



Universidad Austral de Chile

Facultad de Ciencias Forestales

**“Propiedades del licor negro bajo la influencia de la carga
y formulación de antraquinona en pulpaje kraft”.**

Patrocinante: Sra. Silvana Mariani A.

Trabajo de Titulación presentado
como parte de los requisitos para optar
al Título de **Ingeniero en Maderas**.

DIEGO FELIPE TAPIA BARRIENTOS

VALDIVIA
2005

CALIFICACIÓN DEL COMITÉ DE TITULACIÓN

		Nota
Patrocinante:	Sra. Silvana Mariani Álvarez	6.2
Co-patrocinante:	Sr. Rogelio Moreno Moreno	6.5
Informante:	Sr. Hernán Poblete Wilson	5.8
Informante:	Sr. Marco Torres Uribe	5.9

El Patrocinante acredita que el presente Trabajo de Titulación cumple con los requisitos de contenido y de forma contemplados en el reglamento de Titulación de la Escuela. Del mismo modo, acredita que en el presente documento han sido consideradas las sugerencias y modificaciones propuestas por los demás integrantes del Comité de Titulación.

Sra. Silvana Mariani Álvarez

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a Sra. Silvana Mariani Álvarez Magíster en Cs. de Productos Forestales por su valiosa colaboración y constante apoyo para la realización de este trabajo.

Agradecimientos al Sr. Marco Torres Uribe Técnico en Celulosa y Papel por su constante apoyo, colaboración y valiosos consejos durante la realización de este trabajo.

Agradecimientos al Sr. Rogelio Moreno Moreno y al Sr. Hernán Poblete Wilson por su aporte en el desarrollo de este documento.

Agradecimientos al Laboratorio de Pulpa y Papel de la Facultad de Cs. Forestales de la Universidad Austral de Chile por facilitar los equipos necesarios para los análisis en este descritos en este documento.

Agradecimientos a Empresas Härting por la donación de antraquinonas las que fueron fundamentales para la realización de este estudio.

Agradecimientos a Empresas CMPC Planta Pacífico por la donación de las astillas necesarias para este estudio.

Agradecimientos a Celulosa Arauco Planta Arauco por permitir la realización de ensayos en sus laboratorios, en especial a los Sres. Miguel Osses, Hugo Molina y Rodolfo Rojas, por su aporte al presente trabajo.

Agradecimientos a todo el personal del Instituto de Tecnología de Productos Forestales que colaboró directa o indirectamente con la realización de este trabajo.

Agradecimientos a todos quienes de otra forma colaboraron con la realización del presente documento.

ÍNDICE DE MATERIAS

	Página
1. INTRODUCCIÓN	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 Pulpaje kraft	7
2.2 Licor negro	7
2.3 Materia prima: <i>Pinus radiata</i> D.Don.	8
2.4 Antraquinona	8
3. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	11
3.1 Materiales	11
3.1.1 Madera	11
3.1.2 Antraquinona	11
3.1.3 Equipos	11
3.2 Método	11
3.2.1 Obtención de la pulpa y licor negro	11
3.2.2 Normas	12
3.3 Diseño experimental	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
4.1 Resultados para antraquinona tipo 1	14
4.1.1 Rendimiento clasificado de la pulpa	14
4.1.2 Rechazo	15
4.1.3 Álcali activo consumido	15
4.1.4 Porcentaje de sólidos y densidad del licor negro	15
4.1.5 Contenido de materia orgánica y poder calorífico del licor negro	15
4.1.6 Contenido de cenizas del licor negro	16
4.1.7 Viscosidad del licor negro	16
4.2 Resultados para antraquinona tipo 2	17
4.2.1 Rendimiento clasificado de la pulpa	17
4.2.2 Rechazo	17
4.2.3 Álcali activo consumido	18
4.2.4 Porcentaje de sólidos y densidad del licor negro	18
4.2.5 Contenido de materia orgánica y poder calorífico del licor negro	18
4.2.6 Contenido de cenizas del licor negro	18
4.2.7 Viscosidad del licor negro	19
4.3 Resultados para el cambio de formulación de antraquinona	19
4.3.1 Rendimiento clasificado de la pulpa	19
4.3.2 Rechazo	20
4.3.3 Álcali activo consumido	21
4.3.4 Densidad del licor negro	21
4.3.5 Porcentaje de sólidos del licor negro	22
4.3.6 Contenido de materia orgánica del licor negro	23
4.3.7 Contenido de cenizas del licor negro	23
4.3.8 Poder calorífico del licor negro	24
4.3.9 Viscosidad del licor negro	25
5. CONCLUSIONES	26
6. BIBLIOGRAFÍA	27

RESUMEN EJECUTIVO

El objetivo del este trabajo fue cuantificar las diferencias de propiedades físicas y químicas del licor negro cuando se aplican distintas formulaciones y distintas cargas de antraquinona en una pulpaje kraft, utilizando astillas industriales de *Pinus radiata* D. Don.

Debido a la constante búsqueda por parte de las empresas de aumentar las utilidades y disminuir las emanaciones contaminantes al medio ambiente el uso de sustancias como antraquinona en el pulpaje ha tomado vital importancia, ya que su efecto es el de aumentar el rendimiento y reducir la sulfidez disminuyendo los TRS (Total Reduced Sulphur). Pero a pesar de esta ventaja, existe un problema dado que se ha observado que tiene también un efecto sobre el licor negro, y cualquier modificación en el licor negro influencia el proceso de recuperación de reactivos y obtención de energía.

La materia prima utilizada para este estudio fueron astillas industriales de *Pinus radiata* D. Don., antraquinona Härting en dos formulaciones distintas. El pulpaje kraft fue realizado por triplicado para cada ensayo bajo condiciones industriales de cocción. La antraquinona fue agregada en 3 cargas, 0,03% bms, 0,06% bms y 0,12% bms, además se hicieron pulpajes sin antraquinona, los cuales fueron utilizados como testigos.

Las propiedades medidas al licor negro fueron: densidad, viscosidad, porcentaje de sólidos, contenido de materia orgánica, contenido de cenizas, álcali activo consumido, poder calorífico. Además se cuantificó el rendimiento de la pulpa, y del rechazo, por la influencia de estos parámetros sobre las propiedades del licor negro.

Los resultados obtenidos se analizaron utilizando un análisis ANOVA, para esto se utilizó el software Excel.

Las dos formulaciones de antraquinona Härting y el aumento en la carga de antraquinona (independiente de la formulación) no tienen efecto significativo sobre las propiedades de densidad, álcali consumido, viscosidad, poder calorífico, porcentaje de sólidos, contenido de cenizas y contenido de materia orgánica del licor negro, así como tampoco tuvo un efecto significativo sobre las propiedades de rendimiento y rechazo de la pulpa obtenida del proceso kraft, para las condiciones de pulpaje aplicadas a astillas industriales de *Pinus radiata* D. Don.

Palabras clave: Pulpaje kraft, antraquinona, licor negro, *Pinus radiata* D. Don.

1. INTRODUCCIÓN

Existen distintos procesos para obtener material fibroso, destacándose entre ellos el proceso químico. Dentro de este último se encuentra el proceso "kraft", que consiste en someter las astillas a un proceso de pulpaje (o cocción), en el que por la acción de una lejía (licor) alcalina, basada en sulfuro de sodio (Na_2S) e hidróxido de sodio (NaOH), que al aplicarle temperatura durante un tiempo determinado provoca una reacción en la lignina lo que logra individualizar las fibras. De éste pulpaje se obtiene como remanente licor negro cuyas propiedades dependen de las condiciones aplicadas durante el pulpaje, es decir, de la degradación de compuestos orgánicos desde la madera que se solubilizan en el licor. El licor negro se somete a tratamientos de recuperación que permiten generar energía para el resto del proceso y recuperar los reactivos antes mencionados en un proceso cíclico cerrado (Smook, 1998; Sanjuan, 1997).

Actualmente en nuestro país se producen aproximadamente 2.760 mil toneladas de celulosa al año, de las cuales 2.370 toneladas corresponden a celulosa kraft producida por 7 de las 11 plantas, representando el 85,87% de la producción total, y el 14,13% corresponden a celulosa de los tipos SGW, TMP, RMP, etc. producida por las 4 plantas restantes. Más de un 90% de las celulosas químicas producidas en el país se destinan al mercado de exportación. Los principales destinos de la celulosa chilena son los continentes de Asia, Europa, Norteamérica y América Latina. (CMPC, 2004)

Las empresas chilenas para la producción de celulosa kraft utilizan las especies *Pinus radiata*, *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*, de las cuales la más importante es el *Pinus radiata*, ya que ocupa el 88,8% de las 2.037,5 há de superficie de plantaciones que existen en Chile y están ubicadas entre la VI y X Regiones siendo utilizado por 10 de las 11 plantas existentes. (INFOR, 2004)

Actualmente los procesos de pulpaje han sufrido algunas modificaciones debido a exigencias ambientales, y también a la constante búsqueda por parte de las empresas de aumentar sus márgenes de utilidad y calidad de los productos. Una de esas modificaciones ha sido la incorporación de antraquinona en el proceso de cocción kraft, la cual es un compuesto orgánico derivado del antraceno que actúa como estabilizador de los carbohidratos para evitar que inicien la reacción de *peeling* y que además acelera el pulpaje alcalino, generando con esto un aumento de los rendimientos del proceso y una disminución de la sulfidez. La utilización de antraquinona fue propuesta por Holton en el año 1977 (Blain y Holton, 1983), en busca de mejoras en el rendimiento y reducción de la cantidad de sulfuro de sodio utilizada. En Chile, este método se utiliza desde algún tiempo, pero en forma esporádica.

