

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DEL NÚMERO DE PERMANGANATO
EN LA PULPA DE BAGAZO EN PROPAL S.A.**

ADRIANA YOLIMA IZQUIERDO JURADO

**UNIVERSIDAD DE QUINDÍO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS
PROGRAMA DE QUÍMICA**

ARMENIA

2008

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DEL NÚMERO DE PERMANGANATO EN
LA PULPA DE BAGAZO EN PROPAL S.A.**

ADRIANA YOLIMA IZQUIERDO JURADO 69202

Informe de práctica empresarial para optar al título de Químico

**UNIVERSIDAD DE QUINDÍO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS
PROGRAMA DE QUÍMICA**

ARMENIA

2008

A MIS PADRES Y HERMANOS,
OH VIRGEN MARIA ROGAD POR NOSOTROS

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a mi familia por haberme enseñado el valor de la entrega y la persistencia, sin ellos los momentos mas difíciles hubiesen sido infranqueables. A la vida por haber asignado el hermoso privilegio de ser ejemplo para mi familia.

A mi universidad y a PROPAL S.A. Por haberme dado la oportunidad de ser profesional pero ante todo, por brindarme la oportunidad de construir uno de mis proyectos de vida.

A los ingenieros Anibal Tabares y Juan Carlos Sadovnik por su incondicionalidad les adeudo, mi afecto, cariño y respeto.

A mis compañeros y amigos por su amistad sincera y su valiosa colaboración.

Hoy como siempre sigo forjando la unidad del pueblo que me espera como profesional, para entregarles lo mejor de si, mi dedicación, esfuerzo y entrega. Por ello hay que seguir construyendo hombro a hombro los senderos libertarios para vivir y luchar por ellos.

ADRIANA YOLINA

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Grafica 1. KAPPA TAPPI Vs N° KMNO ₄	65
Grafica 2. Perfil con N° KMNO ₄	66
Grafica 3. Perfil con N° KAPPA	67
Gráfica 4. Residual N° KAPPA	69
Grafica 5. Residual N° KMNO ₄	69

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Equivalentes de agentes oxidantes y reductores	27
Tabla 2. Comparación de los métodos	60
Tabla 3. Pulpa semiblanca por el método kappa	61
Tabla 4. Pulpa semiblanca por el método permanganato	61
Tabla 5. Pulpa café de digestor con el N° KMNO4	62
Tabla 6. Pulpa café de digestor N° KAPPA	62
Tabla 7. Comparación del N° KAPPA Y N° KMNO4	74

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de la celulosa	15
Figura 2. Componentes estructurales de la lignina	17
Figura 3. Vías de síntesis de los bloques estructurales de la lignina	18
Figura 4. Estructura de la lignina	19
Figura 5. Estructura del polímero de la lignina	20
Figura 6. Lignina modificada por desmetilación	21
Figura 7. La delignificación inicial de la lignina	23
Figura 8. Reacciones nucleofílicas con estructuras carbonílicas conjugadas.	24
Figura 9. Reacciones electrofílicas con ligninas	24
Figura 10. Esquema del proceso de pulpa	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A	76
Anexo B	78
Anexo C	80
Anexo D	82
Anexo E	84
Anexo F	85
Anexo G	90
Anexo H	95

1. INTRODUCCIÓN

La industrial de la pulpa y el papel es una de las más antiguas y grandes en el mundo. La versatilidad de esta industria, o mejor dicho la de sus productos, la han colocado en lugares privilegiados en cuanto a investigación y desarrollo se refiere. En Colombia PROPAL S.A. es el único productor de papeles para imprenta, escritura y de oficina, que utiliza la fibra de la caña de azúcar como principal materia prima. El proceso de la pulpa y papel se inicia en los ingenios azucareros en donde se recolecta el bagazo que resulta de la trituración de la caña azúcar en uno o varios molinos. Este bagazo es pretratado para remover parte de la médula, o el polvillo, que no es idónea para la fabricación del papel. Una vez la fibra de bagazo es transportada a PROPAL, se inicia el proceso de desmedulado y lavado en la planta de fibra, garantizando así, la producción de una fibra de bagazo limpia y lista para la conversión a pulpa.

Cuando la fibra es pretratada entra en la planta de pulpa, es sometida a un proceso de cocción con soda cáustica y vapor a alta presión y temperatura, conocido como "proceso a la soda", el más limpio de todos los procesos de pulpeo. Su objetivo es eliminar parte de la lignina contenida en la fibra de caña de azúcar. Es en este aspecto, es en que se viene innovando técnicas experimentales y procesos para la competitividad del producto. A pesar de toda investigación que ha demandado la química del papel, queda mucho por estudiar y en concreto, es poco lo que se avanzado químicamente por experimentar se refiere. En la industrial del papel, Anuales se produce millones de

toneladas de lignina y en la industria del pulpeo los residuos de diversos procesos. Lo que mas ha entorpecido su estudio es la dificultad de aislarla .es por eso cuando la lignina ha pasado por los digestores para su degradación se determina el número de Permanganato para establecer, la lignina residual presente en ella y el grado de cocimiento de la pulpa por lo tanto la capacidad potencial para ser blanqueada. Después que se haya establecido lo anterior se podrá pasar a la región de blanqueo cuya función principal es retirar toda la lignina residual que le confiere el color café a la pulpa, cuando esta ha sido blanqueada será utilizada para la producción de papel y cartulinas finas.

2. JUSTIFICACIÓN

En PROPAL S.A. es una planta integrada para la fabricación de pulpa y papel, usando como materia prima la fibra de caña de azúcar, el propósito principal de planta es la producción y venta de papeles finos esmaltados y no esmaltados para la impresión, para el mercado nacional e internacional. Por el cual se viene innovando técnicas experimentales y procesos para la competitividad del producto y el mejoramiento a la calidad del papel. Es por ello que se busca determinar un método que sea eficiente que permita establecer el grado de deslignificación logrado durante la cocción, (como ensayo de control para la cocción) y también que indique los requerimientos de productos químicos para el blanqueo. Este trabajo esta enfocado en la elaboración e implementación de métodos encaminados al mejoramiento de técnicas que permitan establecer la calidad y altos estándares por el cual se hace una verdadera empresa.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Implementar el método para la determinación del número del Permanganato en la pulpa de bagazo en Propal S.A., mediante una técnica que me permita establecer el grado de cocimiento de la pulpa, la lignina residual presente en ella y por lo tanto la capacidad potencial para ser blanqueada.

3.2 ESPECÍFICOS

- ✦ Determinar el método para encontrar el factor de permanganato que sirva para corregir a este en la normalización de las soluciones.
- ✦ Preparaciones de las soluciones como: Permanganato de Potasio, Sulfato Ferroso Amoniacal, ácido Sulfúrico, Oxalato de Sodio, tiosulfato de sodio, yoduro de potasio, dicromato de potasio para la realización de los análisis.
- ✦ Estandarización de soluciones para la implementación de la técnica.
- ✦ Analizar los resultados después del ensayo para la determinación del grado de cocimiento de la pulpa y la lignina que esta presente en ella.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 ELABORACIÓN DEL PAPEL A PARTIR DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR

4.1.1 PREPARACION DE MATERIA PRIMA.

El bagazo obtenido en los ingenios después de un proceso de molienda de la caña, para la obtención del azúcar, es usado como materia prima en Propal S.A. para la fabricación de la pulpa y papel, este es almacenado en los patios de bagazo donde mantiene en constante rotación para evitar la degradación debido a los largos periodos de almacenamiento; posteriormente el bagazo se somete al proceso de desmedulado el cual consta de dos etapas, una etapa en seco y otra etapa en húmedo, donde se retira la mayor cantidad de medula o polvillo, que es un producto indeseable para la elaboración del papel ya que posee carácter no fibroso, en este proceso también se eliminan metales, arena y demás materiales indeseables; obteniendo de esta forma fibra apta como el principal producto del proceso.

4.1.2 PROCESO DE COCCION.

El bagazo limpio que se recibe de desmedulado pasa inicialmente por un mecanismo de prensado en el tornillo alimentador (screw feeder) donde se le retira el agua de exceso que trae como consecuencia del lavado en la sección anterior y es alimentado por chutes a los digestores donde propiamente se lleva a cabo la cocción del bagazo para la obtención de la pulpa cocida. La función de retirar el

agua es muy importante porque lo que se busca es formar el taco. El bagazo en el digestor se mezcla con Soda Cáustica al 7.0 %, que se obtiene mediante la dosificación de licor de cocimiento proveniente del área de caustificación, se aplica vapor de media con lo cual se consigue tener alta presión (60 bar. - 65 bar.) y alta temperatura 160 °C en el sistema, y se le da un tiempo de retención dentro de los tubos digestores que puede variar entre 20 minutos, después de los cuales se obtiene la pulpa cocida que será enviada al proceso de lavado y de blanqueo .El objetivo en los digestores además de cocinar es retirar la lignina, es que la Soda Cáustica ayude a retirar la lignina que viaja con el bagazo y que mantiene unida la celulosa dentro de la fibra, separada la lignina de la celulosa, ésta pasa a ser un elemento indispensable para la fabricación del papel.

