** una descripción general de una unidad independiente

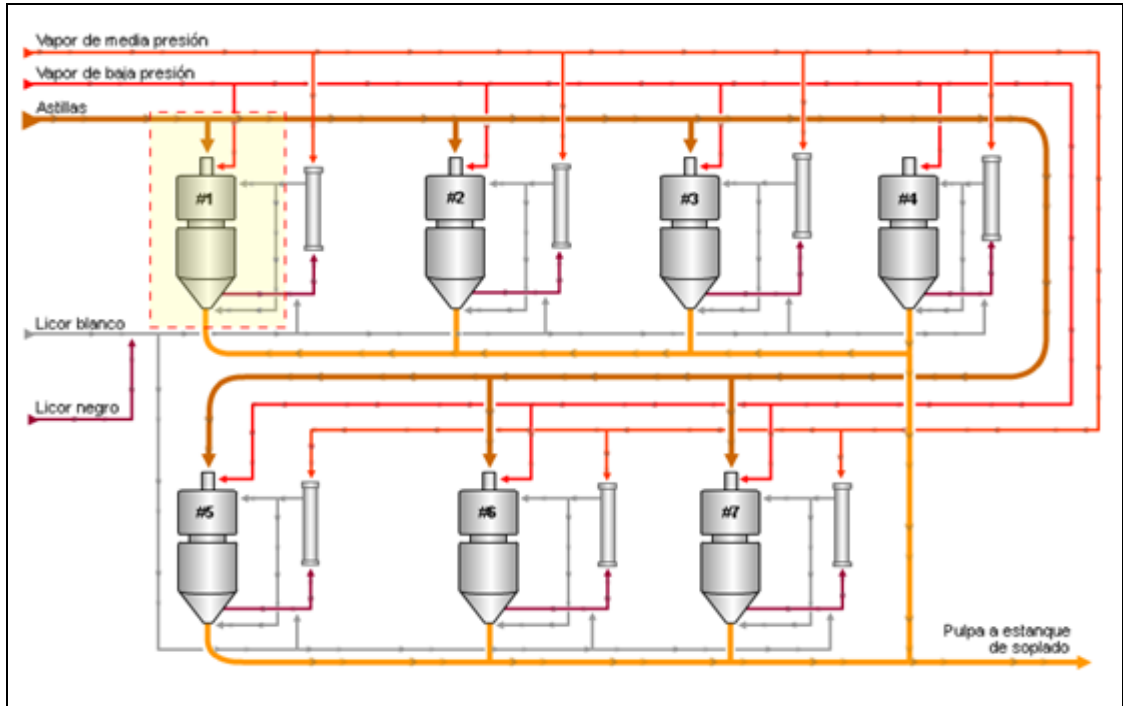


Figura 5: Batería Digestores Batch, Planta Arauco

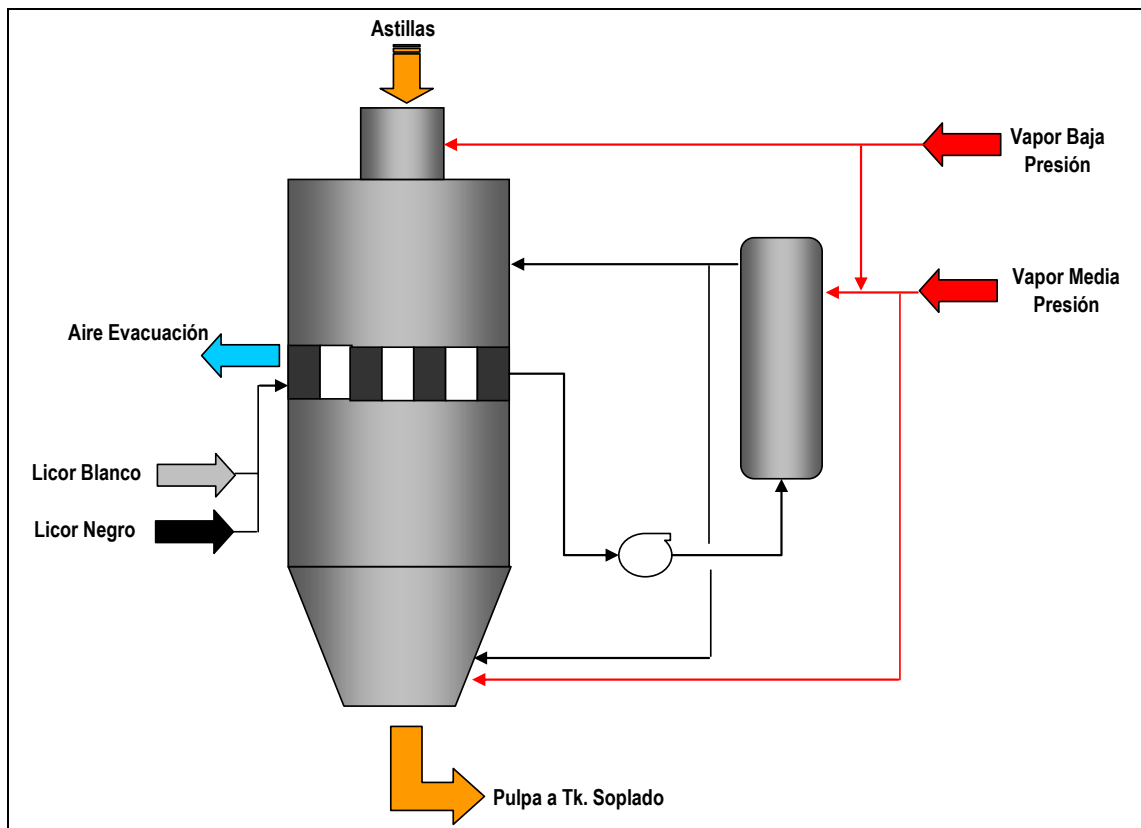


Figura 6: Digestores batch, Planta Arauco

Considerando la importancia de las condiciones operacionales de los digestores batch de Planta Arauco en este estudio, la muestra un resumen de ellos:

Parámetro	Condición
Mezcla Eucalyptus Globulus/Nitens	80/20
Carga de Álcali Activo (Na ₂ O)	14,0-16,0%
Razón Licor Madera	4:1
Sulfidez	30 %
Temperatura Máxima	165°C
Presión Máxima	6,5 bar
Kappa Objetivo Actual	15 ± 0,5

4.2.2 Área de Lavado

La pulpa con un Kappa del orden de $15 \pm 0,5$ se bombea del Estanque de Soplado a uno de Homogenización, donde se estabiliza la consistencia, de aquí se alimentan dos líneas independientes de Lavado, que están constituidas por un separador de nudos y dos Lavadores en serie del tipo Coru-Deck. Ambas Líneas convergen para alimentar una batería de 4 etapas de Harneros de pulpa café, donde los rechazos son recuperados a los Digestores y el aceptado enviado a una Prensa de pre-deslignificación (Tipo DPA-Metso).

La deslignificación con oxígeno (Dualox) posee dos reactores con tiempos de residencia de 10 y 60 minutos. Actualmente, índice Kappa de entrada y salida son 15 y 10, respectivamente. Luego, el flujo de pulpa es conducido a una Prensa (Tipo DPA-Metso) para terminar alimentando una torre de almacenamiento de pulpa café.

4.2.3 Área de Blanqueo

El área de Blanqueo se inicia en la torre de alta densidad de pulpa café (TADC), donde la fibra con Kappa cercano a 10 es alimentada a una nueva Prensa (Tipo DPA-Metso) y luego a una etapa común de Dióxido de Cloro. En esta parte del proceso el blanqueo se divide en dos Líneas, donde cada una de forma independiente tiene una etapa E_p y D_1 . En resumen, el Blanqueo ECF es en tres etapas con una secuencia $D_0E_pD_1$, donde el objetivo de blancura en la pulpa es 90%ISO.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales y Equipos

5.1.1 Madera

La materia prima para desarrollar este estudio, fueron astillas industriales provenientes de dos centros industriales:

1. *Eucalyptus globulus*: Estas astillas fueron obtenidas mediante un muestreo acumulativo en la correa que alimenta a los Digestores Batch convencionales en Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Arauco.
2. *Eucalyptus nitens*: Estas astillas fueron obtenidas mediante un muestreo acumulativo en la correa que alimenta a los Digestores del tipo Super Batch de Celulosa Arauco y Constitución S.A., Planta Valdivia.

5.1.2 Antraquinona

Considerando que en Planta Arauco existen dos proveedores autorizados para el suministro de Antraquinona con similares beneficios del producto, se utilizó aquella que contenía mayor cantidad de AQ en la suspensión comercial.

La muestra del aditivo se obtuvo de forma acumulativa desde los contenedores comerciales proporcionados por el proveedor para el proceso productivo. La concentración de Antraquinona en la suspensión comercial utilizada – de acuerdo a los certificados de calidad- fue de 31-34% p/p.

De manera práctica, se consideró en las cargas químicas adicionadas a las cocciones de laboratorio que el producto posee una concentración promedio de AQ de 32,5% p/p.

Por otro lado, en el **Anexo 1** se presentan las características de la suspensión informadas por el proveedor en sus certificados de garantía.

5.1.3 Reactor de Laboratorio

La experimentación se desarrolló en un digestor a escala de Laboratorio tipo M/K System, simulando el trabajo de un reactor industrial tipo batch convencional.

De acuerdo a especificaciones del fabricante, el equipo está construido en acero inoxidable, con un volumen interno de 10 litros y soportando una presión máxima de 300 psi. Por otro lado, para el control de temperatura posee una termocupla del tipo RTD, una bomba de recirculación y un intercambiador de calor que utiliza energía eléctrica como fuente de calor. La Figura 7 ilustra el reactor de uso en Laboratorio:

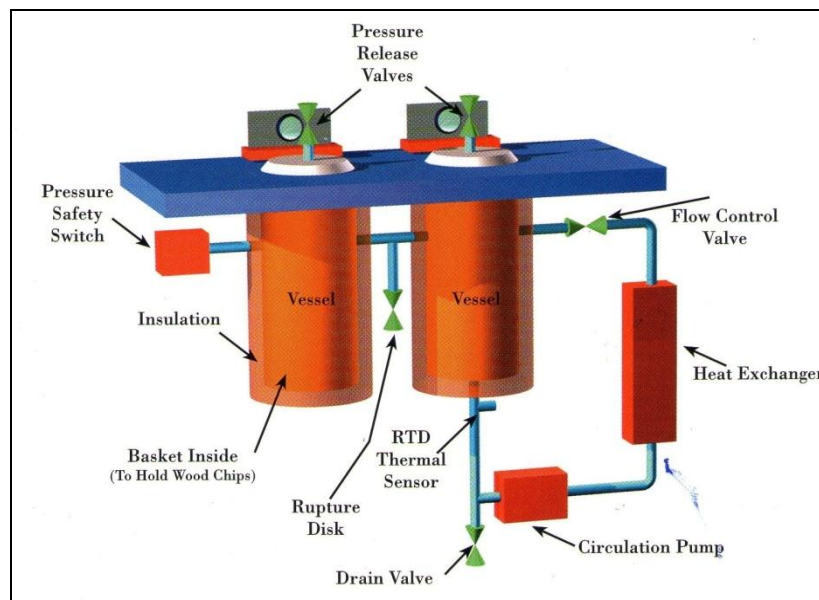


Figura 7: Reactor de laboratorio M/K System

La totalidad de los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Celulosa Arauco y Constitución S.A, Planta Arauco con el apoyo calificado de personal de Bioforest (unidad de investigación de Arauco S.A.)