El pulpaje kraft-antraquinona presenta algunas ventajas respecto del pulpaje kraft tradicional además de las ya mencionadas, como por ejemplo:

- Al disminuir la cantidad de sulfuro de sodio, se disminuye la contaminación del aire. (Blain, 1993)
- Aumenta la deslignificación, tanto para pulpas de coníferas como de latifoliadas. (Sturgeoff y Pitl, 1994)
- Las pulpas obtenidas presentan propiedades físicas similares a las obtenidas mediante proceso kraft, pero requieren menos energía para ser refinadas. (Manji, 1996)

Entre las desventajas del proceso kraft–antraquinona podemos mencionar que su utilización significa un costo adicional para el proceso, además provoca inconvenientes en el proceso de recuperación de reactivos, debido a que la antraquinona al preservar los carbohidratos afecta a las propiedades de viscosidad y poder calorífico del licor negro.

Debido a la gran importancia del proceso de recuperación de reactivos dentro del proceso kraft es de vital importancia estudiar y analizar cualquier parámetro que lo afecte. De ahí que el presente estudio busque cuantificar las diferencias en las propiedades físicas y químicas del licor negro cuando se aplican distintas formulaciones y cargas de antraquinona en el pulpaje kraft.

Hipótesis.

“Distintas formulaciones y cargas de antraquinona afectan de manera distinta las propiedades del licor negro”.

Objetivos.

Objetivo general:

- Cuantificar las diferencias de propiedades físicas y químicas del licor negro cuando se aplican distintas formulaciones y distintas cargas de antraquinona en un pulpaje kraft de *Pinus radiata* D. Don.

Objetivos específicos:

- Obtener licor negro en cada pulpaje kraft con distintos tipos de antraquinona y en distinta carga.
- Medición de propiedades del licor negro: viscosidad, contenido de sólidos, contenido de materia orgánica e inorgánica, álcali activo consumido, poder calorífico y densidad.
- Determinar correlaciones entre las distintas propiedades del licor negro y la carga y formulación de antraquinona.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Pulpaje kraft

Dentro de los procesos de obtención de pulpa química, el más utilizado corresponde al proceso sulfato o kraft, en el cual se someten las astillas de madera a un proceso de pulpaje en presencia de NaOH y Na₂S, los cuales reaccionan con la madera provocando la disolución de la lignina separando así las fibras que forman la madera. Este proceso apareció como una alternativa al proceso llamado soda en caliente, (primer proceso de pulpaje químico conocido), y posteriormente desplazó al proceso sulfito debido a las siguientes razones:

- En el proceso kraft puede utilizarse cualquier tipo de materia prima fibrosa, haciendo flexible el suministro de ésta. A nivel industrial se utiliza madera tanto de coníferas como de latifoliadas.
- Puede tolerar cantidades sustanciales de corteza en las astillas.
- Los tiempos de cocción son cortos.
- La pulpa tiene excelentes propiedades de resistencia mecánica.
- El proceso de recuperación de reactivos del licor negro está bien establecido.
- Se pueden producir diferentes tipos de pulpa kraft, ya sea blanqueada o no blanqueada. (Sanjuán, 1997)

Actualmente, este proceso es el más usado en el mundo, representando éste el 58% de la producción de celulosa mundial*.

A lo largo del tiempo, los procesos de pulpaje para la obtención de pulpa kraft han sufrido modificaciones (por ejemplo Cocción Extendida, Cocción Lo-solids, Cocción RDH, etc.) debido principalmente a que su proceso genera emisiones gaseosas con compuestos orgánicos sulfurados llamados TRS (Total Reduced Sulphur), los cuales en bajas concentraciones generan problemas de olores. Estos corresponden a sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo. (Casey, 1990)

Las fuentes de emisión de los compuestos antes mencionados son los lavadores y clasificadores de pulpa, estanque de soplado, evaporadores de licor negro, caldera recuperadora de reactivos, estanque disolvedor de licor y hornos de cal. (Osses, 1996)

2.2 Licor Negro

En el proceso de pulpaje kraft queda un licor residual llamado licor negro, el cual está compuesto principalmente de agua, materia orgánica proveniente de la degradación de la holocelulosa, lignina solubilizada, extraíbles y materiales inorgánicos provenientes de los reactivos químicos utilizados en el proceso de cocción; en

* Mariani, S. 2002 Instituto de Tecnología de Productos Forestales UACH Apuntes de clase.

resumen, el licor negro esta compuesto principalmente de C, H, S, Na y N_2+O_2 . (Melo, 1988)

Dentro de las propiedades del licor negro, dos de las más importantes son la viscosidad y la conductividad térmica, ya que son cruciales en el proceso de recuperación kraft y ambas se ven directamente afectadas por el contenido de sólidos del licor. (Kubes *et al*, 1993)

La viscosidad del licor negro influye fuertemente en los requerimientos de energía de las bombas, el coeficiente de transferencia de calor en los evaporadores y el atomizado y tamaño de gota que ingresa a la caldera recuperadora. (Kubes *et al*, 1993)

Respecto a la conductividad térmica del licor negro, esta se ve disminuida al aumentar el contenido de sólidos en el licor. (Harvin, 1956)

Este licor negro es sometido a distintos procesos para recuperar de él los reactivos químicos que participaron en la cocción y generar energía para el funcionamiento de las plantas, entre ellos están la evaporación del agua del licor para aumentar su concentración en sólidos, la combustión del licor concentrado produce que el material orgánico se queme dejando el material inorgánico, y luego viene todo el proceso en que el NaOH y el Na_2S son reciclados para volver al proceso. (Kubes *et al*, 1993; Söderhjelm, 1986)

2.3 Materia Prima: *Pinus radiata*

Las especies utilizadas en Chile para la producción de celulosa son 3: *Pinus radiata*, *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*, siendo la más importante la especie *Pinus radiata* que ocupa 1.809,3 há de las 2.037,5 há totales correspondientes a superficies de plantaciones en Chile que se encuentran ubicadas entre la VI y X Regiones. De las 11 plantas de celulosa existentes en Chile, 10 de ellas utilizan principalmente *Pinus radiata* en sus procesos productivos, y 2 utilizan *Eucalyptus*.

2.4 Antraquinona.

La antraquinona es un compuesto orgánico derivado del antraceno, que tiene la característica de ser aromático, sólido, cristalino y de color amarillo (figura 1), y que se sintetiza industrialmente mediante una reacción de Friedel-Crafts.

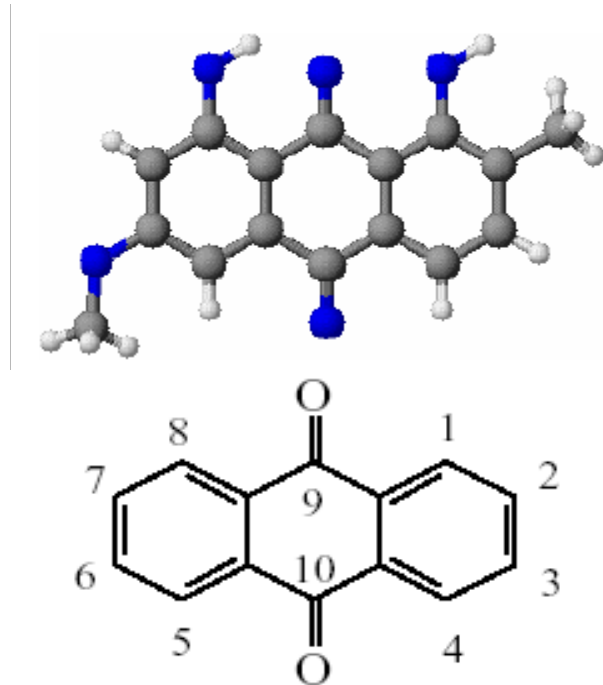


Figura 1: Molécula de antraquinona y enumeración de los carbonos en el núcleo

Al aplicarla al proceso de pulpaje kraft, produce una estabilización de los carbohidratos, para evitar que inicien la reacción de *peeling* aumentando así el rendimiento de la pulpa debido a que preserva la integridad de la fibra, además acelera la velocidad de reacción del pulpaje alcalino permitiendo reducir la sulfidez. La antraquinona no es soluble en el licor de pulpaje y actúa en las partes activas de las moléculas de lignina. (Blain, 1993) (figura 2)

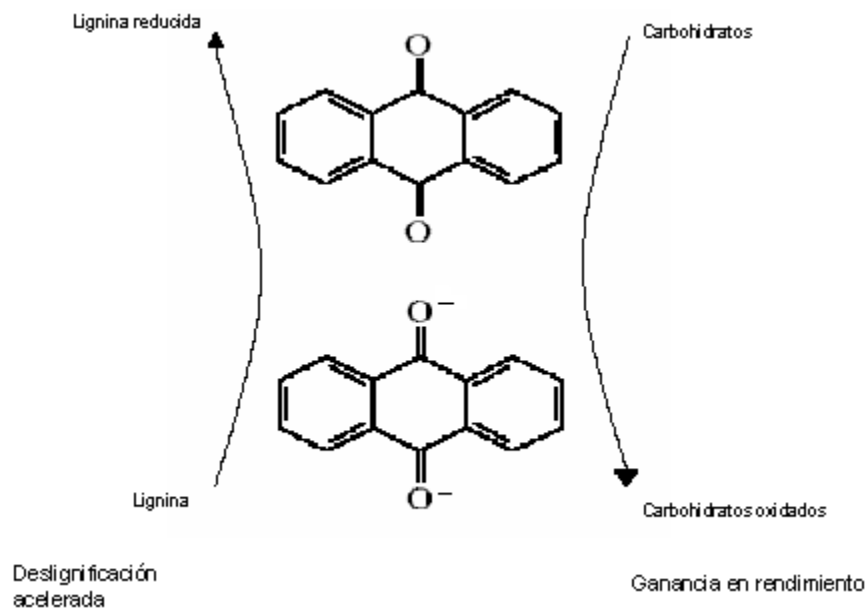


Figura 2: Mecanismo de acción de la antraquinona

El aplicar antraquinona al pulpaje kraft presenta numerosas ventajas respecto del pulpaje tradicional, como por ejemplo:

- Permite reducir la sulfidez, lo que a su vez, disminuye la emanación de partículas gaseosas contaminantes al aire.(Blain, 1993)
- Debido a su efecto de catalizador, genera un aumento en la deslignificación, tanto para pulpas de coníferas como de latifoliadas. (Sturgeoff y Pitl, 1994)
- Las pulpas obtenidas mediante el proceso kraft–antraquinona poseen propiedades físicas similares a las obtenidas mediante proceso kraft, pero necesitan menos energía para su proceso de refinación. (Manji, 1996)

Entre las desventajas del proceso kraft–antraquinona podemos mencionar que su utilización significa un costo adicional para el proceso.