De la reacción de la Soda con el bagazo se obtiene un líquido de color café oscuro conocido como licor negro débil, el cual posteriormente se envía al área de evaporadores para iniciar el proceso de recuperación de la Soda.

4.1.3 REACCIONES EN EL PROCESO DE COCCIÓN

Es generalmente conocido que la mayor cantidad de lignina se encuentra combinada con otros compuestos, pero la manera exacta de cómo la lignina se encuentra incorporada ha sido muy controversial por mucho tiempo. Algunas de las posibilidades como ha sido sugerido son:

- ✦ Una mezcla física de lignina y celulosa.
- ✦ Una adsorción de la lignina por parte de la celulosa.

- ✦ Una combinación química de la lignina con los carbohidratos de la fibra.
- ✦ Aún podría decirse que los conceptos son muy empíricos y que particularmente el periodo de reacción de la lignina sería:
- ✦ Consumo de la Soda en reacción con la lignina, en reacción con los carbohidratos y en reacción con varios ácidos orgánicos y también es probable que con algunos alcoholes que sean arrastrados por el bagazo desde el proceso de extracción de jugos en la fabricación de azúcar. El tema aún es de discusión abierta.

4.1.4 LAVADO DE PULPA CAFÉ.

La pulpa que se obtiene en la etapa de cocción se lleva a un proceso de lavado, cuyo objetivo es remover los sólidos y el licor residual que contaminaría la pulpa en las etapas posteriores, este proceso también permite la recuperación de una gran cantidad de los químicos utilizados anteriormente.

El proceso de lavado es llevado a cabo mediante un sistema de contracorriente lo que permite el uso de licor menos concentrado en cada una de las lavadoras, dejando la capa de pulpa con un menor contenido de licor, este proceso se realiza generalmente en una serie de tres (3) o cuatro (4) lavadoras, cada lavadora consta de tres etapas, iniciando con una dilución de la pulpa en el vat, lo que permite bajar la consistencia obteniendo mejores resultados en el lavado de la pulpa, en la segunda etapa se genera un vacío en la parte interna del tambor formando una capa de pulpa que con unas duchas pertenecientes a una tercera etapa se le

retira el licor remanente en ella, al finalizar cada serie de lavado hay un sistema repulpador cuyo objetivo es volver a bajar la consistencia de la pulpa para poder ser transportada a la alimentación del siguiente filtro.

4.1.5 PREBLANQUEO.

Planta 1 cuenta con un sistema de preblanqueo ubicado entre la tercera y la cuarta lavadora de pulpa café lo que permite un menor uso de químicos en la etapa de blanqueo, en esta etapa se usa oxígeno como continuación de la etapa de cocción con el objetivo de maximizar la deslignificación y minimizar la degradación de la pulpa.

Este proceso empieza en el repulpador de la tercera lavadora donde se lleva a cabo una mezcla con soda cáustica y vapor para pasar al mezclador de preblanqueo, donde se aumenta la temperatura con vapor de baja, favoreciendo el grado de deslignificación. Posteriormente la pulpa se deposita en la bomba kamir y se bombea al mezclador de oxígeno para la oxidación de la misma, y de esta forma continuar su recorrido a través de la torre de oxígeno donde se lleva a cabo el proceso de deslignificación, la pulpa sale por la parte superior donde se diluye con licor para su paso al desaireador, donde se homogeniza y se envía al vat de la cuarta lavadora para retirar la soda remanente lavando con condensados y de esta forma obtener una pulpa apta para el siguiente proceso.

4.1.6 DEPURACION Y LIMPIEZA.

La pulpa obtenida en la etapa anterior no es apta para llevarle a cabo un proceso de blanqueo ya que contiene fracciones de incocidos y otros componentes indeseables como la arenilla e impurezas no blanqueables, lo cual hace necesario un proceso de depuración y limpieza, que inicia en una zaranda plana y termina en los deckers (espesadores), pasando por diferentes clasificadores de pulpa que tienen como objetivo la separación de las partículas sobredimensionadas que causan problemas y se encuentran contenidas en las buenas fibras; para este fin se utilizan diferentes tipos de clasificadores basados en una barrera perforada que permite el paso de las fibras aceptadas y rechaza el material no deseado, entre estos se encuentran depuradores rotatorios a presión, por donde la pulpa atraviesa una cámara cilíndrica de ranuras milimétricas por acción centrifuga, depuradores y limpiadores centrífugos de tipo cónico aplicando la diferencia de densidades para la separación de arenilla y otras impurezas, finalmente en los espesadores se aumenta la consistencia de la pulpa para su almacenamiento.

4.1.7 PROCESO DE BLANQUEO DE LA PULPA.

El objetivo de la etapa de blanqueo es eliminar la lignina contenida en la pulpa, que ocasiona un color pardo en la misma, esto se lleva a cabo en las primeras etapas de blanqueo consideradas como la continuación del proceso de deslignificación que se inicia durante la cocción, las etapas finales de este proceso emplean agentes oxidantes para penetrar y destruir el color residual.

El proceso de blanqueo consta de tres etapas que son clorinación, extracción alcalina, reforzada con oxígeno y peróxido y una última etapa de hipoclorito de sodio.

4.1.8 CLORINACIÓN.

Esta etapa trabaja con pulpa de café resultante del proceso de depuración y limpieza, donde es mezclada con cloro gaseoso, proveniente de los vaporizadores de cloro, posteriormente la pulpa entra a la torre de cloración donde recircula por un tiempo aproximado de 45 minutos que corresponde al tiempo de retención de la torre, permitiendo la reacción con el cloro, formando cloroligninas pasándolas de insolubles a solubles, en agua de filtrados clorados, con la que se diluye la pulpa a la salida de la torre y de esta forma continúa con el proceso de deslignificación.

La pulpa diluida llega al vat de la lavadora de cloro donde se lleva a cabo un lavado con agua caliente y filtrados de la lavadora de soda.

En esta etapa es de gran importancia llevar a cabo un lavado eficiente debido a que un alto residual de cloro ocasiona un mayor consumo de soda en la siguiente etapa.

4.1.9 EXTRACCIÓN ALCALINA.

La etapa de extracción recibe la pulpa con cloroligninas, continuando con el proceso de deslignificación aplicando soda cáustica, lo que aumenta el pH y genera el medio alcalino que favorece la reacción de la pulpa con el peróxido y el oxígeno, que actúan como agentes oxidantes y blanqueadores, además se usa vapor de baja para el aumento de temperatura y de esta forma lograr una buena reacción de los químicos.

A la pulpa obtenida se le adiciona oxígeno gaseoso y peróxido de hidrógeno al 4%, pasando luego al reactor de oxígeno seguido de la torre de cáustica, después de un tiempo de retención aproximado de dos (2) horas, las duchas de la torre diluyen la pulpa que posteriormente es enviada al vat de la lavadora de cáustica, donde se hace un lavado con agua caliente y filtrados que provienen del tanque de sello de hipoclorito, el producto obtenido en esta fase debe ser apto para alcanzar un nivel óptimo de blancura en la siguiente fase de blanqueo.

4.2 HIPOCLORINACIÓN.

En el repulpador de la lavadora de soda cáustica se adiciona ácido sulfámico a la pulpa y luego esta se mezcla con hipoclorito de sodio, que es el verdadero agente blanqueador, cuyo objetivo es destruir la lignina residual remanente en la pulpa. Después del paso por el mezclador, la pulpa es descargada a la torre de hipoclorito donde cumple un tiempo de retención aproximado de dos (2) horas, a la salida de dicha torre la pulpa recibe una dilución mediante las duchas del anillo proveniente de la lavadora de hipoclorito y posteriormente se hace el lavado de la

pulpa con agua caliente en la lavadora; en esta fase se obtiene una pulpa blanca apta para el almacenamiento y su posterior proceso.

4.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL PAPEL.

La pulpa apta obtenida en el proceso de blanqueo es sometida al proceso de formación de papel, donde se le adicionan diferentes químicos como carbonato de calcio, encolantes y aditivos diversos, de acuerdo con la formulación específica de cada grado de papel a ser producido, lo que depende de su uso final.