5.2 Método

5.2.1 Parámetros de Cocción

Considerando que uno de los objetivos de esta investigación es representar de la mejor forma posible los Digestores Batch del tipo convencional de la Línea 1 de Planta Arauco, las cocciones de laboratorio se realizaron acercándose lo más posible a las condiciones operativas del proceso productivo.

El valor actual de Kappa en Línea 1 es 15, sin embargo, se han hecho y se seguirán haciendo inversiones en la Línea de Fibra de manera de aumentarlo a 17, similar a la tendencia de otras unidades productivas. Por lo anterior, este estudio consideró realizar baterías de cocciones en los dos niveles de Kappa, de manera de evaluar la condición actual y futura del área de cocción.

Tabla 2 - Parámetros de cocción

Parámetro	Condición
Mezcla <i>Eucalyptus globulus</i> / <i>E. nitens</i>	80/20
Carga de Alkali (%bms)	16%
Razón Licor Madera	4:1
Sulfidez	30 %
Temperatura Máxima	165°C
Kappa Objetivo	15 ± 0,5 e 17 ± 0,5
Tiempo Calentamiento	120 min

Los ensayos se realizaron con tres repeticiones, modificando la carga de AQ en las siguientes dosificaciones:

1. Testigo o blanco, ensayo que no considerará carga de aditivo de cocción.
2. 0,02% (bms)
3. 0,04% (bms)
4. 0,06% (bms)
5. 0,1% (bms)

Para lograr el Kappa objetivo se modificó el Factor H variando sólo el tiempo de cocción (tiempo considerado finalizado el calentamiento).

5.2.2 Obtención de Pulpa

La mezcla de madera en una proporción de 80/20 de *Eucalyptus globulus*- *E. nitens*, respectivamente, se hizo de forma rigurosa en el Laboratorio tratando de minimizar el error por este concepto. Luego, determinada la densidad y humedad de la mezcla de madera, se extrajo 950 g secos para ser alimentados al reactor de Laboratorio.

La adición de la AQ se hizo junto con el licor blanco, luego para completar el volumen que define la relación licor madera se adicionó licor negro débil obtenido desde el proceso productivo. Concluida la carga de químicos, se comenzó la recirculación de licor en el equipo para iniciar el calentamiento y la cocción. Finalizada esta última, las fibras ya individualizadas fueron lavadas con agua fría para luego ser cargadas en el clasificador, cuantificando de esta manera el porcentaje de pulpa clasificada y de rechazos en base a madera seca. A la pulpa clasificada se le realizó análisis de Kappa y viscosidad. Por su parte, al licor de cocción se le determinó porcentaje de sólidos y álcali residual.

Las normas y procedimientos utilizados en los análisis de laboratorio de este estudio son listados en el **Anexo 2**.

5.3 Análisis de Resultados

Para efectuar el análisis de datos se utilizará una herramienta estadística conocida como Diseño Factorial (Montgomery D., 1991), en este análisis es de particular interés el Diseño Factorial de dos factores, que investiga todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Para interpretar los resultados del Diseño Factorial se utiliza el análisis de varianza (ANOVA) para comparar las medias de tratamiento, permitiendo con esto establecer si un factor controlable influye en el valor de la variable respuesta, es decir, permite demostrar si existen diferencias significativas entre los promedios de

varios grupos. Estos análisis citados anteriormente se comprobaran utilizando el software estadístico STATGRAPHICS.

5.3.1 Diseño Experimental

Este análisis se realiza para contestar dos preguntas claves sobre los parámetros estudiados: rendimiento clasificado, rechazos, álcali residual, tiempo de cocción, sólidos en el licor negro y viscosidad intrínseca.

- 1.- ¿Qué efecto tienen la carga de AQ y el Kappa sobre los distintos parámetros estudiados?
- 2.- ¿Existe algún tipo de interacción entre la carga de AQ y el Kappa, la cual pueda tener un efecto sobre los parámetros estudiados?

En el análisis hay “a” niveles del factor carga AQ (5 niveles) y “b” niveles del factor Kappa (2 niveles), dispuestos en un diseño factorial, es decir, cada repetición o réplica del experimento contiene todas las combinaciones de tratamiento “ab” (10 combinaciones de tratamiento). Particularmente, en este caso hay “n” repeticiones (3 repeticiones) y “abn” observaciones (30 observaciones).

Las observaciones realizadas se describen mediante el modelo estadístico lineal:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (1)$$

Donde:

y_{ijk} = Es la variable respuesta, en la k-ésima observación en el i-ésimo nivel del factor carga AQ, y el j-ésimo nivel del factor Kappa.

μ = Es el efecto medio general del ensayo, en la variable respuesta.

τ_i = Es el efecto del i-ésimo nivel del factor carga AQ.

β_j = Es el efecto del j-ésimo nivel del factor Kappa.

$(\tau\beta)_{ij}$ = Es el efecto de la interacción entre el efecto del i-ésimo nivel del factor carga

AQ (τ_i) y el efecto del j-ésimo nivel del factor Kappa (β_j).

ϵ_{ijk} = Es el componente del error aleatorio.

5.3.2 Análisis Inferencial

El análisis inferencial permite realizar inferencias respecto a la población de interés de acuerdo a un cierto grado de significancia estadística, este se realiza mediante el análisis de varianza (ANOVA) que permite comparar si los tratamientos afectan de igual manera a la variable respuesta.

Se debe mencionar que la tabla ANOVA descompone la variabilidad de cada parámetro estudiado en contribuciones por factores. En la tabla ANOVA los p-valores prueban la significancia estadística de cada uno de estos factores.

Además del análisis de varianza ANOVA, se realizarán otros análisis para los parámetros estudiados como son: Pruebas de Rangos Múltiples (Método de Intervalos Múltiples de Ducan), Comprobación de Idoneidad del modelo (Análisis de Residuos) y estimación de los parámetros del modelo.

5.3.3 Hipótesis

En un diseño factorial de dos factores, ambos factores (o tratamientos) tienen la misma importancia. Específicamente el interés consiste en probar hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de tratamiento de reglón (carga de AQ), es decir,

$$\begin{aligned} H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0 \\ H_1: \text{al menos una } \tau_i \neq 0 \end{aligned} \quad (2. a)$$

Y de la igualdad de los efectos de tratamiento de columna (Kappa)

$$\begin{aligned} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0 \\ H_1: \text{al menos una } \beta_j \neq 0 \end{aligned} \quad (2. b)$$

También es interesante determinar si los tratamientos de carga de AQ y Kappa interaccionan. En otras palabras, resulta conveniente probar

$$\begin{aligned} H_0: (\tau\beta)_{ij} &= 0 \quad \text{para toda } i, j \\ H_1: &\text{al menos una } (\tau\beta)_{ij} \neq 0 \end{aligned} \quad (2. c)$$

Estas hipótesis serán probadas usando el análisis de varianza bifactorial o bidireccional (de dos factores o en dos sentidos).

6 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 Rendimiento Clasificado

La ganancia del Rendimiento Clasificado es muy importante de analizar, pues es uno de los beneficios principales y directos del uso de AQ.

De acuerdo a los análisis de laboratorio (Figura 1) realizados en este estudio se verificó que el Rendimiento Clasificado se incrementa con un aumento de carga de AQ en ambos niveles de Kappa, lo que está de acuerdo con la literatura presentada en esta disertación (Blain T, 1992), pues este efecto es consecuencia de la protección de los carbohidratos por parte de la AQ, reduciendo el “peeling” y mejorando el rendimiento.

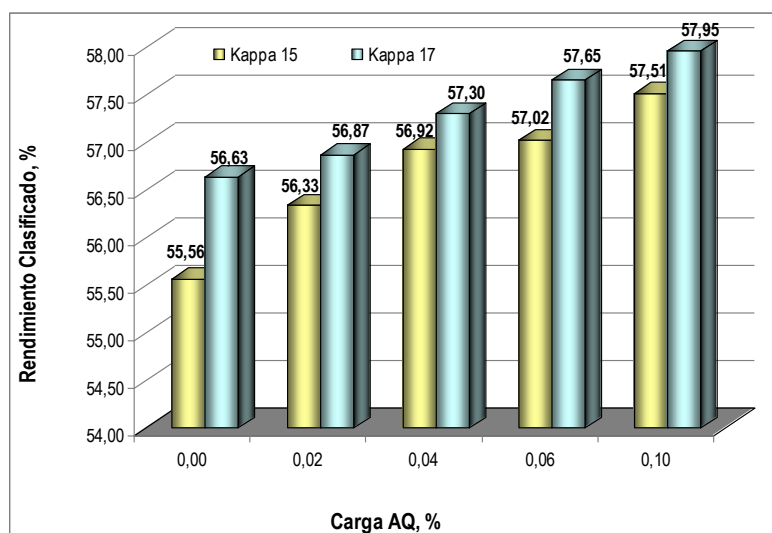


Gráfico 1 - Rendimiento Clasificado v/s carga AQ

No obstante, el mayor incremento del rendimiento clasificado por efecto de la carga de AQ se da para Kappa 15, es decir, el efecto de la protección de los carbohidratos se aprecia mejor a menor Kappa, pues existe un menor álcali residual y mayor exposición de las celulosas y hemicelulosas a ser degradadas por el medio alcalino. Lo anterior se refuerza comparando las pendientes de las regresiones lineales de los datos (**Anexo 3**), donde para el menor nivel de Kappa es 0.46, mayor que el 0.34 obtenido en Kappa 17.

Del Análisis de Varianza para el Rendimiento Clasificado se puede concluir que la carga de AQ y Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Rendimiento Clasificado y que no existe una interacción significativa entre la carga de AQ y Kappa que pueda provocar algún efecto sobre el Rendimiento Clasificado (**Anexo 3**).

Al realizar una prueba de rangos múltiples (**Anexo 6**) que para la carga de AQ el único intervalo no significativo es [0.04-0.06], en otras palabras, en este intervalo el Rendimiento Clasificado estadísticamente no varía independiente de la carga de AQ y del Kappa. Por su parte, se comprobó que en el único intervalo existente de Kappa [15-17] las variaciones del Rendimiento Clasificado son significativas, independiente de la carga de AQ. El poder afirmar esto es muy importante en esta disertación, pues una de los propósitos de este estudio es verificar si tiene relevancia el utilizar AQ en una Kappa futuro de 17 en Planta.

6.2 Rechazos

Normalmente en una planta productiva se busca minimizar los rechazos, en función que la mayor cantidad de pulpa se vaya en el producto final. No obstante, estos son consecuencia del grado de cocción que se necesite para un Kappa deseado y están intrínsecamente relacionados con el rendimiento clasificado.

En este estudio se pudo verificar que tanto para Kappa 15 como 17 los Rechazos decrecen de forma lineal a media que se incrementa la carga de AQ. En ambos casos el coeficiente de determinación es superior a 95% en la regresión lineal de los promedios (ver **Anexo 3**), se debe recordar que existen 3 experiencias de laboratorio por cada carga de AQ, en los distintos niveles de Kappa.