Respecto al poder calorífico del licor negro proveniente del pulpaje kraft-antraquinona, Blain en el año 1993 afirmó que “este licor negro por poseer menor carga orgánica e inorgánica limita la capacidad de la caldera recuperadora para la formación de vapor”; mientras que, Parthasarathy *et al* afirmó en el año 1995 que “el licor negro de pulpaje kraft-antraquinona presenta un mayor poder calorífico a pesar de tener un menor contenido de sólidos respecto del licor negro del pulpaje kraft tradicional” lo cual contradice lo propuesto por Blain en 1993. Independiente del efecto, esto prueba que existe una influencia real de la antraquinona sobre las propiedades del licor negro que afectan el proceso en evaporadores y caldera recuperadora.

3. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.

3.1 Materiales

3.1.1 Madera

La madera utilizada para el presente trabajo consistió en astillas industriales de *Pinus radiata* procedentes de CMPC Celulosa, planta Pacífico, ubicada en Mininco (IX Región de Chile).

3.1.2 Antraquinona

Las antraquinonas fueron proporcionadas por empresas Härting S.A. en dos formulaciones, las cuales por no contar con mayores detalles llamaremos AQ1 y AQ2 (antraquinona 1 y antraquinona 2).

3.1.3 Equipos.

Las cocciones se realizaron en digestor M/K System con recirculación de lejía cuya capacidad es de 6,7 litros.

Para disgregar las astillas procedentes del pulpaje kraft, éstas se sometieron a la acción de desintegradores General Electric, y para obtener la pulpa clasificada y rechazo se utilizaron clasificadores de fibras Allis-Chalmers. Para las mediciones de consistencia se utilizó un agitador de pulpa Lightnin cuya velocidad de giro es de 2.850 r/min.

Para la medición de la viscosidad del licor negro se utilizó un viscosímetro Hawke a 100 r/min, con el husillo R3 y temperatura ambiente (20° C).

La medición del poder calorífico del licor negro se realizó en los laboratorios de Celulosa Arauco planta Arauco, y los pasos fueron los siguientes:

Primero se extrajo una muestra de licor negro, luego se secó en estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante. Luego de esto se procedió a tomar una sub muestra de aproximadamente 5 g de licor negro seco para luego depositarlos en una cápsula combustible de poder calorífico conocido. Posteriormente, ésta cápsula se introdujo en el calorímetro (instrumento para medir poder calorífico) y se produjo una combustión la cual generó una lectura de poder calorífico en cal/g basada en la energía liberada por la combustión. A esta lectura se le restó el poder calorífico de la cápsula y se obtuvo así el poder calorífico del licor negro.

3.2 Método.

3.2.1 Obtención de la pulpa y licor negro.

La pulpa kraft se obtuvo en el digestor M/K system, el cual se cargó con 800 g de astillas de *Pinus radiata*, las cuales fueron sometidas a las siguientes condiciones de pulpaje:

T ^a máxima (°C)	170
Tiempo hasta T ^a (min)	140
Sulfidez (%)	30
Factor H	845
Peso madera seca (g)	800
Razón Licor Madera	4
AA (% bms ox.)	19

Cuadro 1. Condiciones de pulpaje industriales utilizados por celulosa Arauco

Las astillas deslignificadas se sometieron a un proceso de desintegración de los haces de fibras para su individualización en agitadores de pulpa Lightning, a continuación se procedió al lavado de la pulpa con agua fría en circulación, luego de lo cual se procedió a su clasificación en clasificadores de pulpa Allis-Chalmers de donde se obtuvo directamente el rechazo, el cual fue secado en estufa a 103°C para su cuantificación, luego se procedió a someter para la pulpa clasificada a un proceso de agitación en un tambor de 100 litros de agua con un agitador de pulpa, allí se cuantificó el rendimiento de pulpa clasificada.

El licor negro obtenido directamente del digestor, fue enfriado en un condensador con agua fría en circulación y se dividió tanto para los distintos análisis que se llevaron a cabo en el Laboratorio de pulpa y papel del Instituto de Tecnología de Productos Forestales (viscosidad, densidad, % de sólidos, orgánicos e inorgánicos y álcali consumido) como para los que se llevarán a cabo en laboratorios externos (poder calorífico).

3.2.2 Normas.

Las normas utilizadas fueron las siguientes:

Granulometría	Tappi T16 ts-61
Densidad	Tappi T258 om – 94
Humedad	Tappi T258 om – 94
Consistencia	Tappi T240 om – 93
Nº de Kappa	Tappi T236 om – 99
% de sols.	Tappi T650 om – 99
Inorgánicos	Tappi T413 om – 93
Álcali consumido	Tappi T624 cm-00

Cuadro 2: Normas utilizadas para la medición de parámetros.

3.3 Diseño experimental.

Para interpretar los resultados obtenidos se les sometió a un análisis de varianza (ANOVA) con el software Excel.

Si las pruebas estadísticas realizadas por el análisis de varianza muestran diferencias significativas entre los niveles (cargas de antraquinona) y los factores (formulación de antraquinona) se buscarán correlaciones entre ellos, en caso contrario no.

Las cargas de antraquinona se determinaron en base a los promedios encontrados en la literatura.

Los ensayos se realizarán por triplicado.

Factor: Antraquinona 1

Nivel	1	2	3	4
Densidad1 (g/l)				
AA res.1 (g/l)				
AA cons.1 (% bms)				
% Sols.1 (% p/p)				
% Sols.1 (% p/v)				
Mat. org.1 (% bss)				
Mat. Inorg.1 (% bss)				
Poder calorif.1 (cal/g)				
Viscosidad1 (cP)				
Rend. Clasif.1 (%)				

Factor: Antraquinona 2

Nivel	1	2	3	4
Densidad2 (g/l)				
AA res.2 (g/l)				
AA cons.2 (% bms)				
% Sols.2 (% p/p)				
% Sols.2 (% p/v)				
Mat. org.2 (% bss)				
Mat. Inorg.2 (% bss)				
Poder calorif.2 (cal/g)				
Viscosidad2 (cP)				
Rend. Clasif.2 (%)				

Cuadro 3: Matriz de diseño base

Factores: 1.- antraquinona formulación 1

2.- antraquinona formulación 2

Niveles: 1= carga 0% bms

2= carga 0,03% bms

3= carga 0,06% bms

4= carga 0,12% bms

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados para antraquinona formulación 1

Los resultados obtenidos como promedio de los pulpajes hechos utilizando la antraquinona formulación 1 al realizar los ensayos por triplicado se presentan en el cuadro 4. (Detalles anexos 2 y 3)

Antraquinona 1				
Ensayo	1	2	3	4
Carga AQ1 (% bms)	0	0,03	0,06	0,12
Densidad (g/cm ³)	1,083	1,084	1,083	1,083
AA cons. (%bms)	11,6	11,2	13,1	13,0
% Sols. (% p/v)	17,6	17,5	17,7	17,2
Mat. org. (% bss)	69,3	68,6	68,8	69,1
Mat. Inorg. (% bss)	30,7	31,4	31,2	30,9
Poder calorif. (kcal/kg)	3.260	3.184	3.177	3.258
Viscosidad (cP)	2	2	2	2
Rend. Clasif. (%)	48,2	47,4	47,3	47,9
Rechazo (%)	0,1	0,2	0,2	0,4
Indice Kappa	19	19	19	18
bss: base sólidos secos				

Cuadro 4: resultados obtenidos para antraquinona formulación 1.

Si se observan los resultados obtenidos sin carga de antraquinona (testigo) y los comparamos con los obtenidos al aplicar antraquinona en distintas cargas a *Pinus radiata* no existe variación significativa en las propiedades de: densidad, contenido de materia orgánica e inorgánica, porcentaje de sólidos, viscosidad, rendimiento clasificado, rendimiento de rechazo, poder calorífico y álcali consumido. Esto no coincide con lo mencionado por Blain en 1993 ni con lo mencionado por Sturgeoff y Pitl en 1994.

A continuación se analiza cada propiedad por separado, pero antes de comenzar se aclarará que en los cuadros del análisis de varianza presentados en los anexos 3, 4 y 5 se consideró la variación explicada (u originada) por las columnas para esta parte del estudio, debido a que ésta es la que explica la variación producida en las distintas propiedades al modificar la carga de antraquinona, mientras que la variación de las filas explica la variación producida dentro de la misma carga de antraquinona al hacer las repeticiones.

4.1.1 Rendimiento clasificado de pulpa.

En aumentar la carga de antraquinona no tuvo un efecto significativo sobre el rendimiento clasificado de pulpa, debido a que la variación explicada por el residual es del mismo orden que la variación explicada por las columnas que se muestran en el cuadro 17 del anexo 3, esto significa que la antraquinona no realizó su función de preservación de carbohidratos (Holocelulosa), lo cual no concuerda con lo propuesto

por Blain en 1993, quien trabajó con cargas de antraquinona de 0,05 y 0,1 % bms y maderas de coníferas y latifoliadas.

4.1.2 Rechazo

Un aumento en la carga de antraquinona no tuvo un efecto significativo sobre el rechazo, debido a que la variación explicada por el residual es del mismo orden que la variación explicada por las columnas que se muestran en el cuadro 18 del anexo 3, esto significa que la antraquinona no realizó su función de catalizador ya que no favoreció la deslignificación permaneciendo constante la cantidad de haces de fibras sin individualizar (rechazo), lo que tampoco concuerda con lo propuesto por Blain en 1993, debido a que el efecto de catalizador de la antraquinona debió provocar un aumento en la deslignificación y con esto una disminución del rechazo.