La mezcla obtenida de fibras, aditivos químicos, colorantes y gran cantidad de agua, se deposita sobre una malla que gira a alta velocidad y mediante una combinación de efectos de gravedad y vacío, se retira el agua remanente, quedando en la malla una estructura húmeda de fibras entrelazadas que es en sí el principio de la hoja de papel, posteriormente se pasa la hoja por un sistema de prensas y secadores de vapor para eliminar el exceso de humedad que aun le queda.

Finalizando el proceso de formación la hoja se prensa pasándola por un sistema de rodillos, llamado calandria, cuyo objetivo es dar mejores propiedades de apariencia como lisura, calibre y porosidad.

5. EL BAGAZO

La caña de azúcar crece en climas tropicales. El bagazo es el residuo fibroso que queda de la caña de azúcar, después de ser exprimida y de pasar por el proceso de extracción. Por lo general el bagazo se utiliza en los ingenios azucareros como combustible, sin embargo para la industria papelera representa una de las materias primas más importantes.

El bagazo, subproducto de la industria azucarera, conserva una posición única entre las fibras no leñosas para la manufactura de papel, debido principalmente a disponibilidad en grandes cantidades. Su notable ventaja sobre otras fibras de plantas leñosas consiste en que el costo de su recolección, la extracción de su jugo y su limpieza. Son a cargo del ingenio azucarero.

5.1 COMPOSICION QUÍMICA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

Desde el punto de vista de la composición química el bagazo de caña de azúcar esta integrado por los siguientes constituyentes:

- ✓ celulosa
- ✓ hemicelulosa
- ✓ lignina
- ✓ extractivos

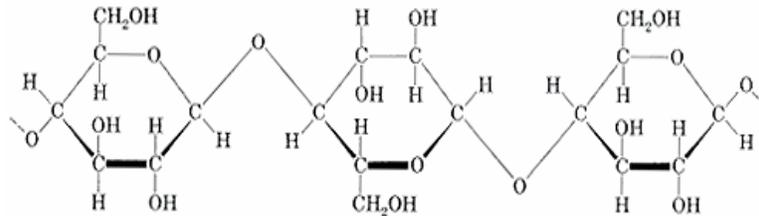
5.1.1 CELULOSA: En las plantas fibrosas es la celulosa la que determina el carácter de la fibra y permite su utilización en la fabricación de papel. La celulosa es un hidrato de carbono, lo que significa que esta compuesta de carbono,

hidrogeno y oxígeno, con dos últimos elementos en la misma proporción en el agua. La celulosa es también un polisacárido, lo que indica que contiene muchas propiedades de azúcar.

5.1.2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA CELULOSA.

Desde el punto de vista bioquímico, la celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ con un valor mínimo de $n = 200$, es un polímero natural, constituido por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos. La estructura de la celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucosa a través de enlaces β -1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua. La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua. De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la necesaria rigidez. La unión en cadena de “n” moléculas de β -glucosa forma un polisacárido. Mayor sea “n”, mayor será la longitud de la fibra de celulosa

Figura 1. Estructura de la celulosa



5.1.3 HEMICELULOSA:

La hemicelulosa es el segundo componente del bagazo representando entre el 15-25% del peso seco. A diferencia de la celulosa, que está constituida sólo por glucosa, la hemicelulosa consta de glucosa más otros azúcares solubles en agua producidos en la fotosíntesis. El grado de polimerización, es decir, el número de moléculas de azúcar conectadas entre sí, es menor que en la celulosa y en consecuencia, las moléculas de hemicelulosa tienden a formar cadenas ramificadas en vez de estructuras rectas. La hemicelulosa rodea los filamentos de celulosa y ayuda en la formación de microfibrillas. Durante el tratamiento químico para producir pulpa, localizadas estructuras de las diversas hemicelulosas cambian en general, considerablemente. Siendo fácilmente degradada y disueltas. Por lo que generalmente es siempre menor en la pulpa original.

5.1.4 LIGNINA:

El tercer elemento del bagazo es la lignina. Es un producto químico complejo, totalmente diferente de la celulosa. La lignina constituye entre el 15-30% del peso seco. En el bagazo se concentra principalmente en las paredes de las células, ayudando a pegar las microfibrillas entre sí. La lignina es un polímero tridimensional, cuya estructura exacta aún no es totalmente conocida. Las plantas que contienen lignina, como los árboles, por ejemplo, son rígidas y pueden crecer a gran altura. Además de otorgar resistencia mecánica a las paredes de las células del bagazo y por lo tanto, la lignina juega un rol crucial en la conducción del agua a través del xilema. Los componentes polisacáridos de las paredes de las células de las plantas, particularmente la celulosa, son altamente hidrofílicas, y por lo tanto permeables al agua. La lignina permite la formación de vasos que transportan el agua eficientemente. La lignina es la unión de varios anillos de fenilpropano.

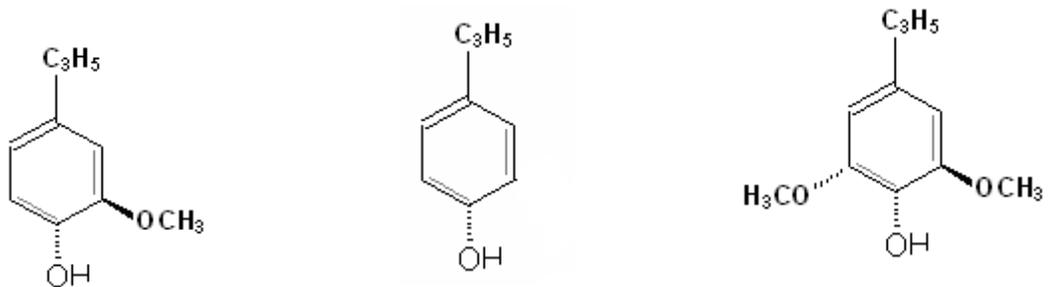
5.1.5. FORMACIONES DE LAS UNIDADES DEL FENILPROPANO DE LA LIGNINA

La glucosa que se genera en la fotosíntesis se transforma primero en fosfato, heptosa derivado que luego paso acido 5-dihidroquinico las reacciones conducen

por último a fenilalanina teniendo como compuesto intermediarios a los ácidos shikimico y fenilpirúvico. La fenilalanina es deaminada a ácido cinámico que luego tiene adquiere grupos aromáticos hidroxilo y metoxilo.

Después se reducen los grupos carboxilo a tres alcoholes, p-hidroxicinámicos: Sinapílico, Coniferílico, Cumarílico Cuyas estructuras que son los compuestos decisivos para la biosíntesis de la lignina:

Figura 2. Componentes estructurales de la lignina

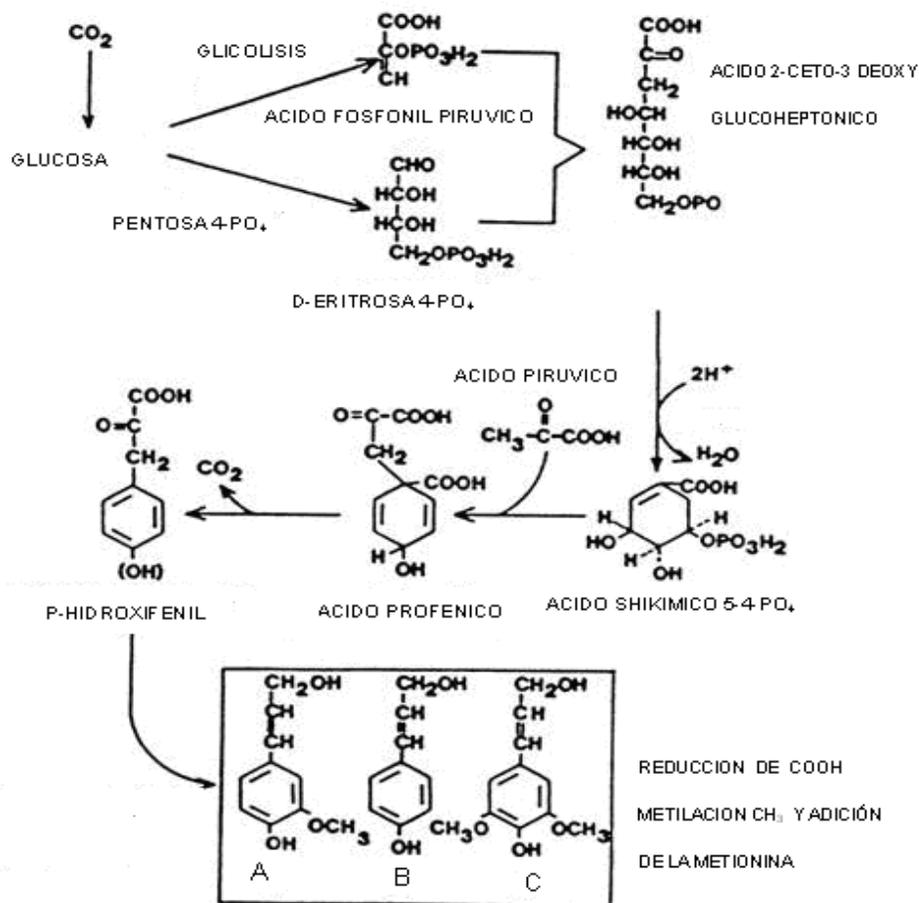


A. ALCOHOL CONIFERILICO

B. ALCOHOL CUMARILICO

C. ALCOHOL SINAPILICO

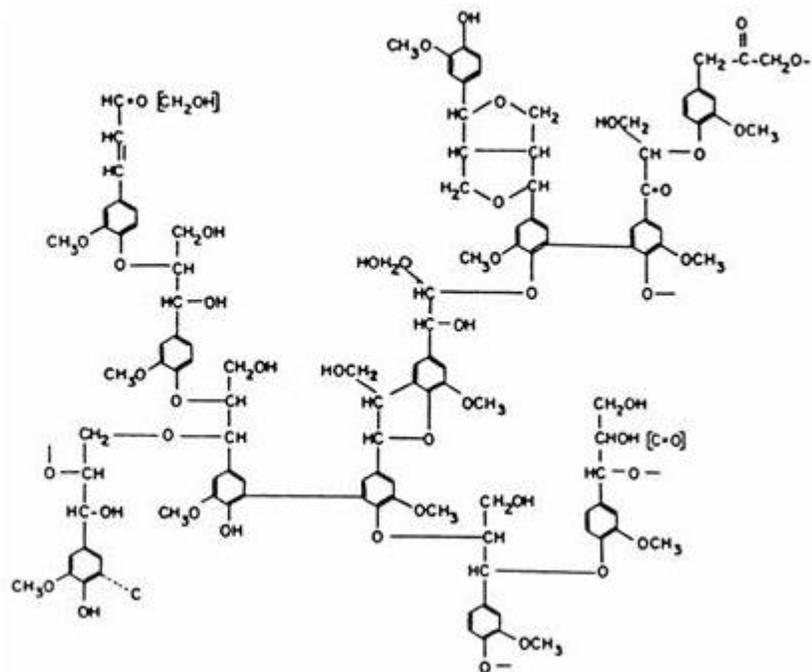
Figura 3. Vías de síntesis de los bloques estructurales de la lignina



la estructura del dimero que se forma será diferente ,según el carbono que se una a el segundo radical si se une el carbono β se une con un enlace eter β arilo , que se representa β -O4 otro enlace importante de la lignina α -O4, como puede

cumplirse es similar al primero solo que la unión es el carbono alfa las uniones carbono-carbono se forma cuando dos anillos bencénicos se combinan con sus carbonos de posición 3 y 5. también puede formarse enlaces entre las partes alifáticas fenilpropano con el que resulta un enlace $\beta - \beta$ o una unión $\alpha - \alpha$. También es posible que el carbón β se conecte al carbono 5 de un segundo lugar fenilpropano lo que se forma un enlace β sigma con radicales arilo también pueden formar un radical metilo con lo que se forma un enlace eter metil arilo, o incluso formar un enlace eter o diarilo.

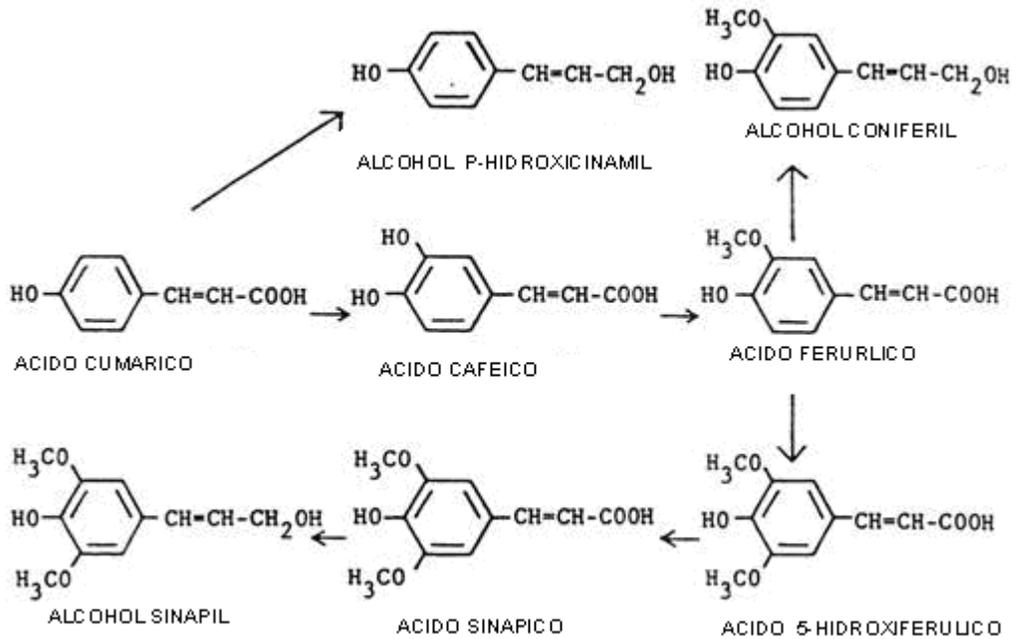
Figura 4. Estructura de la Lignina



Obviamente las proporciones de estos compuestos son diferentes dependiendo de la clase de planta, y no solo esto, sino que además la lignina de diversas plantas puede tener estructura diferente incluso dentro de sus capas de pared celular.

Los alcoholes que se muestran en la figura 5 polimerizan para formar la lignina, hecho que ha sido demostrado por diferentes estudios. Para establecer la formación y estructura de este polímero fueron de gran importancia las investigaciones que se realizaron, que mediante el proceso de deshidrogenación del grupo OH, fenólico de las unidades C_6C_3 insaturadas, (fenilpropano), se forman radicales con estructuras mesoméricas las cuales se unen por diferentes enlaces entre las partes alifáticas (cadenas laterales), y / o aromáticas de las unidades fenilpropánicas. Las ligninas pueden dividirse en varias clases de acuerdo a sus elementos estructurales, la llamada lignina guayacil, que se encuentra en todas las maderas blandas es un producto de polimerización del alcohol coniferílico a su vez, la lignina sirigilo es un polímero de alcohol sinapílico. La lignina guayacil sirigilo es propicio de las maderas duras.

Figura 5. Estructura del polímero de la lignina



5.1.6 TIPOS DE ENLACES Y ESTRUCTURAS DIMERICAS

Una vez que los alcoholes p-dihidroxicinámicos han deshidrogenado su radical OH fenólico, el átomo de oxígeno puede enlazarse con otro radical, con lo que se forma un enlace eter, aunque los radicales también puede unirse por enlaces carbono-carbono.

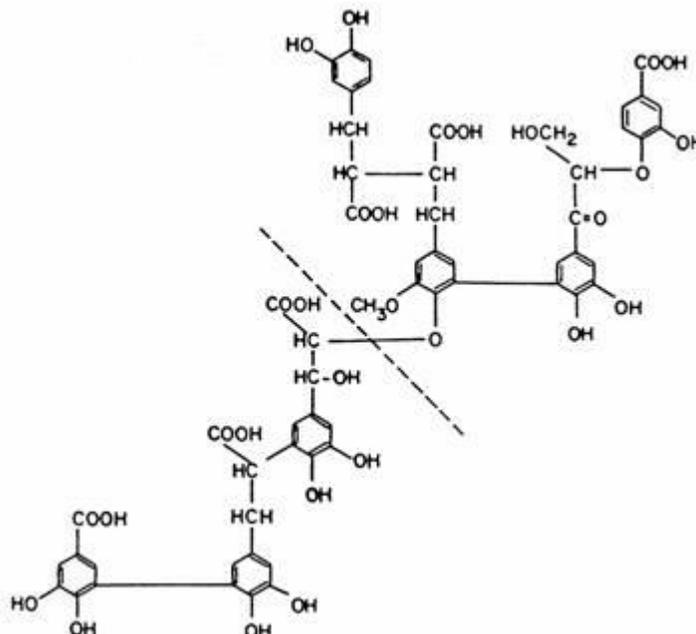


Figura 6. Lignina modificada por desmetilación (incremento en OH)

fenólicos) y oxidación de las cadenas laterales (incremento en COOH)

Suponga que el oxígeno en la posición cuatro de unos de los radicales fenilos se combinan con un átomo de carbono de las partes alifáticas y otra unidad fenilpropano.