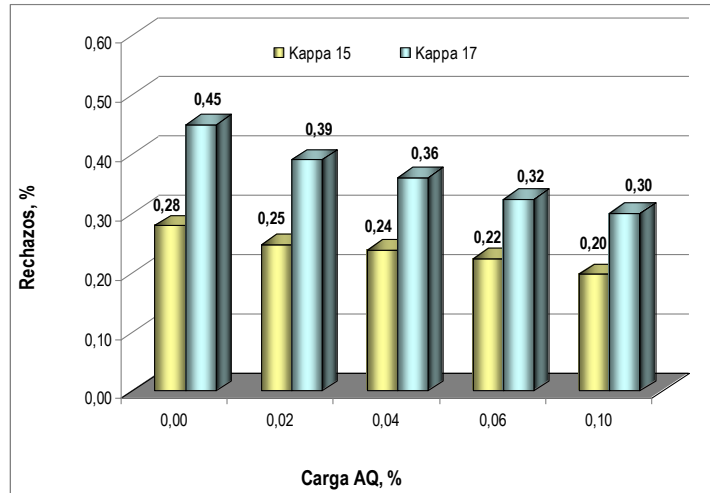


Gráfico 2 - Rechazos v/s carga AQ

El efecto de reducción de rechazos con el incremento de carga de AQ fue más importante cuando la pulpa posee mayor índice Kappa, Figura 2, esto porque cuando existe una mayor cantidad de lignina en la pulpa la AQ presenta un mayor grado de deslignificación por su acción catalítica.

Por otra parte, los resultados están de acuerdo con los conceptos presentados en la revisión bibliográfica, pues independiente el Kappa a medida que se aumenta la carga de AQ en la cocción se logró una protección mayor de los carbohidratos, lo que significa un aumento en el Rendimiento Clasificado y por ende una disminución en los Rechazos.

Una comparación del efecto sumativo de la AQ sobre el Rendimiento Clasificado y los Rechazos identifica que la utilización de AQ es más efectiva -desde un punto de vista de rendimiento total- en Kappa 15 que en 17, pues es donde se obtienen los mejores incrementos (ver Tabla 3).

Tabla 3: Comparación efecto sumativo AQ

AQ %	Kappa 15				Kappa 17			
	R. Clasif. %	Rechazo %	Total %	Incremento %	R. Clasif. %	Rechazo %	Total %	Incremento %
0	55.56	0.28	55.84	--	56.63	0.45	57.08	--
0.02	56.33	0.25	56.58	1.32	56.87	0.39	57.26	0.31
0.04	56.92	0.24	57.16	2.36	57.30	0.36	57.66	1.02
0.06	57.02	0.22	57.24	2.56	57.65	0.32	57.97	1.56
0.1	57.51	0.20	57.71	3.35	57.95	0.30	58.25	2.05

Por otro lado, el análisis de varianza de los Rechazos indica que la carga de AQ y el Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los Rechazos. También se concluye que no existe una interacción significativa entre la carga de AQ y el Kappa que pueda provocar algún efecto sobre los Rechazos (ver **Anexo 3**).

Por último, de un análisis de intervalos significativos (**Anexo 6**) lo más importante que se puede concluir es que para el único intervalo que existe en el índice Kappa [15-17], los Rechazos varían significativamente dependientes del Kappa e independientemente de la carga de AQ. A su vez, se puede inferir que los Rechazos no varían estadísticamente en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ. Al igual que en el caso del Rendimiento Clasificado, este análisis es muy importante, pues significa que hay un efecto real de los Rechazos al modificar el índice Kappa de 15 a 17 en la cocción.

6.3 Álcali Residual

Una de las aplicaciones reales de la AQ es cuando hay limitaciones de licor blanco, por lo que se espera que a medida que aumente la carga de AQ, el álcali residual de la cocción aumente, para un mismo nivel de Kappa.

Teniendo en consideración que en el diseño experimental de este estudio se consideró la carga de Álcali inicial fija 16 % bms, era de esperar que se obtuvieran diferencias en el Álcali Residual en las distintas cargas de AQ. Particularmente, los incrementos de de Álcali Residual fueron mayores cuando se trabajó en Kappa 17, pues para obtener menor cantidad de lignina residual en la pulpa se debe consumir una mayor cantidad de reactivo alcalino.

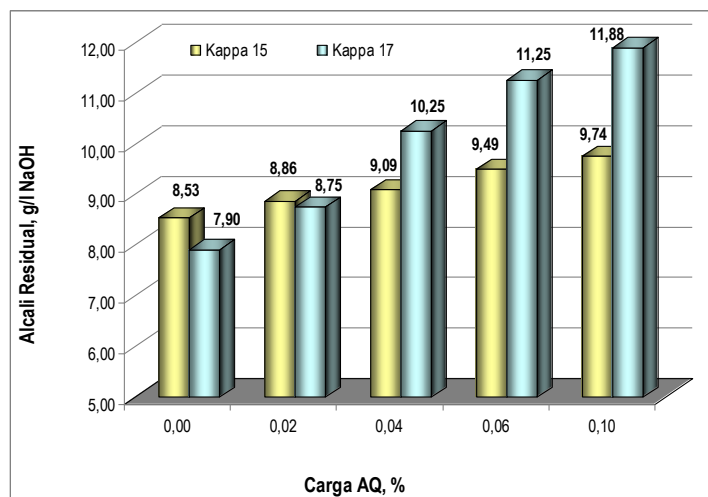


Gráfico 3: Álcali Residual v/s carga AQ

El **Gráfico 3** muestra que a medida que se aumentó la carga de AQ existe una tendencia que el Álcali Residual sea mayor en Kappa 17 que en 15, lo anterior no se refleja en los primeros puntos atribuible posiblemente a un error experimental. No obstante, esta tendencia es lógica, pues para lograr el Kappa deseado a las distintas cargas de AQ sólo se modificó el tiempo de cocción, siendo este más extenso para Kappa 15.

Para ilustrar de mejor manera el ahorro de reactivo (licor blanco) en la cocción utilizando AQ, se generó la Tabla 4 que compara el promedio del álcali residual en cada carga de AQ y el porcentaje de ahorro respecto del blanco o testigo, lo anterior para los dos niveles de Kappa.

Tabla 4: Ahorro de Álcali Residual

Carga AQ (%)	Kappa 15			Kappa 17		
	A. Residual g/l NaOH	Ahorro (%)	Incremento (%)	A. Residual g/l NaOH	Ahorro (%)	Incremento (%)
0	8,53	--	--	7,9	--	--
0,02	8,86	3,9	3.9	8,75	10,7	10.7
0,04	9,09	6,5	2.6	10,25	29,7	17.1
0,06	9,49	11,2	4.4	11,25	42,4	9.8
0,1	9,74	14,2	2.6	11,88	50,4	5.6

De acuerdo a la Tabla 2 “Resultados Industriales de Uso de AQ”, se debiese esperar que para una dosificación del orden de 0,03% el ahorro de reactivo fuese entre 1,0-1,5%, sin embargo, para las condiciones de este estudio se encuentra entre 3,9-6,5% y 10,7-29,7% para Kappa 15 y 17, respectivamente. Considerando que existe un efecto por los parámetros de cocción, otra razón posible para este aumento sustantivo en el ahorro de reactivo puede ser las características morfológicas de la mezcla de madera utilizada en este estudio, *Eucalyptus globulus* – *E. nitens*.

Para los dos niveles de Kappa en este estudio, con los datos obtenidos no se puede afirmar que exista una dosificación donde se obtenga un máximo de ahorro.

Del análisis de varianza se puede inferir que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Álcali (ver **Anexo 4**).

Por su parte, de la prueba de rangos múltiples se observó que la variación de Álcali Residual es significativa tanto para los distintos niveles de AQ (en todos sus intervalos) como para el escalón de índice Kappa considerado (ver **Anexo 6**).

6.4 Tiempo Cocción

Recordando que la AQ tiene dos beneficios directos en la cocción: Ganancia en rendimiento y aceleración en la deslignificación, se debería esperar que para un mismo Kappa, el tiempo de cocción disminuya a medida que la adición de AQ aumenta. Importante destacar que el tiempo de cocción considerado, son los minutos que se debe esperar en el reactor de laboratorio una vez que se alcanza la temperatura máxima (165 °C), con el propósito de lograr el Kappa objetivo.

Los resultados que se presentan en el Gráfico 4 fueron sometidos a un test de análisis de varianza, donde se determinó que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Tiempo de Cocción (**Anexo 4**).

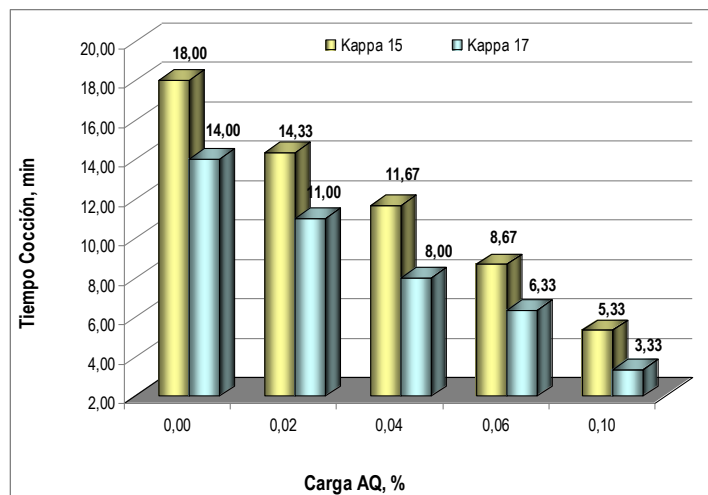


Gráfico 4: Tiempo Cocción v/s carga AQ.

Los resultados obtenidos en esta disertación verifican una aceleración de la deslignificación a medida que se incrementa la dosificación de AQ, para ambos niveles de AQ. Para ilustrar mejor este efecto se generó la Tabla 5, que compara el tiempo promedio de cocción para las distintas cargas de AQ y el ahorro de tiempo respecto al blanco o testigo, para los dos niveles de Kappa de este estudio.

Tabla 5: Ahorro de Tiempo de Cocción

Carga AQ %	Kappa 15			Kappa 17		
	Tpo Coccion min	Ahorro min	Ahorro %	Tpo Coccion min	Ahorro min	Ahorro %
0	18	--	--	14	--	--
0,02	14	4	20,4	11	3	21,4
0,04	12	6	35,2	8	6	42,9
0,06	9	9	51,9	6	8	54,8
0,1	5	13	70,4	3	11	76,2

Los resultados anteriores, dan cuenta de un incremento en la deslignificación a medida que aumenta la carga de AQ, originándose un ahorro de tiempo de 13 y 11 minutos de cocción cuando la carga de aditivo es de 0,1% en Kappa 15 y 17, respectivamente. Como se revisó en el marco teórico, esta modificación del Factor H afecta la disponibilidad operativa de los equipos positivamente, lo que puede traducirse en un aumento de producción si no existen cuellos de botella en otras áreas de la Fábrica.

Por último, realizada una prueba de rangos múltiples se observó que la variación de Alkali Residual es significativa para todos los niveles de AQ (en todos sus intervalos) y para el escalón de índice Kappa considerado (ver **Anexo 6**).

6.5 Sólidos en el Licor Negro

De acuerdo a la teoría, Figura 4, se debiese esperar que a medida que se aumenta la dosificación de AQ en la cocción el porcentaje de Sólidos en el Licor negro debe ir decreciendo. Por su parte, si la cantidad de celulosa y hemicelulosa disminuye en el licor negro (mayor rendimiento), los fragmentos de lignina estarán en mayor proporción, mejorando el poder calorífico del licor negro. No obstante, en esta disertación sólo se pudo considerar análisis de laboratorio de Sólidos en el Licor Negro en las 30 cocciones consideradas (Gráfico 5).