4.1.3 Alkali activo consumido.

Un aumento en la carga de antraquinona no produjo diferencias significativas sobre el consumo de álcali debido a que la varianza del error residual es del mismo orden que la variación originada por las columnas que se muestran en el cuadro 19 del anexo 3, esto reafirma lo que el análisis entregó para el rendimiento clasificado y el rechazo ya que al no variar éstos de forma significativa implica que el consumo de álcali no sufrió cambios significativos al no provocar una variación en la deslignificación ni degradación de la holocelulosa, resultado que no concuerda con lo encontrado por Blain en 1993.

4.1.4 Porcentaje de sólidos y densidad del licor negro.

El aumento en la carga de antraquinona no tuvo variaciones significativas sobre los sólidos del licor negro ni sobre la densidad de éste, debido a que el error residual es del mismo orden que la variación de las columnas que se muestran en los cuadros 19 (densidad) y 20 (porcentaje de sólidos) del anexo 3, esto por que al no aumentar el contenido de sólidos del licor, no aumenta la densidad, por que si partimos de la base que tenemos agua y sólidos formando licor negro, y dado que la densidad del agua es 1 g/cm^3 , cualquier aumento en la densidad del licor negro es producida por los sólidos presentes en él, en el caso del presente estudio la densidad se mantuvo constante en un rango que va entre $1,083$ y $1,084 \text{ g/cm}^3$, lo que significa que los sólidos tampoco variaron en forma significativa; cabe mencionar que los sólidos del licor negro están compuestos por materia orgánica proveniente de la madera (holocelulosa y lignina) que fue disuelta durante la cocción, y por las sales del licor de cocción que quedan como residuo en el licor negro.

4.1.5 Contenido de materia orgánica y poder calorífico del licor negro.

Un aumento en la carga de antraquinona no generó diferencias significativas sobre el contenido de materia orgánica y el poder calorífico del licor negro, dado que la varianza del error residual es mayor que la varianza de las columnas que se muestra en el cuadro 21 del anexo 3 para el caso del poder calorífico y del mismo orden para el caso de la materia orgánica, lo que se muestra en el cuadro 22 del anexo 3, esto concuerda con los resultados obtenidos para densidad y porcentaje de sólidos, debido a que al no variar significativamente el contenido de sólidos, el contenido de orgánicos tampoco varía de manera importante, y al no variar este último parámetro

el poder calorífico tampoco varía ya que la cantidad de material que combustiona se mantiene constante, lo cual no concuerda con lo encontrado por Blain en 1993 y luego por Parthasarathy *et al* en 1995, quienes encontraron variaciones en el poder calorífico del licor negro, de reducción en el caso de Blain en 1993 y de incremento en el caso de Parthasarathy *et al* en 1995.

4.1.6 Contenido de cenizas del licor negro.

El aumento en la carga de antraquinona no tuvo diferencias significativas en el contenido de cenizas, dado que la varianza del error residual es del mismo orden que la varianza de las columnas como se muestra en el cuadro 22 del anexo 3, lo que concuerda con los resultados obtenidos para el álcali consumido, ya que si el álcali consumido no presenta variaciones significativas el álcali residual tampoco, esto significa que la cantidad de NaOH y Na₂S presentes en el licor negro no presentaron grandes variaciones, y estos son los compuestos inorgánicos presentes en mayor proporción en el licor negro. (Smook, 1998)

4.1.7 Viscosidad del licor negro.

Un aumento en la carga de antraquinona no tuvo ninguna variación sobre la viscosidad del licor negro, por lo que no es necesario realizar el análisis de varianza, dado que el valor que se obtuvo en todos los ensayos fue 2 cP, lo cual implica que la variación es igual a 0.

Los resultados expresados en los puntos 4.1.4, 4.1.5 y 4.1.7 indican que el proceso de recuperación de reactivos no se ve afectado por la presencia de antraquinona formulación 1 de Härting en pulpaje kraft de *Pinus radiata D. Don.* debido a que las propiedades del licor negro obtenido no presentan diferencias significativas en los parámetros de porcentaje de sólidos, poder calorífico, viscosidad, densidad y contenido de materia orgánica del licor negro.

En el caso del consumo de álcali, la no variación de éste con la carga de antraquinona formulación 1 de Härting implica que el proceso de recuperación de reactivos tampoco se verá afectado en variaciones de reactivo fresco al proceso, debido a que seguirá recuperándose al proceso la misma cantidad de reactivos que se realizaba sin trabajar con AQ.

4.2 Resultados para antraquinona formulación 2.

Los resultados obtenidos como promedio de los pulpajes hechos utilizando la antraquinona formulación 2 al realizar los ensayos por triplicado se presentan en el cuadro 5. (Detalles anexo 2 y 4)

Antraquinona 2				
Ensayo	1	2	3	4
Carga AQ2	0 % bms	0,03 % bms	0,06 % bms	0,12 % bms
Densidad (g/cm ³)	1,083	1,084	1,084	1,083
AA cons. (%bms)	11,6	12,8	13,9	14,2
% Sols. (% p/v)	17,6	17,4	17,5	17,6
Mat. org. (% bss)	70,1	69,7	69,5	67,0
Mat. Inorg. (% bss)	30	30	30	33
Poder calorif. (kcal/kg)	3.260	3.268	3.257	3.248
Viscosidad (cP)	2	2	2	2
Rend. Clasif. (%)	48,2	47,9	47,4	47,9
Rechazo (%)	0,1	0,2	0,1	0,2
Indice Kappa	19	19	17	16
bss: base sólidos secos				

Cuadro 5: resultados obtenidos para antraquinona formulación 2.

Si observamos los resultados obtenidos sin carga de antraquinona (testigo) y los comparamos con los obtenidos al aplicar antraquinona en distintas cargas no existe variación significativa en las propiedades de: densidad, contenido de materia orgánica e inorgánica, porcentaje de sólidos, viscosidad, rendimiento clasificado, rendimiento de rechazo, poder calorífico y álcali consumido.

A continuación se realizará un análisis de cada una de las propiedades por separado:

4.2.1 Rendimiento clasificado de pulpa.

Un aumento en la carga de antraquinona no generó un efecto significativo sobre el rendimiento, debido a que la variación explicada por el error residual es del mismo orden que la variación explicada por las columnas como se presenta en el cuadro 24 del anexo 4, según lo que nos entrega el análisis de varianza esto significa que la antraquinona no realizó su función de preservación de carbohidratos (Holocelulosa), lo cual no concuerda con lo propuesto por Blain en 1993, quien trabajó con maderas de coníferas y latifoliadas y con cargas de antraquinona de 0,05% y 0,1 % bms.

4.2.2 Rechazo.

El aumento en la carga de antraquinona no tuvo diferencias significativas en el rechazo, ya que la varianza del residual es del mismo orden que la varianza de las columnas como se presenta en el cuadro 25 del anexo 4 esto significa que la antraquinona no realizó su función de catalizador ya que no favoreció la deslignificación permaneciendo constante la cantidad de haces de fibras sin individualizar (rechazo), lo cual no concuerda con lo propuesto por Blain en 1993

debido a que el efecto de catalizador de la antraquinona debió provocar un aumento en la deslignificación y con esto una disminución del rechazo.

4.2.3 Alkali activo consumido.

Un aumento en la carga de antraquinona no produjo diferencias significativas en el consumo de álcali debido a que la varianza del error residual es del mismo orden que la variación originada por las columnas como se presenta en el cuadro 26 del anexo 4, esto reafirma lo que el análisis entregó para el rendimiento clasificado y el rechazo ya que al no variar éstos de forma significativa implica que el consumo de álcali no sufrió cambios significativos al no provocar una variación en la deslignificación ni la degradación de la holocelulosa, lo que no concuerda con lo propuesto por Blain en 1933.

4.2.4 Porcentaje de sólidos y densidad del licor negro.

El aumento en la carga de antraquinona no tuvo variaciones significativas sobre los sólidos del licor negro ni sobre la densidad de éste, debido a que el error residual es del mismo orden que la variación de las columnas como se presentan en los cuadros 27 para la densidad y 28 para el porcentaje de sólidos, del anexo 4. Esto por que al no aumentar el contenido de sólidos del licor, no aumenta la densidad, por que si partimos de la base que tenemos agua y sólidos formando licor negro, y dado que la densidad del agua es 1 g/cm^3 , cualquier aumento en la densidad del licor negro es producida por los sólidos presentes en él, en el caso del presente estudio la densidad se mantuvo constante en un rango que va entre $1,083$ y $1,084 \text{ g/cm}^3$, lo que significa que los sólidos tampoco aumentaron de forma significativa; cabe mencionar que los sólidos del licor negro están compuestos por materia orgánica proveniente de la madera (holocelulosa y lignina) que fue disuelta durante la cocción, y por las sales del licor de cocción que quedan como residuo en el licor negro.

4.2.5 Contenido de materia orgánica y poder calorífico del licor negro.

Un aumento en la carga de antraquinona no generó diferencias significativas sobre el contenido de materia orgánica y el poder calorífico del licor negro, dado que la varianza del error residual es mayor que la varianza de las columnas (cuadro 31, anexo 4) para el caso del poder calorífico y del mismo orden para el caso del contenido de orgánicos (cuadro 29, anexo 4), esto concuerda con los resultados obtenidos para densidad y porcentaje de sólidos, debido a que al no variar significativamente el contenido de sólidos, el contenido de orgánicos tampoco varía de manera importante, y al no variar este último parámetro el poder calorífico tampoco varía ya que la cantidad de material que combustiona se mantiene constante, lo cual no concuerda con lo propuesto por Blain en 1993 o por Parthasarathy en 1995 quienes encontraron variaciones en el poder calorífico del licor negro, de reducción en el caso de Blain en 1993 y de incremento en el caso de Parthasarathy *et al* en 1995.