En resumen se puede concluir que en las plantas contienen una sustancia amorfa altamente polimérica su principal función es formar la media que une las fibras entre si. La lignina brinda a la madera fuerza estructural. , con un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorizado de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina.

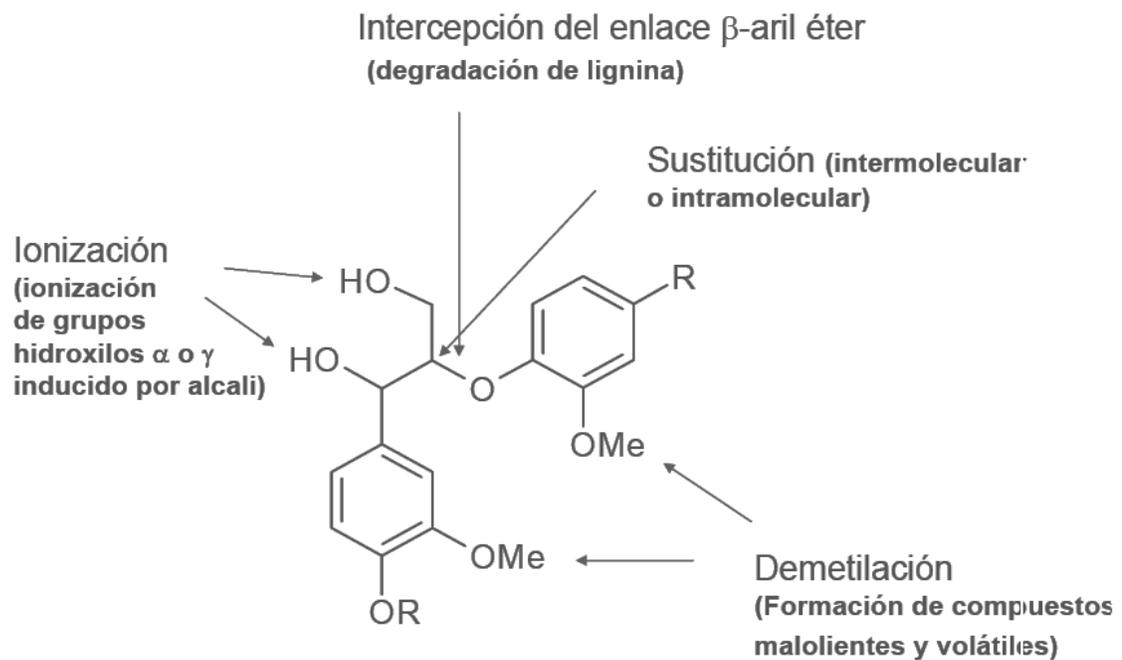
La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogenicidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura.

Pero debe eliminarse de la fibra celulosa para la obtención de una buena calidad de papel. En su estado natural. La lignina es un polímero complejo y altamente insoluble, el cual debe de descomponerse hasta el punto en que su peso molecular y características estructurales permitan su disolución. La degradación

de la lignina se logra mediante un tratamiento químico. dando muchas de las propiedades del papel dependen del peso molecular de la celulosa en el producto, resulta de fundamental importancia el hecho de que las reacciones de degradación se limiten a la lignina.

5.2 REACCIONES DE LA LIGNINA EN LOS DIVERSOS PROCESOS EN LA ELABORACION DEL PAPEL

Figura 7. LA DELIGNIFICACION INICIAL DE LA LIGNINA



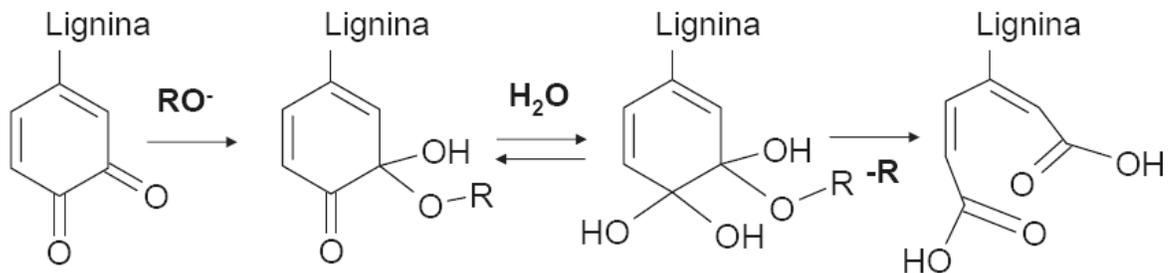
5.2.1 REACCIONES CON AGENTES NUCLEOFILOS EN EL BLANQUEO

NUCLEÓFILOS:

IUPAC: un reactivo nucleófilo es aquel que forma un enlace por donación de ambos electrones de enlace". El grupo nucleofílico de los agentes blanqueantes, es el átomo de oxígeno.

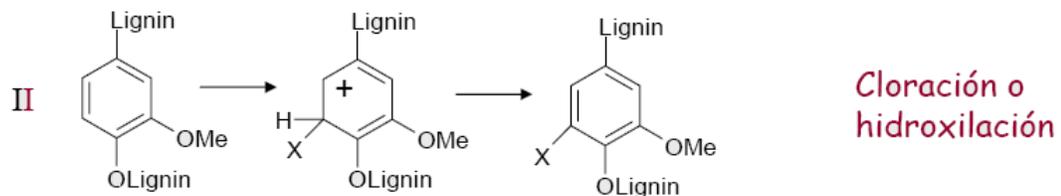
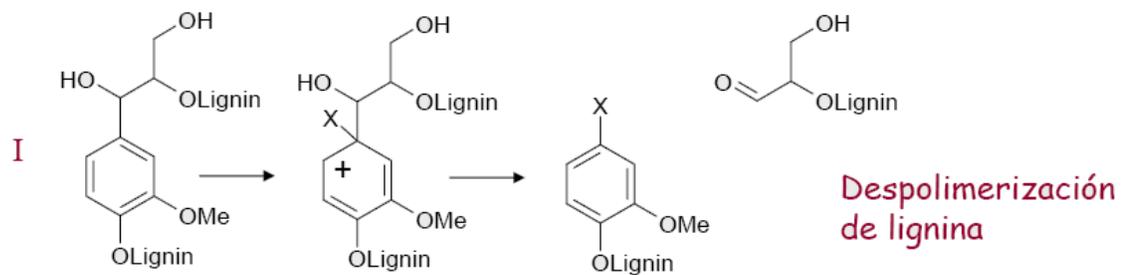
Los nucleófilos reaccionan con las estructuras carbonílicas de los cromóforos, como las quinonas y las quinonas estilbénicas (**REACCIÓN SELECTIVA**)

Figura 8. Reacciones nucleofílicas en dos etapas con estructuras carbonílicas conjugadas.



1. Etapa: adición nucleofílica
2. Etapa: eliminación de grupos

Figura 9. Reacciones electrofílicas con ligninas



5.3 EXTRACTIVOS:

El resto de los componentes del bagazo se agrupan genéricamente en una categoría denominada extractivos. Se trata de una serie de productos químicos orgánicos e inorgánicos de las células, que no son componentes estructurales del bagazo. Oscilan entre un 2-15% del peso seco del bagazo. Como su nombre lo indica, se pueden extraer del bagazo con agua caliente, alcohol u otros solventes. Los extractivos de tipo orgánico contribuyen a darle a la madera propiedades tales como: color, olor, sabor, resistencia a la descomposición, densidad, higroscopicidad (capacidad para absorber el agua) y combustibilidad. Algunos

ejemplos de extractivos son: taninos, aceites, grasas, resinas, ceras, goma, almidón y terpenos

6. LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE LA LIGNINA

6.1 ANÁLISIS VOLUMÉTRICO.

Es el análisis cuantitativo que busca medir el volumen de una solución estándar o solución normal, necesaria para completar la reacción específica en una muestra sometida a examen. La solución normal o estándar es aquella cuya concentración o valor de reacción por unidad de volumen es conocido.

Para un análisis volumétrico se requiere:

- ✦ El equipo para medir el volumen de la muestra sea seguro, balanza o pipeta volumétrica.
- ✦ Tener una solución estándar de concentración conocida.
- ✦ Un indicador que muestre cuando se consigue el punto final Estequiométrico.
- ✦ Una bureta bien calibrada para medir el volumen de la solución estandarizada gastado en la consecución del punto final estequiométrico.

6.1 .2 SOLUCIONES NORMALES O EQUIVALENTES.