Importante destacar que a los resultados obtenidos en la determinación de porcentaje de Sólidos en el Licor Negro, se les realizó una análisis estadístico de varianza, el que determinó que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los Sólidos en el Licor Negro (ver **Anexo 4**).

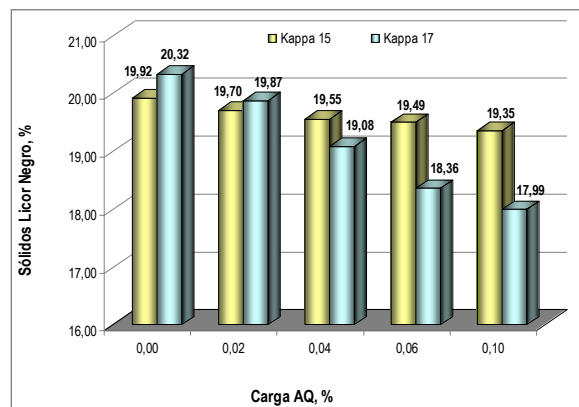


Gráfico 5: Sólidos Licor Negro v/s carga AQ

De los resultados obtenidos en este estudio y presentados en el Gráfico 4 se puede observar que a medida que la dosificación de AQ aumenta el porcentaje de Sólidos en el Licor Negro disminuye más lentamente en Kappa 15 que en 17, en otras palabras, mientras mayor sea el tiempo de cocción al que están sometidos los carbohidratos mayor será el grado de acortamiento de las cadenas y mayor será su presencia en los sólidos del licor, diferencia que es más acentuada en Kappa 17 por tener un menor tiempo de exposición de los carbohidratos a ataque químico alcalino.

Por último, al igual que en los parámetros anteriores a los resultados obtenidos se le realizó una prueba de rangos múltiples, donde se determinó que en cuatro de los intervalos de carga de AQ (no consecutivos) los Sólidos en el Licor Negro estadísticamente no varían. (ver **Anexo 6**). No obstante, para el único intervalo de Kappa [15-17] la variación de los Sólidos en el Licor Negro es estadísticamente significativa.

6.6 Viscosidad Intrínica

Dentro de los parámetros controlados en una Planta de Celulosa, la Viscosidad juega un papel fundamental, pues determina de forma indirecta el largo de las fibras y es fundamental en las propiedades fisicomecánicas del producto final. Por lo tanto, mientras mejor sea el valor de viscosidad finalizada la cocción se podrá obtener un producto final con un mayor valor agregado.

Igual que en los casos anteriores, los datos obtenidos en los análisis de laboratorio (**Gráfico 6**) fueron sometidos a un análisis de varianza, donde se determinó que la carga de AQ y el Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la Viscosidad Intrínica. También se concluye que no existe interacción entre la carga de AQ y el Kappa que pueda provocar algún efecto sobre la Viscosidad Intrínica (ver **Anexo 6**).

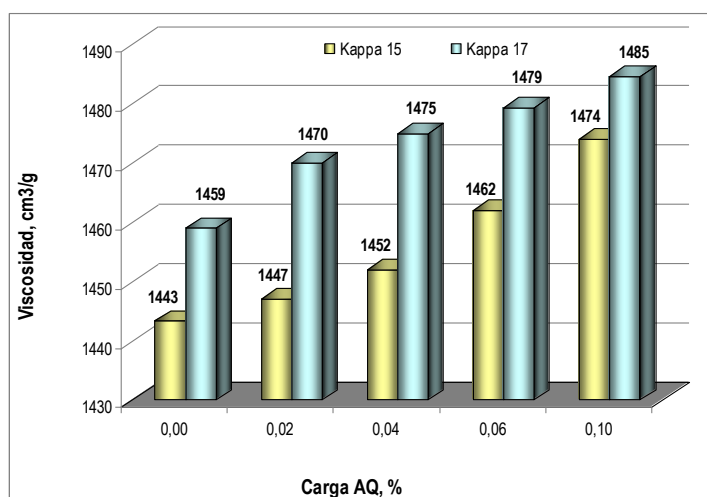


Gráfico 6: Viscosidad v/s carga AQ

En ambos niveles de Kappa se observó una clara tendencia lineal con coeficientes de determinación superiores al 90% (ver **Anexo 4**), donde a medida que se aumentó la dosificación de AQ también se incrementó la Viscosidad Intrínica. Recordando que la Viscosidad de la pupa es una indicación indirecta del grado de polimerización de los carbohidratos, este efecto es esperable, pues a medida que se incrementa la carga de AQ se mejora la protección de los carbohidratos reduciendo el acortamiento de las cadenas. Lo anterior reafirma los resultados obtenidos en el

Rendimiento Clasificado; además permite identificar, mediante las pendientes de la regresión lineal, que el mayor incremento de Viscosidad por unidad de carga de AQ se obtiene para la pulpa de menor Kappa (15) donde se produce el mejor efecto del aditivo.

Por otro lado, es esperable que la Viscosidad a Kappa 15 sea menor que a 17, pues en el primero el tiempo de cocción es mayor lo que permite mayor tiempo de exposición de los carbohidratos al ataque químico de la solución alcalina, lo que sin duda favorece el efecto de acortamiento de las cadenas de Hemicelulosas y celulosas presentes en la pulpa y en consecuencia, la disminución de la Viscosidad.

Por último, de la prueba de rangos múltiples efectuada a los datos (**Anexo 6**) lo más relevante es que existe una variación estadísticamente significativa de la Viscosidad Intrínseca en el único rango de Kappa [15-17], lo que reafirma lo conveniente que puede ser desde el punto de vista de la protección de carbohidratos modificar el Kappa de cocción.

7 CONCLUSIONES

1. El uso de la Antraquinona utilizada en este estudio para cocción de Eucalipto 80/20 (*Globulus-Nitens*) un aumento de protección de carbohidratos en la fibra, reflejada en aumento de rendimiento y viscosidad de la pulpa respecto a la referencia
2. El uso de AQ en la cocción de la mezcla de Eucalipto utilizada en este estudio provocó una mayor velocidad de reacción de deslignificación, reflejada en la reducción del tiempo de cocción respecto al blanco o testigo, que para máxima carga de AQ (0.1%bms) alcanzó 13 y 11 minutos para Kappa 15 y 17.
3. Existe un aumento lineal del rendimiento clasificado en función de la adición de Antraquinona. Para la máxima carga, el aumento de rendimiento respecto al blanco fue del orden de 2,0% en Kappa 15 y 1,3% en Kappa 17. No se pudo establecer un punto donde este efecto tenga un máximo.
4. El uso de Antraquinona proporcionó un efecto benéfico en la economía de reactivo –reflejado como Álcali Residual- con un máximo de 14,2% de ahorro en Kappa 15 y 50,4% en Kappa 17 respecto al blanco.
5. El efecto de adición de AQ provocó una reducción en el contenido de sólidos disueltos en el licor negro, debido a la menor cantidad de carbohidratos presentes por efecto de la acción protectora de la AQ.
6. Del análisis de Rengos Múltiples se pudo establecer que para el único intervalo de Kappa [15-17], la variación de todos los parámetros revisados en este estudio fue significativa, lo que adquiere relevancia por el interés que existe en Planta Arauco se modificar la cocción de Kappa 15 a 17.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADAMS T. N. **Impact on Recovery of Pulping and Bleaching Changes to Meet the EPA Cluster Rule**, 1995, International Chemical Recovery Conference. Institute of Paper Science and Technology. Toronto. 1020p.
- [2] BARBA C. **Síntesis de Carboximetilcelulosa (CMC) a partir de Plantas Anuales**. 2002. 196p. Memoria de post-grado Universitat Roviral Virgili. Tarragona. Cataluña. España, 2002.
- [3] BRYCE J. R. Producción de pulpa Alcalina. En: Pulpa y Papel Química y Tecnología Química. Nueva York. Casey J.P. 1990. p. 456-581.
- [4] BLAIN, T. Anthraquinone Pulping: Fifteen Years Later. TAPPI Pulping Conference Proceedings. **TAPPI PRESS**. Atlanta. 1992. 1005p.
- [5] CONGRESO Y EXPOSICIÓN INTERNACIONAL DE CELULOSA Y PAPEL. 43, 2010, Sao Paulo, **Avaliacao da Adicao da Antraquinona no Cozimento Kraft de Pinus Taeda Fixando o Número Kappa**. Libro de Resumen de Congreso y Exposición Internacional de Celulosa y Papel, Sao Paulo, 2010.
- [6] DEAL H. Anthraquinone and Polysulfide – Applicability for Use in Pulp Mill Operations. TAPPI Pulping Conference Proceedings. **TAPPI PRESS**. Atlanta. 1996. 73p.
- [7] EMPRESAS ARAUCO, Oficina Central, **Reporte de Sustentabilidad**, Santiago, 2009, 148 p.
- [8] FIGUEROA V. **Efecto de los Aditivos Utilizados en el Pulpaje Kraft Sobre el Blanqueo ECF de *Eucalyptus nitens***. 2006. 61p. Memoria de Título, Universidad Austral de Chile, Valdivia, 2006

- [9] FITCH RATINGS, Santiago de Chile, Edición Noviembre, v.11, n. 1, Noviembre 2008. Reporte Especial.
- [10] FLÁNDEZ J. **Efecto de Ayudantes en Pulpaje Kraft Basados en Antraquinonas y Surfactantes Sobre Pulpa de *Eucalyptus nitens***. 2006. 34p. Memoria de Título Universidad Austral de Chile, Valdivia, 2006.
- [11] HOLTON, T. Soda Additive Softwood Pulping: a Major New Process. **Pulp and Paper Canada**. v.78, n.10, p.213-223. Oct 1977.
- [12] INSTITUTO FORESTAL DE CHILE, Oficina Central, **Boletín Estadístico y Anuario Forestal**, 128, Santiago, 2010, 134p.
- [13] MELO R. **Tecnología de la Celulosa y el Papel: Procesos de Pulpaje y Blanqueo**. 2001. 120p. Proyecto de Docencia. Universidad de Concepción. Chile. 2001.
- [14] MONTGOMERY D.C. **Diseño y Análisis de Experimentos**, 3ra ed, Editorial Iberoamericana, México, 1991.
- [15] OSSES M. Las Emisiones de Olores de una Planta de Celulosa Kraft. **ATCP-Chile**. v.12, n 4, p.6-16. Diciembre 1996.
- [16] PRADO J., BARROS S. **Eucalyptus: Principio de Silvicultura y Manejo**. 1991. Instituto Forestal. Corporación de Fomento de la Producción. Santiago. Chile. 199p.
- [17] PRASAD, T. Use of AQ/PS Pulping Additives for the Production of Lineboard Pulp. TAPPI Pulping Conference Proceedings. **TAPPI PRESS**. Atlanta. 1996. 59p.

- [18] TORRES A. **Pulpaje Kraft Modificado con Antraquinona y Secuencia de Blanqueo ECF**. 1995. 65p. Memoria de Título. Universidad de Concepción. Chile.

ANEXOS

9 ANEXO 1: Características de la Solución de AQ

Aspecto:	Líquido opaco, color crema pálido.
Carácter químico:	Dispersión acuosa de $C_{14}H_8O_2$
Sustancia seca:	43% - 4 h a 105°C
Viscosidad:	150-500 mPa•s a 25°C (Viscosímetro Brookfield RVT)
Valor pH (tal cual):	7,0 a 9,0
Densidad:	1,1 g/cm ³ (20°C).
Solubilidad:	Soluble en agua en cualquier proporción
Estabilidad al almacenamiento:	No menor de 6 meses a temperaturas entre 4 e 30°C y en un embalaje original cerrado. Tratar como emulsiones acuosas convencionales Evitar el congelamiento y mantener el envase cerrado, cuando el producto no es usado.