4.2.6 Contenido de cenizas del licor negro.

El aumento en la carga de antraquinona no tuvo diferencias significativas las cenizas, dado que la varianza del error residual es del mismo orden que la varianza de las columnas como se presenta en el cuadro 30 del anexo 4, lo que concuerda con los

resultados obtenidos para el álcali consumido, ya que si el álcali consumido no presenta variaciones significativas el álcali residual tampoco, esto significa que la cantidad de NaOH y Na₂S presentes en el licor negro no presentaron grandes variaciones, y estos son los compuestos inorgánicos presentes en mayor proporción en el licor negro. (Smook, 1998)

4.2.7 Viscosidad del licor negro.

Un aumento en la carga de antraquinona no tuvo ninguna variación sobre la viscosidad del licor negro, por lo que no es necesario realizar el análisis de varianza, dado que el valor que se obtuvo en todos los ensayos fue 2 cP, lo cual implica que la variación es igual a 0.

Los resultados expresados en los puntos 4.2.4, 4.2.5 y 4.2.7 indican que el proceso de recuperación de reactivos no se ve afectado por la presencia de antraquinona formulación 2 de Härting en pulpage kraft de *Pinus radiata D. Don.* debido a que las propiedades de porcentaje de sólidos, poder calorífico, viscosidad, densidad y contenido de materia orgánica del licor negro no presentan diferencias significativas con la carga de antraquinona.

En el caso del consumo de álcali, la no variación de éste con la carga de antraquinona formulación 2 de Härting implica que el proceso de recuperación de reactivos tampoco se verá afectado en variaciones de reactivo fresco al proceso, debido a que seguirá recuperándose al proceso la misma cantidad de reactivos que se realizaba sin trabajar con antraquinona.

4.3 Resultados para el cambio en la formulación de antraquinona.

Ahora, para el caso del cambio en la formulación de antraquinona, el anova se hizo en base a los promedios de los valores obtenidos en los ensayos, y se consideró para esta parte del estudio la variación producida por las filas que representa la variación producida por el cambio de antraquinona y por supuesto la variación producida por el error residual. (Detalles anexo 5)

4.3.1 Rendimiento clasificado de pulpa.

El cambio en la formulación de antraquinona no provocó cambios significativos sobre el rendimiento de la pulpa, debido a que la variación explicada por el error residual es del mismo orden que la variación explicada por las filas según lo que nos entrega el análisis de varianza (cuadro 32, anexo 5) lo que se reafirma en el gráfico de la figura 3; esto significa, y como ya se dijo, que la antraquinona no cumplió su función de proteger a los carbohidratos.

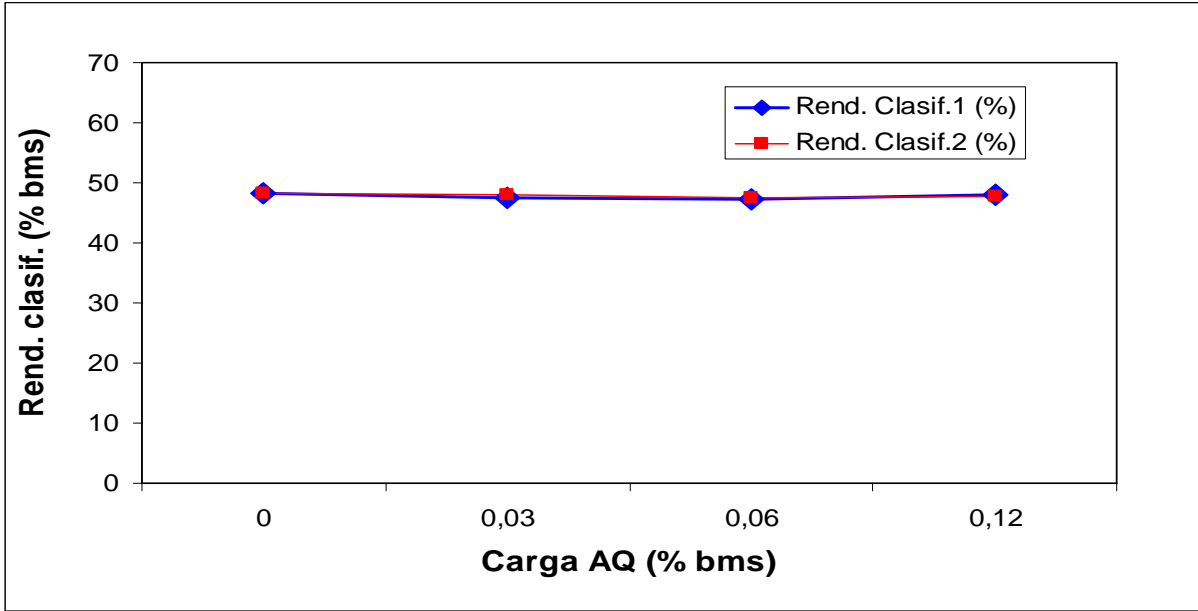


Figura 3: Gráfico rendimiento clasificado v/s formulación de antraquinona.

4.3.2 Rechazo.

El cambio en la formulación de antraquinona no provocó diferencias significativas en este parámetro, ya que la varianza del residual es del mismo orden que la varianza de las filas (cuadro 33, anexo 5) y además el gráfico de la figura 4 lo muestra, a pesar de que existe una diferencia, el análisis de varianza demuestra que no existe significancia, esto significa que la antraquinona no cumplió con su función de catalizador, al no disminuir la cantidad de rechazo o que significa mayor cantidad de fibras individualizadas y con esto un aumento del rendimiento clasificado, lo cual no se produjo.

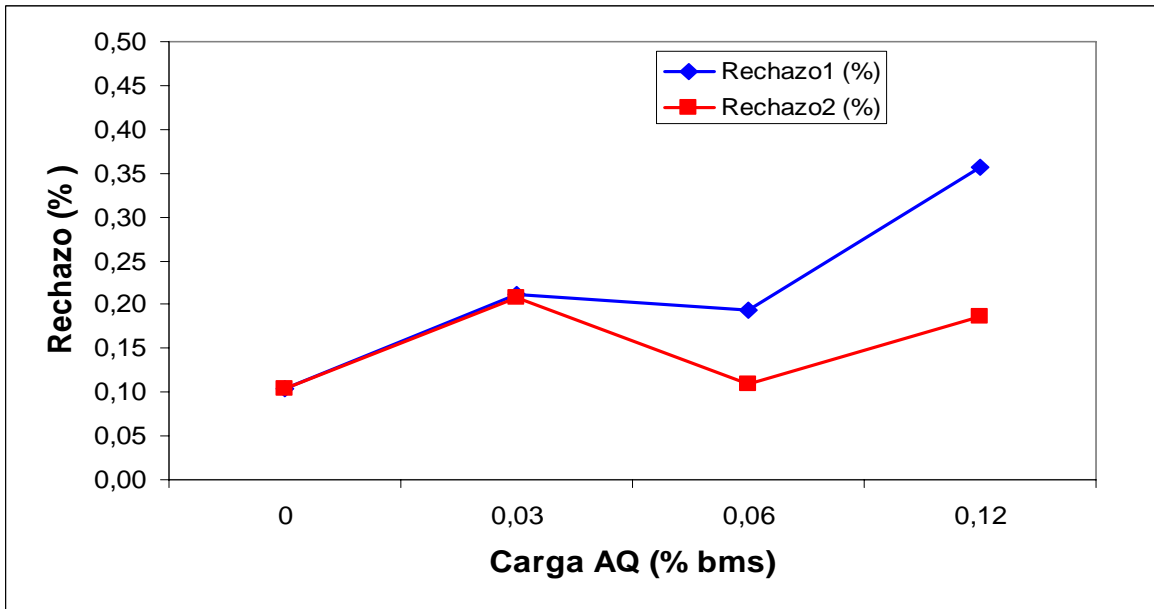


Figura 4: Gráfico rechazo v/s formulación de AQ.

4.3.3 Álcali activo consumido.

El cambiar la formulación de antraquinona no originó diferencias significativas debido a que la varianza del error residual es del mismo orden que la varianza originada por las filas (cuadro 34, anexo 5) lo que se aprecia en el gráfico de la figura 5, esto concuerda con los resultados obtenidos para rendimiento clasificado y rechazo, debido a que al no existir una variación en el consumo de álcali no hubo una variación en la deslignificación, esto no tiene efecto alguno sobre el proceso de recuperación de reactivos, ya que el Na_2S y el NaOH que se recuperan permanecen constantes al no variar su consumo en el proceso.

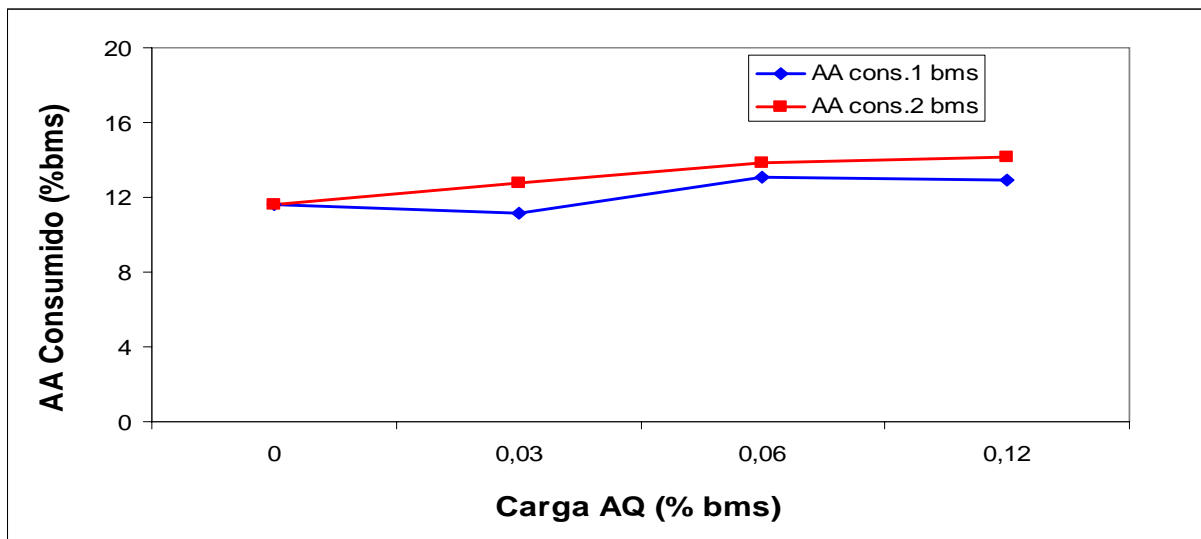


Figura 5: Gráfico álcali consumido v/s formulación de AQ.