Solución normal es la que contiene un equivalente gramo de una sustancia por litro.

$$\text{PE} = \text{PM}/\text{Z} \quad \text{Z: número de oxidación del Ion.}$$

Tabla 1. PESOS EQUIVALENTES DE ALGUNOS AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES COMUNES.

NATURALEZA	AGENTE	CONDICION	Z	PE
OXIDANTE	KMnO_4	ÁCIDA	5	PM/5
OXIDANTE	KMnO_4	BÁSICA	3	PM/3
OXIDANTE	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ÁCIDA	2x3	PM/6
OXIDANTE	I	ÁCIDA	1	PA/1
REDUCTOR	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	ÁCIDO	2	PM/2
REDUCTOR	KI	ÁCIDO	1	PM/1
REDUCTOR	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ÁCIDO	1	PM/1
REDUCTOR	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$	ÁCIDO	1	PM/1

6.2 ESTÁNDAR PRIMARIO.

Para estandarización de soluciones patrón se utilizan reactivos cuya pureza sea conocida. Son ácidos o sales de ácidos de alta pureza.

6.3 ESTÁNDAR SECUNDARIO.

Una solución estandarizada con un estándar primario se considera un estándar secundario.

SELECCIÓN DE INDICADORES.

Para análisis volumétrico es necesario conocer cuando se llega al punto final estequiométrico y para esto se usan indicadores de varios tipos, electrométricos, de color, de precipitación, de adsorción etc. Algunos indicadores se basan en la adsorción para desarrollar su cambio de color cuando la reacción de oxidorreducción llega a su punto estequiométrico de equilibrio, un ejemplo de éste proceso es el indicador de almidón para titular el I₂ yodo con tiosulfato de sodio. Cuando la solución esté en un color amarillo pálido se le agrega unas gotas de almidón y cambia a color azul fuerte que cuando llega al punto final pasa a ser

incoloro. El yodo es adsorbido en las partículas coloidales de almidón y cuando termina la reacción desaparece el color.

7. REDUCCIONES Y OXIDACIONES.

TITULACIONES REDOX

En una titulación de oxidación-reducción el analito debe encontrarse en un único estado de oxidación. Sin embargo con frecuencia los pasos que preceden a la titulación (disolución de la muestra y separación de interferencias) convierten el analito en una mezcla de estados de oxidación.

Las reacciones en que transfiere electrones de un átomo, con una molécula a otro se llaman reacciones de oxidación en el proceso en que un átomo, ion o molécula pierde uno o más electrones. La reducción cambio implica ganancia de uno o mas electrones por parte átomo, ion o molécula. Por ello un agente reductor es una o mas sustancia que pierde uno o más electrones y con ello se reduce, es decir un agente reductor es un donador de electrones y un agente oxidante es aquella sustancia que gana uno o mas electrones, es decir un agente oxidante es una sustancia receptora de electrones. Por ello la oxidación y la reducción no puede tener lugar de forma independiente sino simultanea por transferencia de electrones desde el donador al receptor, pero considerando cada proceso por separado.

Algunos compuestos orgánicos presentan la propiedad de oxidarse o reducirse modificando su color. Estos indicadores son sistemas típicos redox.

El enorme campo de aplicación del permanganato es debido a que es un oxidante muy fuerte y autoindicador. En la mayor parte de sus aplicaciones, se utiliza en disolución ácida dando Mn (II) como producto de su reducción. No obstante, en algunas aplicaciones se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino, dando MnO₂ como producto de reducción. En presencia de (F) se forman complejos de manganeso (III). La reducción de MnO₄⁻ a Mn²⁺ es un proceso muy complejo que implica la formación de estados intermedios de oxidación del manganeso; sin embargo, si se ajustan las condiciones para que el producto final sea Mn⁺⁺, se puede establecer la estequiometría entre el permanganato y el agente reductor, independientemente del mecanismo de la reacción. En disolución neutra, el permanganato se descompone lentamente y las disoluciones ácidas son aún menos estables. La reacción está autocatalizada por el bióxido de manganeso. Las trazas de sustancias reductoras presentes en el agua destilada utilizada en la preparación de la disolución reducen permanganato a bióxido de manganeso, que cataliza la descomposición. La descomposición de las disoluciones de permanganato resulta también catalizada por la luz.

7.1 DETERMINACIONES DIRECTAS En disolución ácida. La mayor parte de las valoraciones con permanganato se verifican en disolución ácida con formación de manganeso (II) como producto de reducción. La determinación de sustancias siguientes puede llevarse a cabo en disolución ácida: Ion oxalato, Ion ferrocianuro, En disolución aproximadamente neutra. En estas condiciones el producto de reducción del permanganato es el MnO_2

En disolución alcalina. Gran parte de las oxidaciones con permanganato, aunque estequiométricas, son demasiado lentas para servir de base a valoraciones directas; se utiliza un exceso de permanganato patrón y se valora este exceso al cabo de 15-20 minutos, después de completada la reacción. Por este método, los estados más bajos de oxidación del azufre se oxidan a sulfato

Los métodos analizar son el número de permanganato y el número kappa por consiguiente hablaremos de ellos.

7.1.2 EL NÚMERO KAPPA

7.1.2.1 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESLIGNIFICACIÓN

El grado de deslignificación, indica que cantidad de lignina a través del proceso de cocción se logro retirar. Este grado se determina de manera indirecta sobre el

contenido de lignina aun presente en la muestra y es así mismo un valor indirecto del valor remanente de lignina en las fibras analizadas.

El numero Kappa es medido siguiendo la norma Tappi T-236 o DIN 54 327 utilizando celulosa húmeda en su medición. Con este método se determina el consumo de KMnO_4 en una solución de ácido sulfúrico. Primero se adiciona un exceso de una solución de KMnO_4 a la suspensión de celulosa.

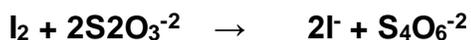
Con este procedimiento una parte de la lignina presente será reducida mediante la siguiente reacción:



Después de 10 minutos se deja interactuar una solución de ioduro de potasio KI (en exceso). El ioduro de potasio actúa reduciendo únicamente el exceso de perganmanato produciendo como consecuencia yodo (I_2).



La cantidad de Iodo es determinada por titulación con tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) previa adición de almidón. En este caso el almidón actúa como un catalizador ya que se une al yodo formando un complejo coloreado azul.



Cuando el I_2 se consume totalmente, desaparece el color azul producto del complejo iodo-almidón.

Se reporta la cantidad de mililitros consumidos de una solución de $KMnO_4$ (0,02 m) que 1 g de muestra consumió. Ese número es conocido como Numero Kappa.

7.1.3 EL NÚMERO DE PERMANGANATO

Por definición el número de permanganato, es el número de mililitros de permanganato de potasio 0.1N que son absorbidos por un gramo de pulpa seca. Mediante una valoración en retroceso. El ensayo se utilizan comúnmente para determinar el contenido en lignina (material celulósico) de las pulpas y cuantificar la porción celulósica con relación al grado de polimerización medio y el contenido en alfa celulosa. Los compuestos no celulósicos especialmente la lignina reacciona fácilmente con una solución de permanganato en medio ácido esta reacción suministra las bases para el número de permanganato. En ambos casos, la pulpa reacciona con un volumen conocido de solución de permanganato bajo condiciones controladas, y la cantidad consumida se determina lineal con el contenido de lignina.

También Indica el grado de deslignificación logrado durante la cocción y el requerimiento de productos químicos para el blanqueo. virtualmente, los dos objetivos nunca se combinan en el mismo ensayo, debido a la gran separación existente entre los procesos de cocción blanqueo. Al mismo tiempo, como

ensayos de control en fábricas para determinar la demanda de agentes de blanqueo. El punto final con el permanganato no es permanente, la decoloración de las soluciones ácidas se debe a la reacción entre el ligero exceso Del Ion MnO_4 y la relativa elevada concentración de manganeso que existe en el punto final

8. METODOLOGÍA

La preparación de los reactivos y estándares de las diferentes concentraciones requeridas en el desarrollo de la metodología, se realizó siguiendo los procedimientos de control y almacenamiento establecidos por el sistema de calidad.

En cada uno de los casos se preparó el conjunto de muestras, blancos de reactivos para obtener la información completa sobre el desarrollo de la técnica bajo las condiciones establecidas. Las muestras fueron preparadas, preservadas y almacenadas de acuerdo a lineamientos establecidos para dicho fin.