10 ANEXO 2: Procedimientos y Normas de Análisis.

Tabla 6: Normas de Análisis

Tipo	Norma	Observación
Densidad Básica	Tappi 258 om-94	
Humedad	Tappi 258 om-94	
Consistencia	Tappi T240 om 93	
Kappa	Tappi T236 om-99	
% Sólidos	Sin referencia Tappi	Análisis hecho con termobalanza
Álcali Residual	Kamyr S-636-50-	
Viscosidad	SCAN-C 15:62	

11 ANEXO 3: Resultados

11.1 Rendimiento Clasificado

11.1.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 7: Análisis de Variancia para el Rendimiento Clasificado

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	9,77295	4	2,44324	39,43	0,0000	< 0,05
Kappa	2,77856	1	2,77856	44,85	0,0000	< 0,05
Interacción	0,448687	4	0,112172	1,81	0,1664	> 0,05
Error	1,23913	20	0,0619567			
Total	14,2393	29				

De la **Tabla 7** se puede concluir que la carga de AQ y Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Rendimiento Clasificado con un 95% de nivel de confianza y un 5% de nivel de significancia (p -valor < 0,05). También se concluye

que no existe una interacción significativa entre la carga de AQ y Kappa que pueda provocar algún efecto sobre el Rendimiento Clasificado (p-valor > 0,05).

11.1.2 Regresiones Lineales

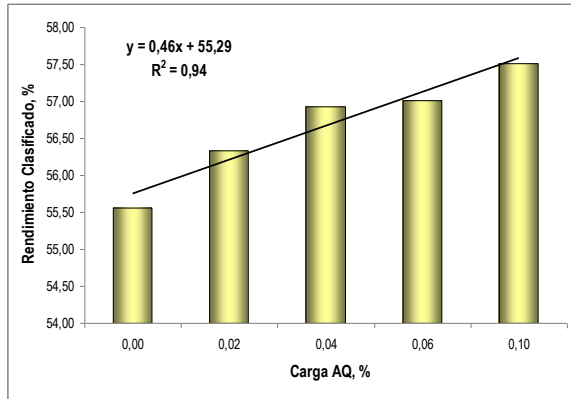


Gráfico 1: Rendimiento Clasificado v/s Carga AQ, Kappa 15

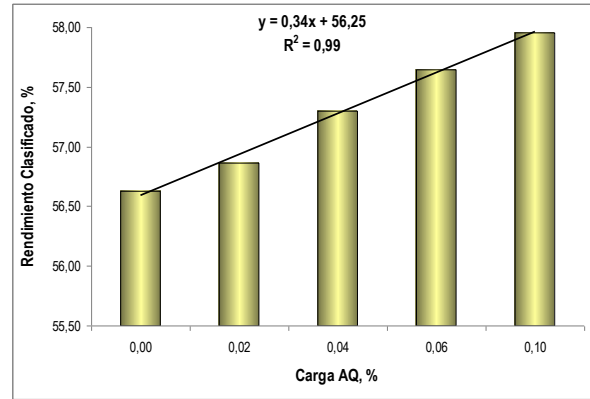


Gráfico 2: Rendimiento Clasificado v/s Carga AQ, Kappa 17

11.2 Rechazos

11.2.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 8: Análisis de Variancia para el Rechazos

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	0,0476533	4	0,0119133	7,37	0,0008	< 0,05
Kappa	0,12288	1	0,12288	76,01	0,0000	< 0,05
Interacción	0,00512	4	0,00128	0,79	0,5443	> 0,05
Error	0,0323333	20	0,00161667			
Total	0,207987	29				

De la **Tabla 8** se puede concluir que la carga de AQ y el Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los Rechazos con un 95% de nivel de

confianza y un 5% de nivel de significancia (p -valor $< 0,05$). También se concluye que no existe una interacción significativa entre la carga de AQ y el Kappa que pueda provocar algún efecto sobre los Rechazos (p -valor $> 0,05$).

11.2.2 Regresiones Lineales

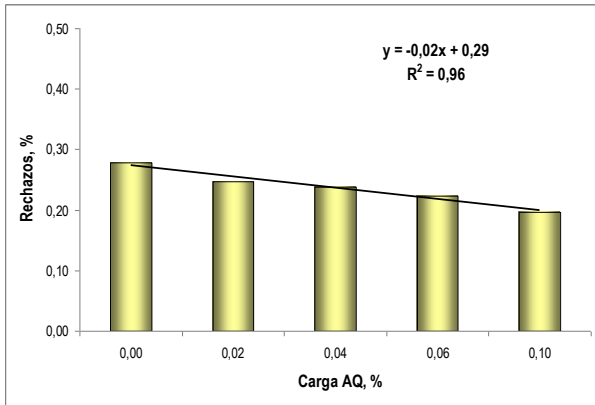


Gráfico 3: Rechazos v/s Carga AQ, Kappa 15

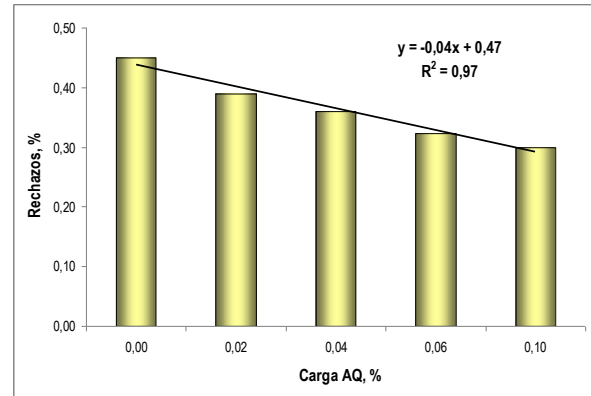


Gráfico 4: Rechazos v/s Carga AQ, Kappa 17

11.3 Álcali Residual

11.3.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 9: Análisis de Variancia para el Álcali Residual

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	27,6418	4	6,91045	439,78	0,0000	$< 0,05$
Kappa	5,57283	1	5,57283	354,66	0,0000	$< 0,05$
Interacción	8,55575	4	2,13894	136,12	0,0000	$< 0,05$
Error	0,314267	20	0,0157133			
Total	42,0846	29				

De la **Tabla 9** se puede concluir que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Álcali Residual con un 95% de nivel de confianza y un 5% de nivel de significancia, (p -valor < 0,05).

11.3.2 Regresiones Lineales

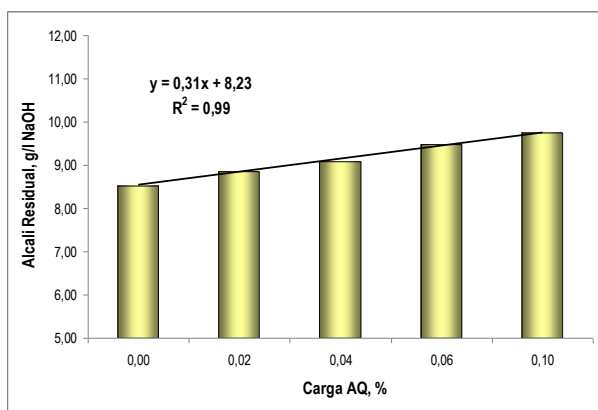


Gráfico 5: Álcali Residual v/s Carga AQ, Kappa 15

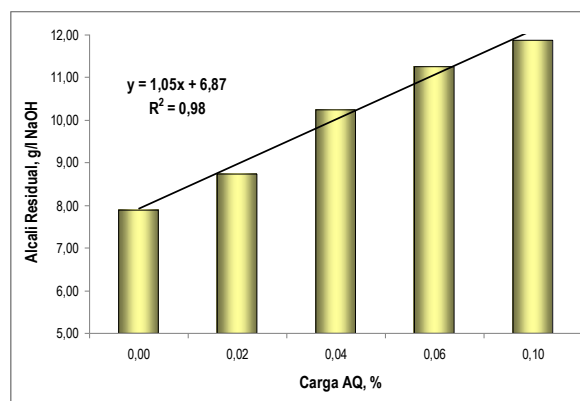


Gráfico 6: Álcali Residual v/s Carga AQ, Kappa 17

11.4 Tiempo Cocción

11.4.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 10: Análisis de Variancia para el Tiempo de Cocción

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	488,867	4	122,217	611,08	0,0000	< 0,05
Kappa	70,5333	1	70,5333	352,67	0,0000	< 0,05
Interacción	4,46667	4	1,11667	5,58	0,0035	< 0,05
Error	4,0	20	0,2			
Total	567,867	29				

De la **Tabla 10** se puede concluir que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Tiempo de Cocción con un 95% de nivel de confianza y un 5% de nivel de significancia, (p-valor < 0,05).

11.4.2 Regresiones Lineales

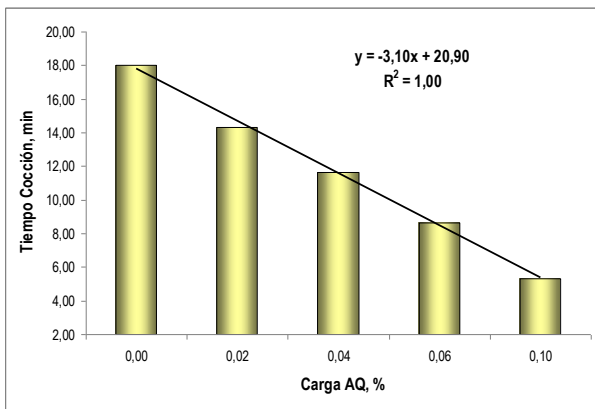


Gráfico 7: Tiempo de Cocción v/s Carga AQ, Kappa 15

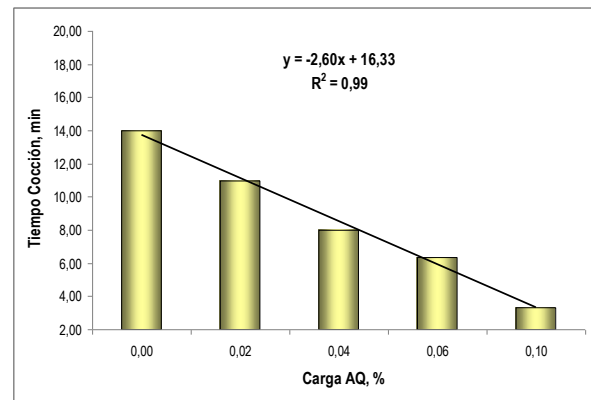


Gráfico 8: Tiempo de Cocción v/s Carga AQ, Kappa 17

11.5 Tiempo Cocción

11.5.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 11: Análisis de Variancia para el Sólidos en el Licor Negro

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	8,53058	4	2,13265	10,83	0,0001	< 0,05
Kappa	1,71841	1	1,71841	8,72	0,0079	< 0,05
Interacción	3,60635	4	0,901588	4,58	0,0087	< 0,05
Error	3,93913	20	0,196957			
Total	17,7945	29				

De la **Tabla 11** se puede concluir que la carga de AQ, el Kappa y la interacción entre ambos tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los Sólidos en el Licor Negro con un 95% de nivel de confianza y un 5% de nivel de significancia, (p-valor < 0,05).