4.3.4 Densidad.

El cambio en la formulación de antraquinona no generó diferencias significativas en este parámetro, ya que la variación explicada por las filas y la variación explicada por el residual son del mismo orden (cuadro 35, anexo 5), esto se puede reafirmar al observar el gráfico de la figura 6.

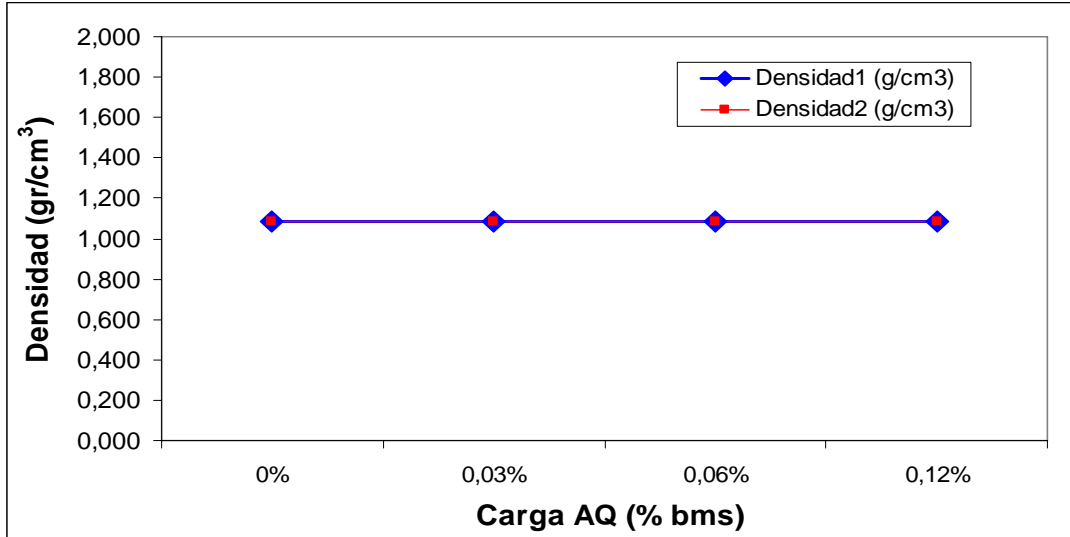


Figura 6: Gráfico densidad v/s formulación de AQ.

4.3.5 Porcentaje de sólidos del licor negro (p/v).

El cambio de la formulación de antraquinona no provocó variaciones significativas sobre este parámetro, debido a que el error residual es del mismo orden que la variación de las filas (cuadro 36, anexo 5) lo cual se aprecia claramente en el gráfico de la figura 7, esto concuerda con los resultados obtenidos para densidad del licor negro, dado que si la densidad no varía es por que la cantidad de sólidos en el licor negro permanece constante.

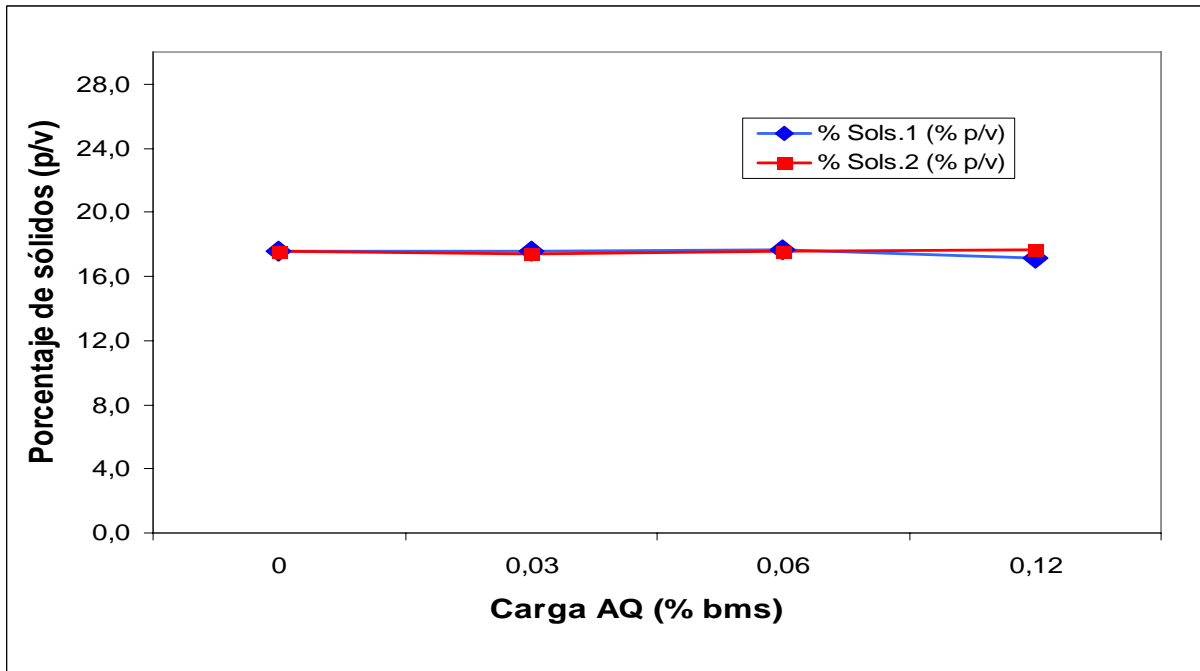


Figura 7: Gráfico porcentaje de sólidos (p/v) v/s formulación de AQ.

4.3.6 Contenido de materia orgánica del licor negro.

El cambiar la formulación de antraquinona no produjo ningún efecto significativo sobre este parámetro, dado que la varianza del error residual es del mismo orden que la varianza de las filas (cuadro 37, anexo 5) esto queda aún más claro en la figura 8, esto concuerda con los resultados obtenidos para rendimiento clasificado, rechazo y porcentaje de sólidos, dado que la materia orgánica proviene de la deslignificación y de la degradación de la holocelulosa, por lo tanto, si los parámetros antes mencionados permanecen constantes, el contenido de materia orgánica también.

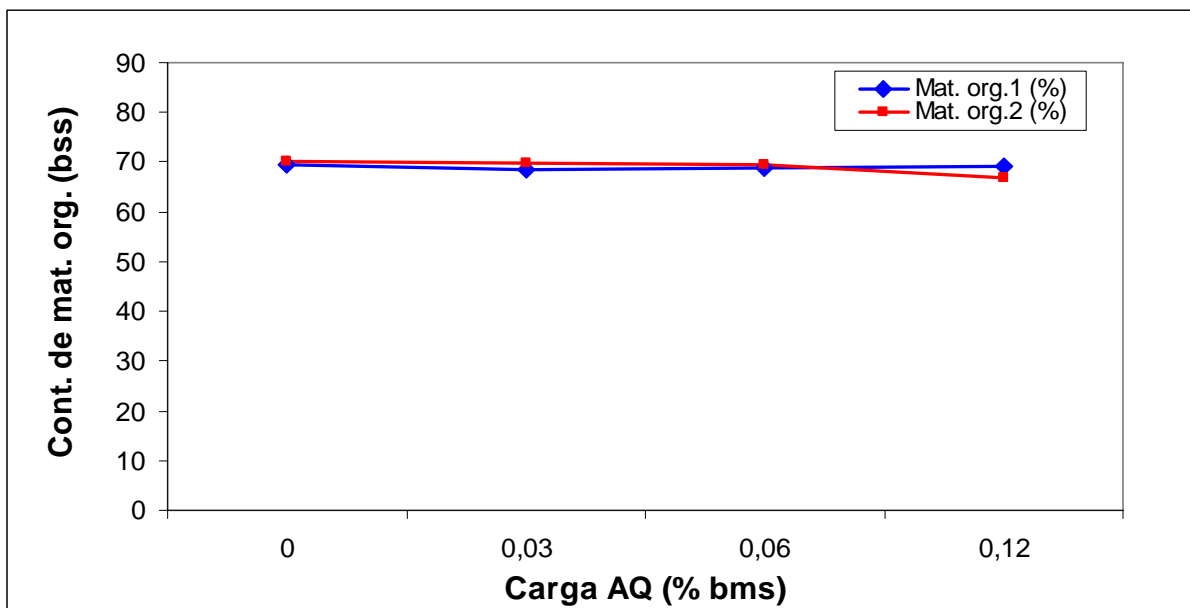


Figura 8: Gráfico contenido de orgánicos (bss) v/s formulación de AQ.

4.3.7 Contenido de cenizas del licor negro.

El cambio en la formulación de antraquinona no generó ninguna variación significativa sobre este parámetro, dado que la varianza del error residual es del mismo orden que la varianza de las filas (cuadro 38, anexo 5) tal y como se aprecia en la figura 9, esto concuerda con los resultados obtenidos para el álcali consumido, ya que si éste último no varió, significa que el residuo que quedó en el licor negro de cenizas permanece constante.