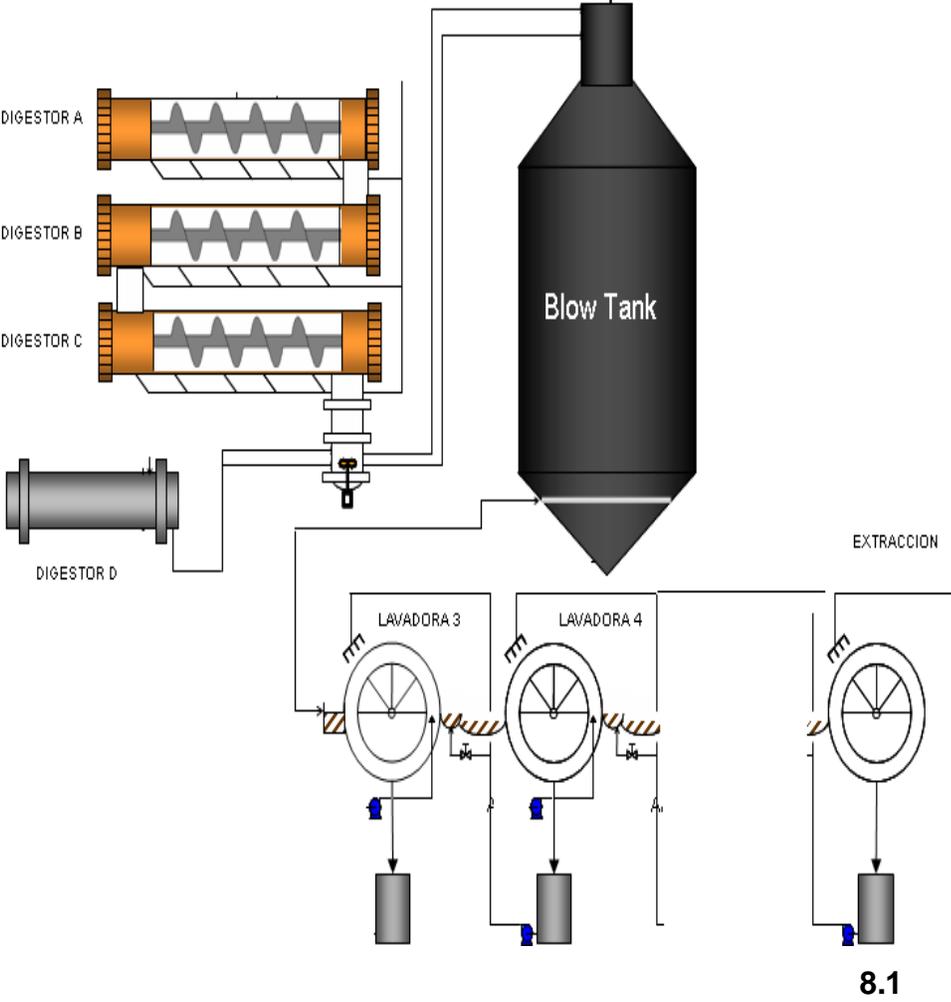
En la determinación del método de lignina se utilizó pulpa café y pulpa semiblanca, ejecutando Primero una comparación de los procedimientos de PROPAL S.A. con los respectivos estándares, los procedimientos a comparar fueron:

- ✦ NUMERO DE PERMANGANATO DE PROPAL
- ✦ NUMERO DE PERMANGANATO TAPPI
- ✦ NUMERO KAPPA DE PROPAL
- ✦ NUMERO KAPPA TAPPI.

Consecuentemente se realizó la determinación del número de Permanganato y número Kappa estándar, comparándolos con residual en el siguiente proceso:

DIGESTORES A, B ,C ,D , BLOW TANK , LAVADORAS 3 , 4 y LAVADORA DE EXTRACCIÓN , en la ilustración se puede observar parte el proceso, en donde se aplicaron los métodos .

Figura 10. Esquema del proceso de pulpa



8.1.CONSIDERACION GENERAL

En PROPAL S.A es una empresa que vela por el bienestar de sus trabajadores es por ello , que los procedimientos que se ejecutaron bajo las condiciones de las políticas de seguridad , calidad y ambiental .

8.1.1SEGURIDAD:

Durante la toma de la muestra y el desarrollo del análisis se utilizó los implementos de seguridad adecuados:

Gafas de seguridad.

Guantes de caucho.

Monógafas de ventilación indirecta.

Casco.

Botas de seguridad.

Tapones para oídos, en los desplazamientos a los sitios de muestreo.

8.1.2 AMBIENTAL:

El manejo de las muestras sobrantes, los residuos de los análisis y el tratamiento del recipiente utilizado, se debe efectuó de acuerdo al procedimiento para tratamiento de residuos de laboratorios 992010016.

8.2 NÚMERO DE PERMANGANATO DE PROPAL

8.2.1 EQUIPOS Y MATERIALES:

Embudo buchner

Frasco para filtración al vacío 1000 ml.

Horno microondas.

Balanza digital +/- 0.01 g .

Erlenmeyer de 2000 ml.

Desintegrador Tappi .

Erlenmeyer 1000 mL.

Buretas de 50 ml.

Bureta de 25 ml.

Papel filtro cualitativo

8.2.2 REACTIVOS

Permanganato de potasio 0.1 N.

Sulfato ferroso amoniacal 0.1 N

Ácido sulfúrico 0.28 N.

Agua desmineralizada.

8.2.3 PROCEDIMIENTO:

8.2.4 LAVADO DE LA MUESTRA:

Se tomó una muestra del digestor, depositándola en el tamiz de lavado, abundante agua, homogenizándola por un tiempo aproximado de 10 minutos.

8.2.5 ELABORACION DE LA GALLETA:

Una vez lavada la pulpa se hizo una suspensión de 100 g húmedos aproximadamente en agua desmineralizada teniendo en cuenta que la galleta no debió exceder 2.0 g secos.

Primero se realizó una suspensión homogénea de la pulpa lavada y depositándola en el embudo con el papel filtro, luego aplicó el vacío correspondiente, drenando el agua.

8.2.6 PESO DE LA MUESTRA:

Una vez asegurado el peso constante de la muestra, se pesa en caliente, exactamente un gramo seco.

8.2.7 DESINTEGRACION DE LA GALLETA:

- ✦ La muestra se redujo a pedazos pequeños de aproximadamente 1cm² para garantizar una fácil desintegración del material.
- ✦ La cantidad pesada se transfirió al vaso del desintegrador adicionando 1000 ml de agua desmineralizada.
- ✦ se cerró el vaso del equipo, ajustandó al set-point a 900 rpm(equivalente a tres minutos) y presionar el botón START.

8.2.8 ADICION DE REACTIVOS:

- # Se vació en un Erlenmeyer de 250 ml y usando las buretas 25 ml de la solución de permanganato de potasio 0.1 N .
- # A continuación se adicionó 25 mL de ácido sulfúrico 0.28 N
- # se vació el contenido del Erlenmeyer a la suspensión homogenizada de pulpa.
- # Adicionando 25 ml de la solución del sulfato ferroso.

8.2.9 TITULACION:

se depositó toda la suspensión del vaso metalico en un erlenmeyer . Titulando con la solución de Permanganato de potasio 0.1 N por medio de la bureta agitando lenta y constantemente el contenido del frasco hasta obtener una coloración violeta pálida que indica el punto final de la titulación y que debe permanecer por 30 segundos aproximadamente.

CÁLCULO DE RESULTADOS:

$$N0. KMnO_4 = V(mL)KMnO_4 \pm \text{Factor}$$

8.3 DETERMINACION DEL FACTOR DE CORRECCIÓN PARA EL NÚMERO DE PERMANGANATO

8.3.1 EQUIPOS:

Pipetas volumétricas de 25 ml.

Pipeta graduada de 5y10 ml

Erlenmeyer de 250 ml.

Bureta automática de 50 ml.

Plancha (horno microondas).

8.3.2 REACTIVOS:

Ácido Sulfúrico concentrado.

Solución de permanganato

Solución de Sulfato Ferroso Amoniacal 0.1 N

Solución de Oxalato de Sodio 0.1 N

Agua desmineralizada.

8.3.3 PROCEDIMIENTO

- ✦ Con La pipeta volumétrica de 25 mL se midieron de Oxalato de Sodio y 2 mL de Ácido Sulfúrico concentrado calentando bien la solución evitando ebullición fuerte .titulándose con la Solución de KMnO_4 0.1 N. y se .
Nombró A a la lectura de esta medición.

■ al Sulfato Ferroso Amoniacal se depositó en el Erlenmeyer, previamente lavado con agua desmineralizada. Cargando la bureta automática con la solución de Permanganato de Potasio y titulando con sulfato ferroso hasta coloración violeta pálida. se Nombró B ala lectura de la bureta.