11.5.2 Regresiones Lineales

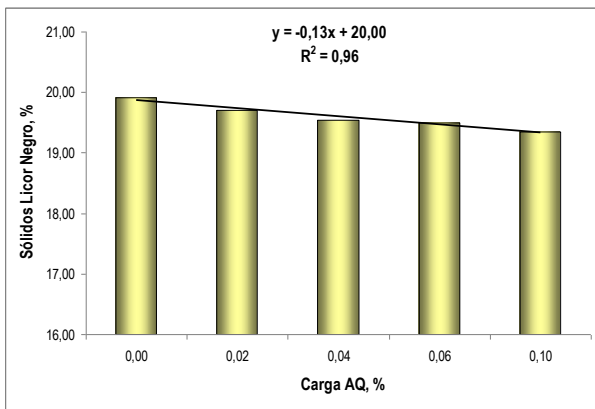


Gráfico 9: Sólidos Licor Negro v/s Carga AQ, Kappa 15

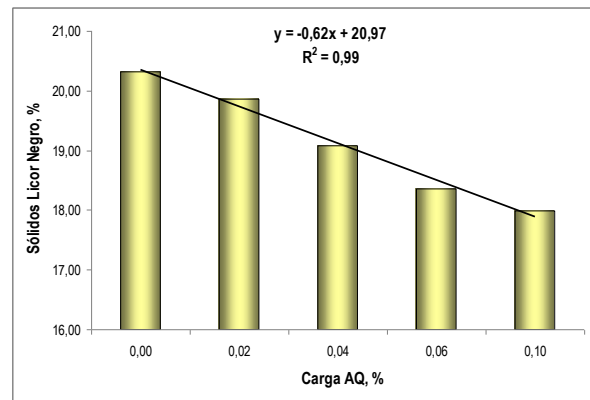


Gráfico 10: Sólidos Licor Negro v/s Carga AQ, Kappa 17

11.6 Viscosidad

11.6.1 Análisis de Variancia (ANOVA)

Tabla 12: Análisis de Variancia para la Viscosidad Intrínica

Fuente de Variación	Suma Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	Valor F	p-valor	p-valor
AQ	2836,47	4	709,117	3,94	0,0162	< 0,05
Kappa	2412,03	1	2412,03	13,39	0,0016	< 0,05
Interacción	164,467	4	41,1167	0,23	0,9193	> 0,05
Error	3602,0	20	180,1			
Total	9014,97	29				

De la **Tabla 12** se puede concluir que la carga de AQ y el Kappa tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la Viscosidad Intrínica con un 95% de nivel de confianza y un 5% de nivel de significancia (p -valor < 0,05). También se concluye que no existe interacción entre la carga de AQ y el Kappa que pueda provocar algún efecto sobre la Viscosidad Intrínica (p -valor > 0,05).

11.6.2 Regresiones Lineales

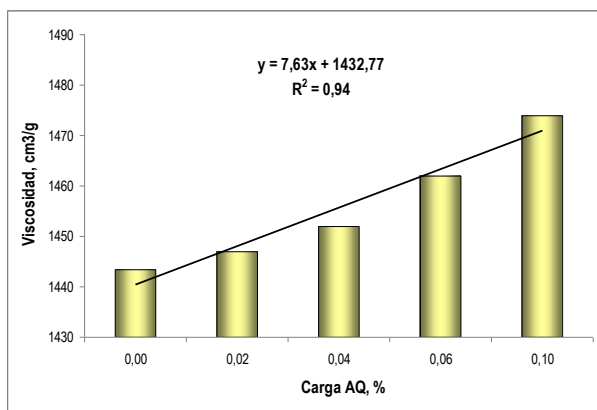


Gráfico 11: Viscosidad v/s Carga AQ, Kappa

15

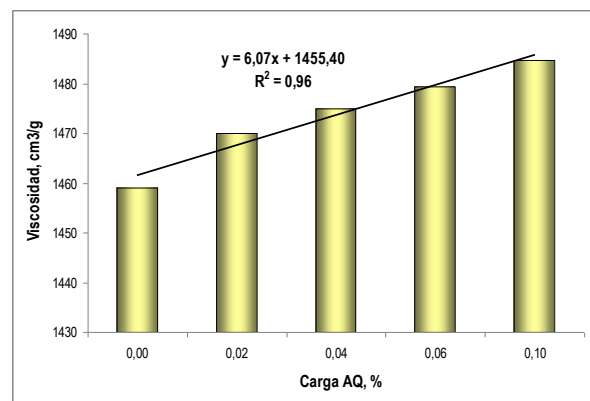


Gráfico 12: Viscosidad v/s Carga AQ, Kappa

17

12 ANEXO 4: Datos Laboratorio

12.1 Kappa 15

Tabla 13: Resultados parte 1

Ensayo N°	Carga AQ %	Kappa	Tiempo Cocción min.	Rendimiento Clasificado %	Rechazos %
1	0	15,10	18,00	55,72	0,28
2	0	15,00	18,00	55,63	0,27
3	0	15,10	18,00	55,34	0,29
4	0,02	14,60	14,00	56,23	0,26
5	0,02	14,60	15,00	56,43	0,20
6	0,02	15,00	14,00	56,35	0,28
7	0,04	14,60	11,00	56,87	0,25
8	0,04	14,60	12,00	56,94	0,24
9	0,04	14,70	12,00	56,96	0,22
10	0,06	14,50	9,00	57,06	0,22
11	0,06	14,50	9,00	56,98	0,19
12	0,06	15,50	8,00	57,01	0,26
13	0,1	15,00	5,00	57,50	0,18
14	0,1	14,50	6,00	57,45	0,21
15	0,1	15,00	5,00	57,58	0,20

Tabla 14: Resultados parte 2

Ensayo N°	Carga AQ %	pH	Álcali Residual g/l, NaOH	Sólidos Licor Negro %	Viscosidad cm ³ /g
1	0	13,50	8,62	19,88	1440,00
2	0	13,45	8,47	20,10	1448,00
3	0	13,65	8,50	19,77	1442,00
4	0,02	13,61	8,72	19,67	1436,00
5	0,02	13,69	8,99	19,59	1453,00
6	0,02	13,55	8,88	19,84	1452,00
7	0,04	13,81	9,12	19,43	1433,00
8	0,04	13,76	8,88	19,69	1465,00
9	0,04	13,68	9,26	19,52	1458,00
10	0,06	13,86	9,64	19,47	1467,00
11	0,06	13,88	9,26	19,46	1460,00
12	0,06	13,78	9,56	19,55	1459,00
13	0,1	13,88	9,66	19,29	1454,00
14	0,1	13,96	9,76	19,48	1471,00
15	0,1	13,92	9,81	19,28	1497,00

12.2 Kappa 17

Tabla 15: Resultados parte 1

Ensayo N°	Carga AQ %	Kappa	Tiempo Cocción min.	Rendimiento Clasificado %	Rechazos %
1	0	16,90	14,00	56,58	0,52
2	0	16,50	14,00	56,56	0,47
3	0	16,60	14,00	56,75	0,36
4	0,02	17,20	11,00	56,55	0,34
5	0,02	16,50	11,00	57,42	0,40
6	0,02	16,50	11,00	56,63	0,43
7	0,04	17,40	8,00	57,07	0,32
8	0,04	16,60	8,00	56,98	0,35
9	0,04	16,50	8,00	57,84	0,41
10	0,06	16,80	6,00	57,51	0,36
11	0,06	16,80	6,00	57,60	0,30
12	0,06	16,60	7,00	57,83	0,31
13	0,1	16,50	4,00	58,25	0,29
14	0,1	17,00	3,00	57,86	0,28
15	0,1	17,50	3,00	57,75	0,33

Tabla 16: Resultados parte 2

Ensayo N°	Carga AQ %	pH	Álcali Residual g/l, NaOH	Sólidos Licor Negro %	Viscosidad cm ³ /g
1	0	13,22	7,90	20,25	1451,00
2	0	13,38	8,00	20,37	1466,00
3	0	13,14	7,80	20,34	1460,00
4	0,02	13,27	8,62	20,37	1472,00
5	0,02	13,37	8,74	19,36	1470,00
6	0,02	13,28	8,88	19,87	1468,00
7	0,04	13,52	10,25	19,00	1485,00
8	0,04	13,38	10,19	19,15	1488,00
9	0,04	13,68	10,30	19,09	1452,00
10	0,06	13,59	11,11	18,52	1480,00
11	0,06	13,78	11,25	19,54	1478,00
12	0,06	13,66	11,38	17,01	1480,00
13	0,1	13,78	11,91	17,95	1499,00
14	0,1	13,88	11,84	18,09	1495,00
15	0,1	13,89	11,89	17,93	1460,00

13 ANEXO 5: Gráficos

13.1 Gráficos de Interacción entre Carga AQ y Kappa

Esta gráfica es útil para interpretar la interacción entre la carga de AQ y el Kappa. Las 2 líneas trazadas en la gráfica representan cada uno de los niveles de carga de AQ y Kappa. Conectan los medios mínimos cuadrados para los 5 niveles de carga de AQ. Si no existiera interacción, estas líneas serían paralelas. Entre más fuerte sea la interacción, más diferente será la forma de las líneas.