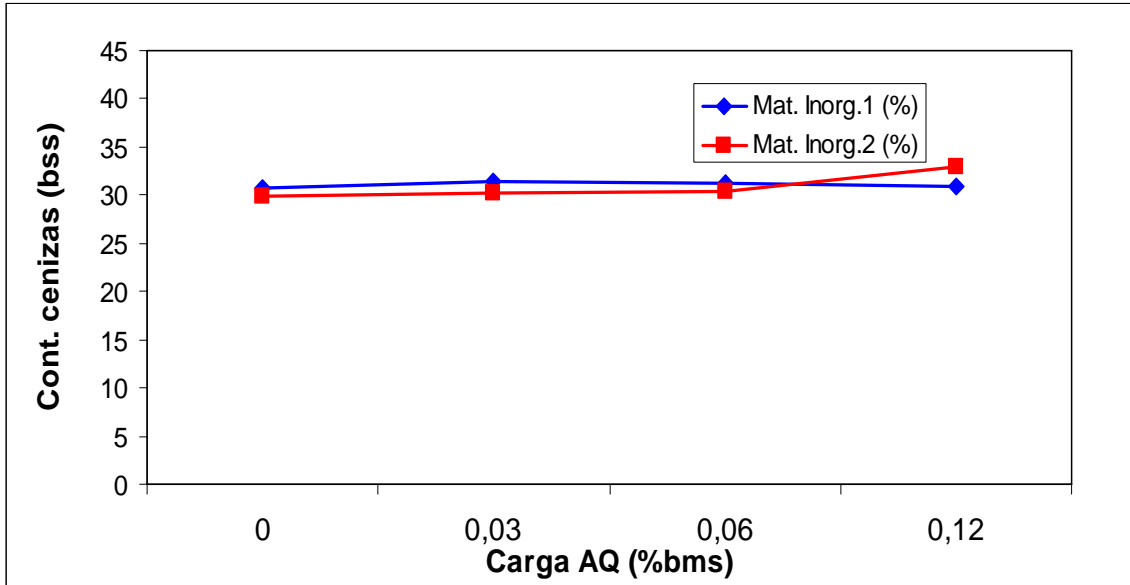


Figura 9: Gráfico contenido de cenizas (bss) v/s formulación de AQ.

4.3.8 Poder calorífico del licor negro.

Al variar la formulación de antraquinona no se producen diferencias significativas sobre este parámetro dado que la variación producida por las filas es menor que la variación producida por el residual (cuadro 39, anexo 5) lo cual se ve reafirmado en el gráfico de la figura 10, esto concuerda con los resultados obtenidos para contenido de orgánicos, debido a que estos últimos son los que combustionan. Esto indica que la cantidad de energía obtenida en la caldera recuperadora se mantendrá constante.

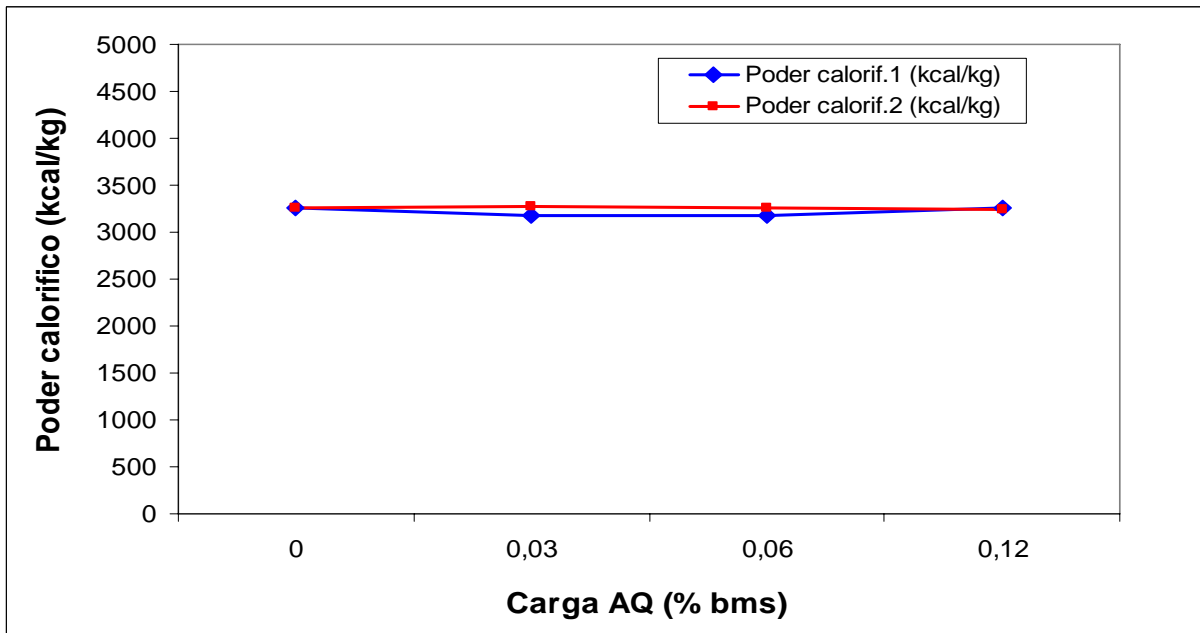


Figura 10: Gráfico poder calorífico v/s formulación de AQ.

4.3.9 Viscosidad del licor negro.

Un cambio en la formulación de antraquinona no tuvo ninguna variación sobre la viscosidad del licor negro, por lo que no es necesario realizar el análisis de varianza, dado que el valor que obtuve en todos los ensayos fue 2 cP, lo cual implica que la variación es igual a 0, como ya lo había mencionado. Este queda de manifiesto al observar la figura 11.

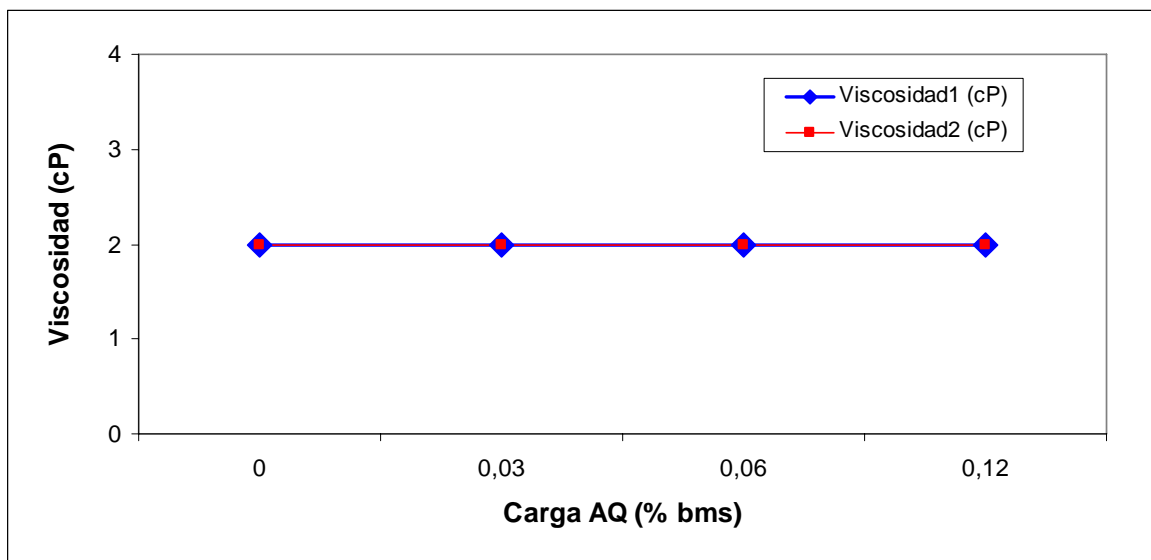


Figura 11: Gráfico viscosidad v/s formulación de AQ.

La explicación de los resultados obtenidos pasa por el hecho de que la antraquinona no efectuó su labor de catalizador dado que el álcali consumido no presentó variaciones, tampoco el rechazo de pulpa ni el índice kappa, lo cual indica que no se produjo mayor deslignificación. Por otra parte, en la protección de los carbohidratos la antraquinona no tuvo efecto alguno, debido a que el rendimiento clasificado no presentó variaciones, esto significa que se solubilizó la misma proporción de carbohidratos al utilizar antraquinona y al no utilizarla.

5. CONCLUSIONES

- El aumento en la carga de antraquinona, independiente de la formulación de antraquinona aquí estudiada (Härting), no tiene un efecto significativo sobre las propiedades de densidad, álcali consumido, viscosidad, poder calorífico, porcentaje de sólidos, contenido de cenizas y contenido de materia orgánica del licor negro, así como tampoco tuvo un efecto significativo sobre el rendimiento clasificado y el rechazo de la pulpa obtenida del proceso kraft, para las condiciones de pulpaje aplicadas a astillas industriales de *Pinus radiata* D. Don.
- El licor negro obtenido del pulpaje kraft de *Pinus radiata* D. Don no se ve afectado por la utilización de las dos formulaciones de antraquinona Härting estudiadas, pues las propiedades de porcentaje de sólidos, poder calorífico, viscosidad, densidad y contenido de materia orgánica del licor negro no presentan variaciones; así como tampoco el consumo de álcali.
- Debido a que el aumento de la carga de antraquinona Härting aquí estudiada, independiente de la formulación utilizadas, no tiene un efecto significativo sobre las propiedades del licor negro y pulpa cuantificadas, no se pueden determinar correlaciones entre dichas propiedades.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Blain, T; Holton, H. 1983 Economics of AQ pulping: The net value of increased production Pulp and Paper Canada 84(6): 58-63.
- Blain, T. 1993 Anthraquinone pulping: fifteen years later Tappi Journal 76(3):137-146.
- Casey, J. 1990, Pulpa y papel. Química y Tecnología Química 1ª ed. México Editorial Limusa S.A. Volumen 1, 950 páginas.
- CMPC, 2004 La celulosa INTERNET <http://www.papelnet.cl/celulosa/celulosa.htm> (Abril 25, 2004)
- Harvin, R. 1956 Thermal conductivity of sulphate black liquor Tappi 39(6): 433-438.
- INFOR,2004EstadísticasINTERNET
http://www.infor.cl/webinfor/estadisticas_Forestales/estadisticas.htm (Abril, 26 2004)
- Kubes, G.; Ramamurthy, P.; van Heiningen, A. 1993 Viscosity and thermal conductivity of black liquor Tappi Journal 76(11):175-179.
- Manji, A. 1996 Kraft pulping of coastal softwood from British Columbia using AQ and digester additive Tappi Journal 79(10):147-152.
- Melo, R. 1988.Procesos de Pulpaje 1ª ed. Concepción Universidad de Concepción 316 páginas.
- Parthasarathy, V.; Smith, G.;Rudie, G.; Detty,A.; Steffy, J. 1995 Aplication of anthraquinone in extending the delignification of kraft and polisulfide pulping Tappi journal 78(2) 113-125.
- Osses, M. 1996, Las emisiones de olores en una planta de celulosa kraft Celulosa y Papel 12(4):6-16.
- Sanjuán, R. 1997, Obtención de pulpa y propiedades de las fibras para papel 1ª ed. México Universidad de Guadalajara 293 páginas.
- Smook, G. 1998 Manual para técnicos de pulpa y papel 1ª ed. EE.UU. Tappi Press 395 páginas.
- Söderhjelm, L. 1986 Viscosity of strong black liquor Paperi Ja Puu 11(9):642-652.
- Sturgeoff, L.; Pitl, Y. 1994 Low-kappa pulping without capital investment: using anthraquinone for low-kappa pulping Tappi Journal 77(7):95-100.