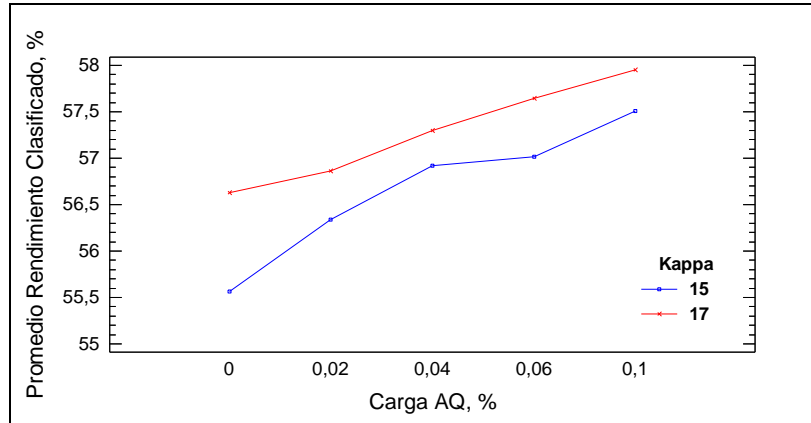


Gráfico 13: Promedio Rendimiento Clasificado contra Carga AQ

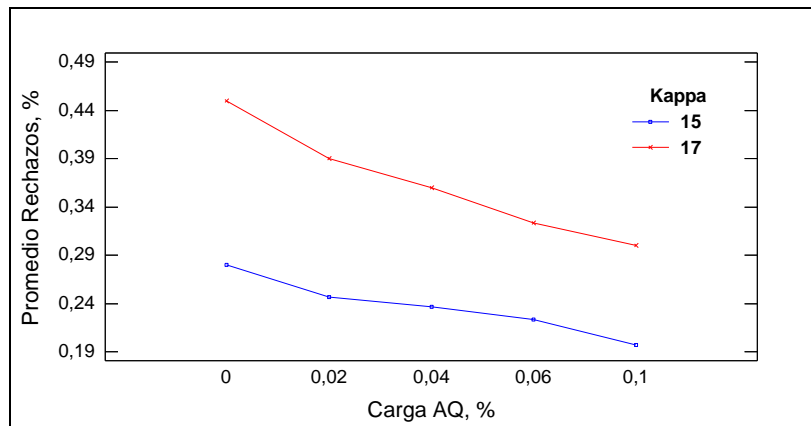


Gráfico 14: Promedio Rechazos contra Carga AQ

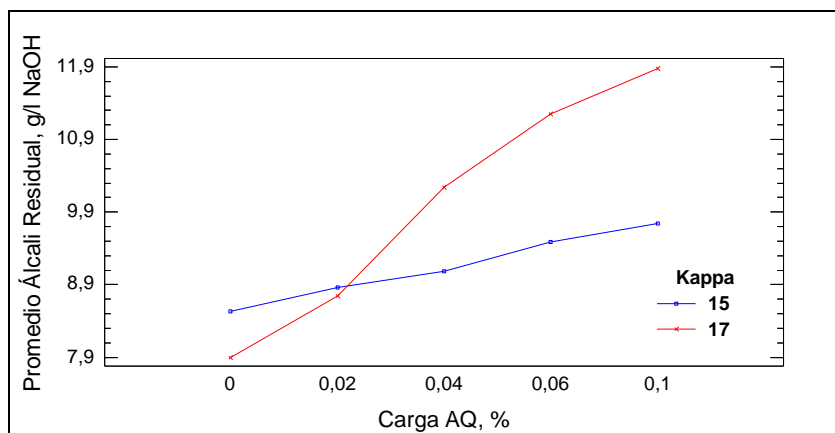


Gráfico 15: Promedio Álcali Residual contra Carga AQ

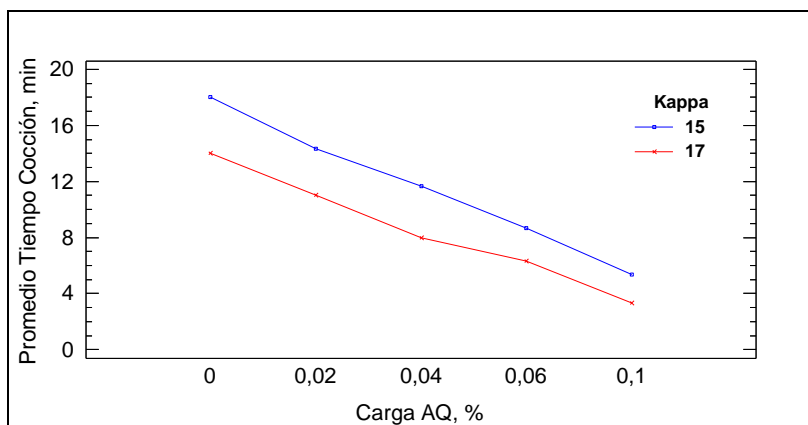


Gráfico 16: Promedio Tiempo Cocción contra Carga AQ

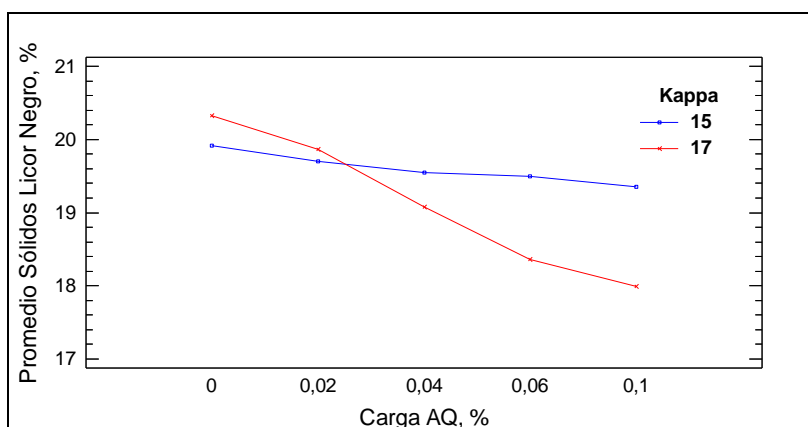


Gráfico 17: Promedio Sólidos Licor Negro contra Carga AQ

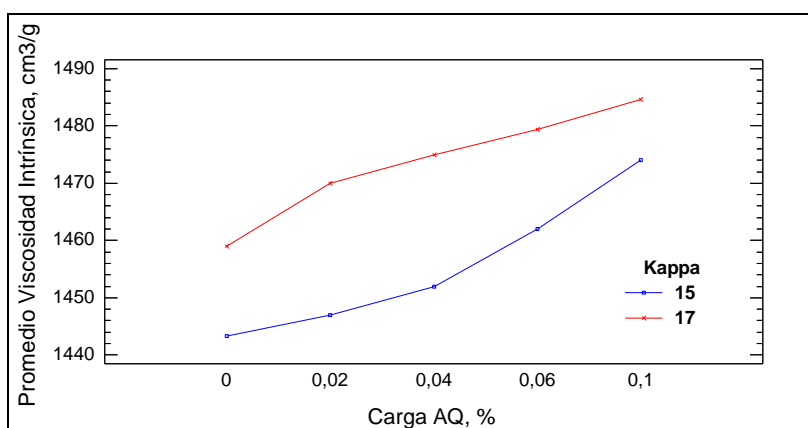


Gráfico 18: Promedio Viscosidad Intrínseca contra Carga AQ

13.2 Gráficos ANOVA

El gráfico ANOVA muestra los efectos de cada factor escalados de tal modo que pueden ser comparados con la variabilidad de los residuos. Para cada factor se muestran las diferencias de los niveles medios estimados con respecto a la media global estimada. Cualquier factor que muestre una variabilidad considerablemente más grande que los residuos, seguramente es un factor importante.

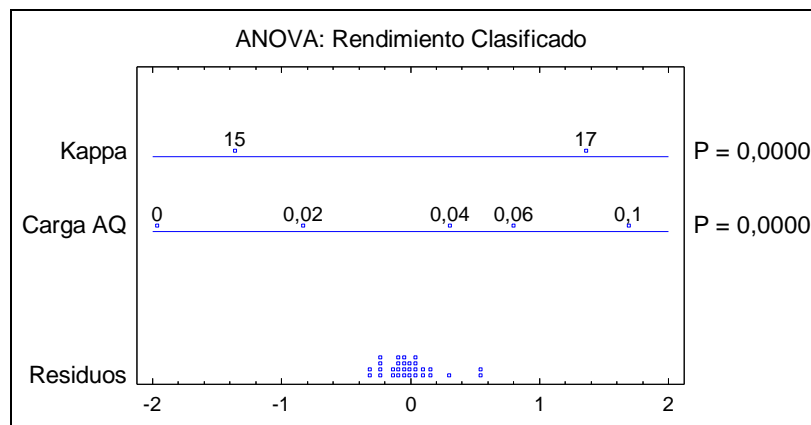


Gráfico 19: Gráfico ANOVA para el Rendimiento Clasificado

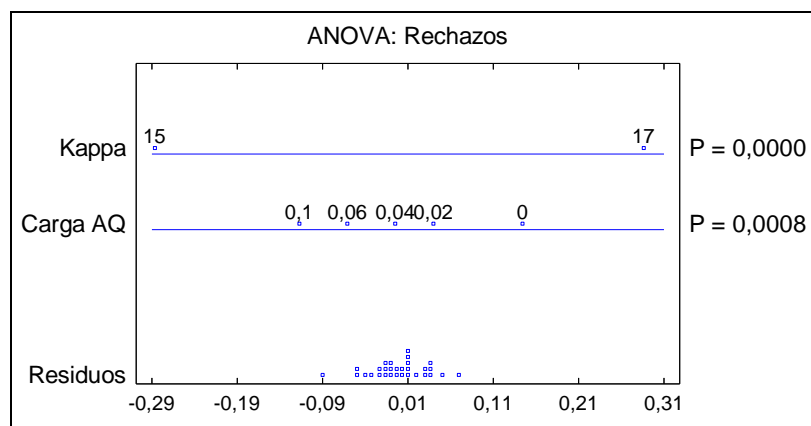


Gráfico 20: Gráfico ANOVA para los Rechazos

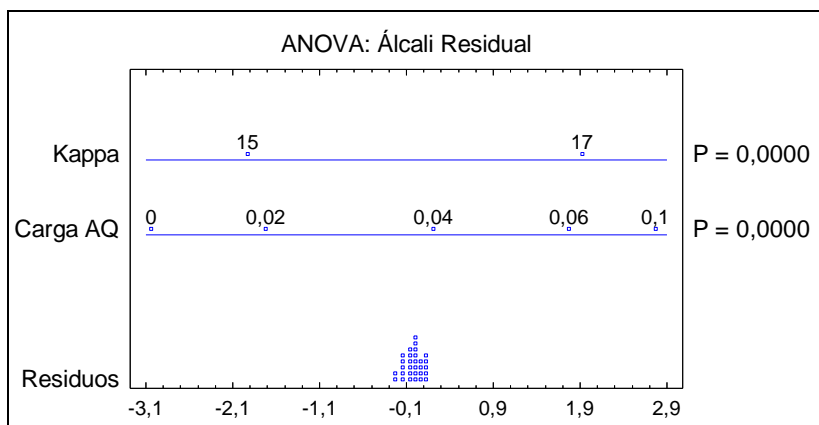


Gráfico 21: Gráfico ANOVA para el Álcali Residual

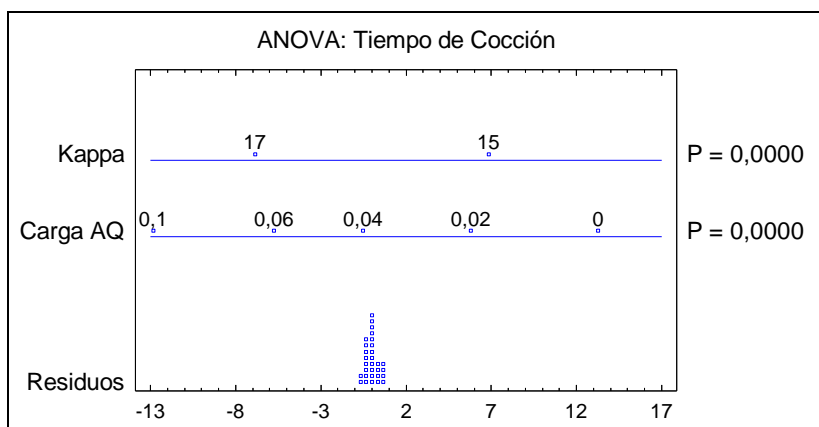


Gráfico 22: Gráfico ANOVA para el Tiempo de Cocción

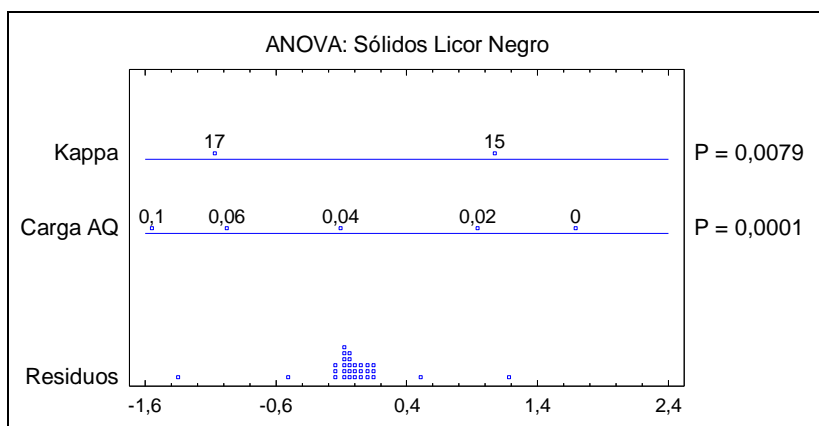


Gráfico 23: Gráfico ANOVA para los Sólidos en el Licor Negro

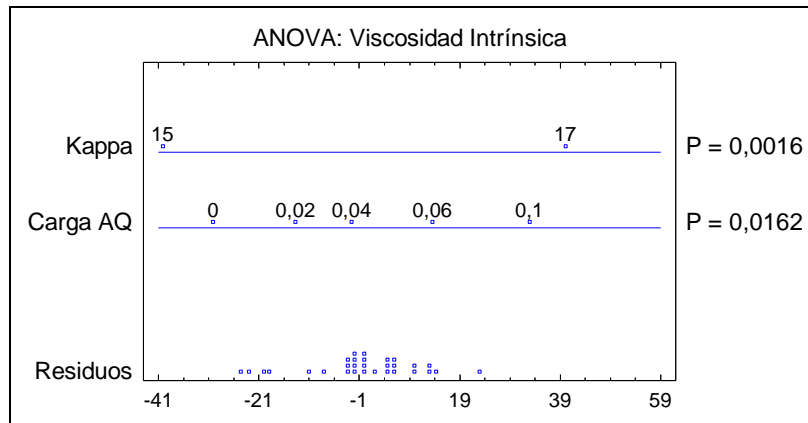


Gráfico 24: Gráfico ANOVA para la Viscosidad Intrínica

Comparando la variabilidad entre los efectos del tratamiento en las gráficas anteriores y los residuales, es fácil ver que la mayoría de los factores muestran diferencias de una magnitud mayor que la que podría atribuirse solamente a error experimental. Dependiendo de la localización relativa de los efectos, podría ser posible en algunos casos identificar visualmente qué niveles son diferentes significativamente de qué otros, lo cual se hace formalmente con las Pruebas de Rangos Múltiples.

14 ANEXO 6: Prueba de Rangos Múltiples

Es conveniente realizar una prueba de rangos múltiples para detectar que niveles son significativamente diferentes que otros. En el presente informe se utilizará el método de intervalos múltiples de Duncan, con un nivel de confianza del 95%. Para realizar esta prueba se utilizará el programa estadístico STATGRAPHICS, el cual muestra una tabla con los resultados, dicha tabla muestra:

- **Media LS:** la media estimada por mínimos cuadrados.
- **Sigma LS:** el error estándar estimado de la media de mínimos cuadrados.
- **Grupos Homogéneos:** una ilustración gráfica de cuáles medias son significativamente diferentes de cuáles, basada en los contrastes desplegados

en la segunda mitad de la tabla. Cada columna de X's indica un grupo de medias entre las que no hay diferencias estadísticamente significativas.

- **Diferencia:** la diferencia entre las dos medias de mínimos cuadrados.
- **Significancia:** Se pone un asterisco junto a cualquier diferencia significativa que sea estadísticamente diferente de 0 al nivel de significancia seleccionado, es decir, cualquier intervalo que no contenga al 0.

A continuación se verá y analizará los resultados obtenidos para cada parámetro en estudio en esta monografía.

14.1 Rendimiento Clasificado

Tabla 17: Método de Ducan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
0,00	6	56,10	0,102	X	0,00 - 0,02	*	-0,505
0,02	6	56,60	0,102	X	0,00 - 0,04	*	-1,013
0,04	6	57,11	0,102	X	0,00 - 0,06	*	-1,235
0,06	6	57,33	0,102	X	0,00 - 0,10	*	-1,635
0,10	6	57,73	0,102	X	0,02 - 0,04	*	-0,508
					0,02 - 0,06	*	-0,730
					0,02 - 0,10	*	-1,130
					0,04 - 0,06		-0,222
					0,04 - 0,10	*	-0,622
					0,06 - 0,10	*	-0,400

Tabla 18: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
15	15	56,67	0,064	X	15 - 17	*	-0,609
17	15	57,28	0,064	X			

De la **Tabla 17** se observa que para la carga de AQ el único intervalo no-significativo es [0,04-0,06], en este intervalo el Rendimiento Clasificado estadísticamente no varía independiente de la carga de AQ y del Kappa. Todos los demás son intervalos significativos, en otras palabras, el Rendimiento Clasificado en dichos intervalos varía, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 18** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es decir, el Rendimiento Clasificado en este intervalo varía, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre el Rendimiento Clasificado agregar distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que el Rendimiento Clasificado varía en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ, excepto en el intervalo [0,04-0,06], donde el Rendimiento Clasificado estadísticamente no varía.

14.2 Rechazos

Tabla 19: Método de Ducan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos		Significancia	Diferencia
				Homogéneos	Contraste		
0,00	6	0,248	0,016	X	0,00 - 0,02		0,047
0,02	6	0,273	0,016	X X	0,00 - 0,04	*	0,067
0,04	6	0,298	0,016	X X	0,00 - 0,06	*	0,092
0,06	6	0,318	0,016	X X	0,00 - 0,10	*	0,117
0,10	6	0,365	0,016	X	0,02 - 0,04		0,020
					0,02 - 0,06		0,045
					0,02 - 0,10	*	0,070
					0,04 - 0,06		0,025
					0,04 - 0,10		0,050
					0,06 - 0,10		0,025

Tabla 20: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos		Significancia	Diferencia
				Homogéneos	Contraste		
15	15	0,237	0,010	X	15 - 17	*	-0,128
17	15	0,365	0,010	X			

De la **Tabla 19** se observa que para la carga de AQ la mayoría de los intervalos son no-significativos, es decir, en estos intervalos los Rechazos estadísticamente no varían, independiente de la carga de AQ y del Kappa. Todos los demás son intervalos significativos, o sea, los Rechazos en dichos intervalos varían, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 20** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es

decir, los Rechazos en este intervalo varían, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre los Rechazos agregar distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que los Rechazos estadísticamente no varían en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ.

14.3 Álcali Residual

Tabla 21: Método de Ducan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
0,00	6	8,22	0,051	X	0,00 - 0,02	*	-0,590
0,02	6	8,81	0,051	X	0,00 - 0,04	*	-1,452
0,04	6	9,67	0,051	X	0,00 - 0,06	*	-2,152
0,06	6	10,37	0,051	X	0,00 - 0,10	*	-2,597
0,10	6	10,81	0,051	X	0,02 - 0,04	*	-0,862
					0,02 - 0,06	*	-1,562
					0,02 - 0,10	*	-2,007
					0,04 - 0,06	*	-0,700
					0,04 - 0,10	*	-1,145
					0,06 - 0,10	*	-0,445

Tabla 22: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
15	15	9,142	0,032	X	15 - 17	*	-0,862
17	15	10,00	0,032	X			

De la **Tabla 21** se observa que para la carga de AQ todos los intervalos son significativos, es decir, en estos intervalos el Álcali Residual varía, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 22** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es decir, el Álcali Residual en este intervalo varía, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre el Álcali Residual agregar distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que el Álcali Residual varía en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ.

14.4 Tiempo de Cocción

Tabla 23: Método de Ducan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
0,00	6	4,33	0,183	X	0,00 - 0,02	*	3,333
0,02	6	7,50	0,183	X	0,00 - 0,04	*	6,167
0,04	6	9,83	0,183	X	0,00 - 0,06	*	8,500
0,06	6	12,67	0,183	X	0,00 - 0,10	*	11,667
0,10	6	16,00	0,183	X	0,02 - 0,04	*	2,833
					0,02 - 0,06	*	5,167
					0,02 - 0,10	*	8,333
					0,04 - 0,06	*	2,333
					0,04 - 0,10	*	5,500
					0,06 - 0,10	*	3,167

Tabla 24: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
15	15	8,53	0,115	X	15 - 17	*	3,067
17	15	11,60	0,115	X			

De la **Tabla 23** se observa que para la carga de AQ todos los intervalos son significativos, es decir, en estos intervalos el Tiempo de Cocción varía, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 24** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es decir, el Tiempo de Cocción en este intervalo varía, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre el Tiempo de Cocción agregar distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que el Tiempo de Cocción varía en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ.

14.5 Sólidos en el Licor Negro

Tabla 25: Método de Ducan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigmas LS	Grupos		Significancia	Diferencia
				Homogéneos	Contraste		
0,00	6	18,67	0,181	X	0,00 - 0,02		0,335
0,02	6	18,93	0,181	X X	0,00 - 0,04	*	0,805
0,04	6	19,31	0,181	X X	0,00 - 0,06	*	1,193
0,06	6	19,78	0,181	X X	0,00 - 0,10	*	1,448
0,10	6	20,12	0,181	X	0,02 - 0,04		0,470
					0,02 - 0,06	*	0,858
					0,02 - 0,10	*	1,113
					0,04 - 0,06		0,388
					0,04 - 0,10	*	0,643
					0,06 - 0,10		0,255

Tabla 26: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos		Significancia	Diferencia
				Homogéneos	Contraste		
15	15	19,12	0,115	X	15 - 17	*	0,479
17	15	19,60	0,115	X			

De la **Tabla 25** se observa que para la carga de AQ, cuatro de los intervalos son no-significativos, es decir, en estos intervalos los Sólidos en el Licor Negro estadísticamente no varían, independiente de la carga de AQ y del Kappa. Todos los demás son intervalos significativos, o sea, los Sólidos en el Licor Negro en dichos intervalos varían, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 26** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es decir, los Sólidos en el Licor Negro en este intervalo varían, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre los Sólidos en el Licor Negro agregar

distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que los Sólidos en el Licor Negro estadísticamente no varían en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ.

14.6 Viscosidad Intrínica

Tabla 27: Método de Duncan para la Carga de AQ

Carga AQ	Casos	Media LS	Sigma a LS	Grupos Homogéneos	Contraste	Significancia	Diferencia
0,00	6	1451,17	5,479	X	0,00 - 0,02		-7,333
0,02	6	1458,50	5,479	X X	0,00 - 0,04		-12,333
0,04	6	1463,50	5,479	X X X	0,00 - 0,06	*	-19,500
0,06	6	1470,67	5,479	X X	0,00 - 0,10	*	-28,167
0,10	6	1479,33	5,479	X	0,02 - 0,04		-5,000
					0,02 - 0,06		-12,167
					0,02 - 0,10	*	-20,833
					0,04 - 0,06		-7,167
					0,04 - 0,10		-15,833
					0,06 - 0,10		-8,667

Tabla 28: Método de Ducan para el Kappa

Kappa	Caso	Media	Sigma	Grupos	Contraste	Significancia	Diferencia
a	s	LS	a LS	Homogéneos			
15	15	1455,67	3,465	X	15 - 17	*	-17,933
17	15	1473,60	3,465	X			

De la **Tablas 27** se observa que para la carga AQ la mayoría de los intervalos son no-significativos, es decir, en estos intervalos la Viscosidad Intríntrica estadísticamente no varía, independiente de la carga de AQ y del Kappa. Todos los demás son intervalos significativos, o sea, la Viscosidad Intríntrica en dichos intervalos varía, dependiente de la carga de AQ e independiente del Kappa. De la **Tabla 28** se observa que para el Kappa, el único intervalo existente [15-17] es significativo, es decir, la Viscosidad Intríntrica en este intervalo varía, dependiente del Kappa e independiente de la carga de AQ. Es de interés en el presente estudio, el efecto que tiene sobre la Viscosidad Intríntrica agregar distintas cargas de AQ a distintos Kappa, del análisis anterior, se observa que la Viscosidad Intríntrica estadísticamente no varía en los diferentes niveles consecutivos de dosificación de AQ.