ANEXOS

ANEXOS 1

Abstract

ABSTRACT

The objective of this work was quantify the effect over the physical and chemical properties of black liquor with the application of anthraquinone in kraft pulping using industrial chips of radiata pine D. Don.

Due the constant search of the enterprises of maximize their utilities and reduce the environmental pollution, the use of substances like anthraquinone in the pulping has taken a great significance, since its effect is increase the yield and reduce the sulfidity decreasing the TRS. But this have an effect over the black liquor and over the reactive recovery process.

The raw material use for this work was industrial chips of *radiata pine*, Härting anthraquinone in two different formulations; the kraft pulping was done with three repetitions for each trial under industrial conditions of cooking The anthraquinone was apply in 3 charges, 0.03% odw, 0.06% odw y 0.12% odw, moreover was done pulpings without anthraquinone, which was use like witness.

The properties measure to the black liquor was: density, viscosity, solids content, organics content, ashes content, consumed active alkali and calorific power. Moreover, the yield of classified pulp and rejects was quantified for the influence of these parameters over the properties of black liquor.

The results obtained was analyzed using a anova analysis, for this was used the excel software.

The results analysis shows that the variation in the charge and formulation of anthraquinone not produce significative differences over the properties before mentioned.

Keywords: Kraft pulping, anthraquinone, black liquor, radiata pine.

ANEXOS 2

Análisis de varianza para las distintas propiedades medidas al licor negro y a la pulpa al utilizar antraquinona tipo 1.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00016688	3	5,56263E-05	1,036	0,441443066	4,75705519
Columnas	0,00018486	2	9,2431E-05	1,722	0,256490542	5,14324938
Error	0,00032212	6	5,36862E-05			
Total	0,00067386	11				

Cuadro 6: Análisis de varianza para el rendimiento clasificado de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	9,7951E-06	3	3,26503E-06	1,486	0,3104481	4,75705519
Columnas	1,6478E-06	2	8,23907E-07	0,375	0,70237472	5,14324938
Error	1,3185E-05	6	2,19749E-06			
Total	2,4628E-05	11				

Cuadro 7: Análisis de varianza para el rechazo de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00081676	3	0,000272255	1,7467	0,25674894	4,75705519
Columnas	0,0003047	2	0,000152349	0,9774	0,42910263	5,14324938
Error	0,00093521	6	0,000155869			
Total	0,00205668	11				

Cuadro 8: Análisis de varianza para el álcali activo consumido.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	1,574E-06	3	5,24569E-07	0,09	0,96273752	4,75705519
Columnas	1,683E-05	2	8,41583E-06	1,448	0,30674883	5,14324938
Error	3,487E-05	6	5,81085E-06			
Total	5,327E-05	11				

Cuadro 9: Análisis de varianza para la densidad del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00017727	3	5,90893E-05	2,288	0,178562027	4,75705519
Columnas	6,3544E-06	2	3,17718E-06	0,123	0,886416508	5,14324938
Error	0,00015495	6	2,58257E-05			
Total	0,00033858	11				

Cuadro 10: Análisis de varianza para el porcentaje de sólidos del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,0009829	3	0,000327638	0,711	0,560465419	3,28738281
Columnas	0,0009416	5	0,000188328	0,409	0,835409843	2,9012952
Error	0,0069134	15	0,000460896			
Total	0,008838	23				

Cuadro 11: Análisis de varianza para el contenido de materia orgánica del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00098291	3	0,000327638	0,711	0,560465419	3,28738281
Columnas	0,00094164	5	0,000188328	0,409	0,835409843	2,9012952
Error	0,00691344	15	0,000460896			
Total	0,00883799	23				

Cuadro 12: Análisis de varianza para el contenido de cenizas del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	18562,917	3	6187,638889	2,213	0,187351146	4,757055194
Columnas	1176,5	2	588,25	0,21	0,816008509	5,143249382
Error	16776,833	6	2796,138889			
Total	36516,25	11				

Cuadro 13: Análisis de varianza para el poder calorífico del licor negro.

ANEXOS 3

Análisis de varianza para las distintas propiedades medidas al licor negro y a la pulpa al utilizar antraquinona tipo 2.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,0001073	3	3,57652E-05	0,6389	0,617161269	4,75705519
Columnas	0,0001913	2	9,56302E-05	1,7082	0,258699608	5,14324938
Error	0,0003359	6	5,59826E-05			
Total	0,0006345	11				

Cuadro 14: Análisis de varianza para el rendimiento clasificado de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	2,484E-06	3	8,28138E-07	1,8746	0,23477611	4,75705519
Columnas	1,191E-06	2	5,95586E-07	1,3482	0,32842186	5,14324938
Error	2,651E-06	6	4,4176E-07			
Total	6,326E-06	11				

Cuadro 15: Análisis de varianza para el rechazo de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00118914	3	0,000396382	3,207	0,10445607	4,75705519
Columnas	0,00018199	2	9,09927E-05	0,736	0,51770223	5,14324938
Error	0,00074161	6	0,000123601			
Total	0,00211274	11				

Cuadro 16: Análisis de varianza para el álcali activo consumido.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	3,888E-06	3	1,29594E-06	1,09746	0,41997352	4,757055194
Columnas	2,35E-06	2	1,175E-06	0,99504	0,423447517	5,143249382
Error	7,085E-06	6	1,18086E-06			
Total	1,332E-05	11				

Cuadro 17: Análisis de varianza para la densidad del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	4,073E-05	3	1,35752E-05	3,4719	0,09090007	4,75705519
Columnas	6,16E-05	2	3,08019E-05	7,8776	0,02097825	5,14324938
Error	2,346E-05	6	3,91008E-06			
Total	0,0001258	11				

Cuadro 18: Análisis de varianza para el porcentaje de sólidos del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,0034888	3	0,001162925	3,683	0,03614606	3,28738281
Columnas	0,000834	5	0,0001668	0,528	0,751533031	2,901295204
Error	0,0047358	15	0,000315717			
Total	0,0090585	23				

Cuadro 19: Análisis de varianza para el contenido de materia orgánica del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00348877	3	0,001162925	3,683	0,03614606	3,28738281
Columnas	0,000834	5	0,0001668	0,528	0,751533031	2,9012952
Error	0,00473575	15	0,000315717			
Total	0,00905853	23				

Cuadro 20: Análisis de varianza para el contenido de cenizas del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	614,25	3	204,75	0,103	0,955374875	4,757055194
Columnas	156,166667	2	78,08333334	0,039	0,961761927	5,143249382
Error	11938,5	6	1989,75			
Total	12708,9167	11				

Cuadro 21: Análisis de varianza para el poder calorífico del licor negro.

ANEXOS 4

Análisis de varianza para las distintas propiedades medidas al licor negro y a la pulpa al cambiar la formulación de antraquinona.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	8,2536E-05	3	2,75119E-05	9,32	0,04969278	9,27661858
Columnas	4,5E-06	1	4,5E-06	1,524	0,304843204	10,1279625
Error	8,8559E-06	3	2,95197E-06			
Total	9,5891E-05	7				

Cuadro 22: Análisis de varianza para el rendimiento clasificado de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	3,128E-06	3	1,04265E-06	3,2407	0,1800043	9,27661858
Columnas	8,3229E-07	1	8,32292E-07	2,5869	0,20611951	10,1279625
Error	9,652E-07	3	3,21734E-07			
Total	4,9255E-06	7				

Cuadro 23: Análisis de varianza para el rechazo de pulpa.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00059767	3	0,000199223	8,422	0,05679504	9,27661858
Columnas	0,00016217	1	0,000162169	6,855	0,07911812	10,1279625
Error	7,0967E-05	3	2,36556E-05			
Total	0,0008308	7				

Cuadro 24: Análisis de varianza para el álcali activo consumido.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	1,57373E-06	3	5,24576E-07	6,3769	0,081195845	9,27661858
Columnas	5,87102E-08	1	5,87102E-08	0,7137	0,460264763	10,1279625
Error	2,46785E-07	3	8,22616E-08			
Total	1,87922E-06	7				

Cuadro 25: Análisis de varianza para la densidad del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	4,058E-05	3	1,35269E-05	1,2648	0,42572573	9,27661858
Columnas	5,485E-07	1	5,48454E-07	0,0513	0,83539765	10,1279625
Error	3,208E-05	3	1,06946E-05			
Total	7,321E-05	7				

Cuadro 26: Análisis de varianza para el porcentaje de sólidos del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,00043166	3	0,000143888	3,2595	0,17888365	9,27661858
Columnas	2,1995E-05	1	2,19949E-05	0,4982	0,53114828	10,1279625
Error	0,00013243	3	4,41446E-05			
Total	0,00058609	7				

Cuadro 27: Análisis de varianza para el contenido de materia orgánica del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	0,0004317	3	0,000143888	3,259	0,178883649	9,27661858
Columnas	2,199E-05	1	2,19949E-05	0,498	0,531148282	10,1279625
Error	0,0001324	3	4,41446E-05			
Total	0,0005861	7				

Cuadro 28: Análisis de varianza para el contenido de cenizas del licor negro.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Filas	2575,44444	3	858,4814815	0,675	0,62285959	9,27661858
Columnas	2913,38889	1	2913,388889	2,29	0,22743458	10,1279625
Error	3816,94444	3	1272,314815			
Total	9305,77778	7				

Cuadro 29: Análisis de varianza para el poder calorífico del licor negro.