8.3.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

$$\text{Normalidad del KMnO}_4 = \frac{2.5}{A}$$

$$\text{Normalidad del Sulfato Ferroso} = \frac{\text{Normalidad del KMnO}_4 * B}{25}$$

$$\text{Factor} = (\text{Normalidad de KMnO}_4 - \text{Normalidad del Sulfato}) * 250$$

8.4 ESTANDAR DEL NÚMERO DE PERMANGANATO

8.4.1 EQUIPOS:

Plancha con agitador magnético.

Erlenmeyer de 500 mL.

Buretas de 25 ml

Embudo buchner.

Cronómetro.

Probeta de 200 mL.

Papel de filtro cualitativo.

Frasco lavador.

Pipeta aforada de 5ml.

Embudo para filtración al vacío

Balanza digital $\pm 0.0001\text{g}$

Horno de microondas

8.4.2 REACTIVOS:

Agua desmineralizada.

Solución de Permanganato de Potasio estandarizado a 0.1N. ± 0.0005

Solución de Tiosulfato de Sodio estandarizado 0.1N. ± 0.0005

Solución de Yoduro de Potasio 1.0N.

Ácido sulfúrico 4N.

Solución indicadora de Almidón 2%

8.4.3 PLAN DE MUESTREO:

Se Tomaron muestra de la descarga de los digestores

8.4.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- ✦ se cogió muestra de pulpa húmeda necesaria, para la obtención de 1 g de pulpa seca.
- ✦ Diluyendo la muestra en 200 mL de agua destilada y mediendo 50 mL de Ácido Sulfúrico 4N y 50 mL de Permanganato de Potasio 0.1N y adicionando a la muestra. Colocando con una agitación a la muestra durante 5 min. y A los 5 min. adicionando 10 mL de Yoduro de Potasio 1N.
- ✦ Titulando el yodo libre con solución de tiosulfato de Sodio 0.1N, y añadiendo 5 gotas de almidón, cuando el yodo se consume totalmente, desaparece el color azul producto del complejo yodo-almidón. punto final de la reacción
- ✦ Reporte la cantidad de mililitros consumidos de una solución de Permanganato de Potasio 0.1N que consumió la muestra (a)
- ✦ se realizó el ensayo en blanco siguiendo el mismo procedimiento de la prueba, pero sin pulpa.(b)

8.4.5 CÁLCULO DE RESULTADOS:

$$K = \frac{V * F}{P}$$

Donde:

K = número permanganato

F = la titulación en blanco

P = Peso de la pulpa libre de humedad en gramos

V = Volumen de permanganato 0.1N realmente consumidos por la muestra.

8.5 NUMERO DE KAPPA PROPAL

8.5.1 EQUIPOS:

Plancha con agitador magnético.

Erlenmeyer de 2000 mL.

Bureta de 50 mL

Embudo buchner.

Cronómetro

Probeta de 100 mL

Probeta de 25 mL.

Papel de filtro cualitativo.

8.5.2 REACTIVO:

Agua desmineralizada.

Solución de Permanganato de Potasio 0.1N.

Solución de Tiosulfato de Sodio 0.2N

Solución de Yoduro de Potasio 1.0N.

Ácido sulfúrico 4N.

Solución indicadora de Almidón.

8.5.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- ✦ se Tomo una muestra de aproximadamente 6 g de pulpa seca. y diluyendo la muestra en 900 mL de agua destilada, dividió en dos muestras de 450 mL cada una. y La otra muestra de 450 mL, vertiéndola en un erlenmeyer de 2000 mL y colocándola sobre una plancha con agitador magnético.
- ✦ Ácido Sulfúrico 4N y Permanganato de Potasio 0.1N se adicionó a la muestra. Colocando con agitación la muestra durante 10 min. A los 10 min. se adicionar 10 mL de Yoduro de Potasio 1N.
- ✦ se Tituló el yodo libre con solución de tiosulfato de Sodio 0.2N, añadiendo 4 gotas de indicador de almidón al final de la reacción. y se Realizó un ensayo en blanco siguiendo el mismo procedimiento de la prueba, pero sin pulpa.

$$8.5.4 \text{ CÁLCULO DE RESULTADOS: } K = \frac{V * F}{P} \quad v = \frac{(b - a) * N}{0.1}$$

K = Número Kappa en mL.

f = Factor de corrección para un consumo de 50% de permanganato

p = Peso de la pulpa libre de humedad en gramos

v = Volumen de permanganato 0.1N realmente consumidos por la muestra.

b = Volumen de tiosulfato consumido en el ensayo del blanco en mililitros.

N = Normalidad de la solución de tío sulfato

a = Volumen del tiosulfato consumido en el ensayo en mililitros.

8.6 NUMERO KAPPA TAPPI

8.6.1 EQUIPOS:

Plancha con agitador magnético.

Erlenmeyer de 500 mL.

Buretas de 25 ml

Embudo buchner.

Cronómetro.

Probeta de 200 mL.

Papel de filtro cualitativo.

Frasco lavador.

Pipeta aforada de 5ml.

Embudo para filtración al vacío

Balanza digital $\pm 0.0001g$

Horno de microondas

8.6.2 REACTIVOS:

Agua desmineralizada.

Solución de Permanganato de Potasio estandarizado a 0.1N. ± 0.0005

Solución de Tiosulfato de Sodio estandarizado 0.1N. ± 0.0005

Solución de Yoduro de Potasio 1.0N.

Ácido sulfúrico 4N.

Solución indicadora de Almidón 2%

8.6.3 PLAN DE MUESTREO:

- ✦ Se Tomaron muestra de la descarga de los digestores, Lavadoras, pulpa entrando a clorinación y cáustica y se lavó con una malla hasta que el agua estuviese bien limpia.

8.6.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

- ✦ Se cogió muestra de pulpa húmeda necesaria, para la obtención de 5 g de pulpa seca.
- ✦ Diluyendo la muestra en 400 mL de agua destilada, en dos muestras de 200 mL cada una. Filtrando una de las muestras de 200 mL. En papel de filtro cualitativo, secando y pesando
- ✦ La otra muestra de 200 mL, se vertió en un Erlenmeyer de 500 mL y se colocó sobre una plancha con agitador magnético. Mediando 25 mL de

Ácido Sulfúrico 4N y 25 mL de Permanganato de Potasio 0.1N y
adicionando a la muestra. Colocando con una agitación a la muestra
durante 10 min. Y A los 10 min. Adicionar 5 mL de Yoduro de Potasio 1N.

- ✦ Titulando el yodo libre con solución de tiosulfato de Sodio 0.1N, y
añadiendo 5 gotas de almidón, cuando el yodo se consume totalmente,
desaparece el color azul producto del complejo yodo-almidón. Punto final
de la reacción
- ✦ Reporte la cantidad de mililitros consumidos de una solución de
Permanganato de Potasio 0.1N que consumió la muestra (a)
- ✦ se realizó un ensayo en blanco siguiendo el mismo procedimiento de la
prueba, pero sin pulpa. (b)

8.6.5 CÁLCULO DE RESULTADOS:

$$K = \frac{V * F}{P} \quad V = \frac{(b - a) * N}{0.1}$$

Donde:

K = Número Kappa en mL.

F = Factor de corrección para un consumo de 50% de permanganato

P = Peso de la pulpa libre de humedad en gramos

V = Volumen de permanganato 0.1N realmente consumidos por la muestra.

b = Volumen de tiosulfato consumido en el ensayo del blanco en mililitros.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato

a = Volumen del tiosulfato consumido en el ensayo en mililitros.

8.7 DETERMINACIÓN DE SODA RESIDUAL EN UNA MUESTRA DE PULPA

8.7.1 EQUIPOS:

Erlenmeyer de 250 mL.

Pipeta volumétrica de 25 mL.

Pera de succión

Bureta automática de 25 mL.

Toma muestra- vaso metálico.

Malla plástica

8.7.2 REACTIVOS:

Agua desmineralizada.

Solución de Ácido Sulfúrico 0.033 N.

8.7.3 PROCEDIMIENTO

- ✦ Se Tomaron un volumen de filtrados de 25 ml medidos volumétricamente y adicionando 10 ml de cloruro de bario (BaCl_2) al 10 % (p/v).

- ✦ En la bureta con el ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 0.033 N llevándola el menisco a 0 ml y Introduciendo el electrodo del pHmetro en la solución.
- ✦ La titulación con el ácido gota a gota y cuando el pH de la solución esté en 8.3. Registrar el volumen del ácido gastado en la titulación como (V).

8.7.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

Se determinar el contenido de soda residual en una solución mediante la siguiente

$$\text{fórmula: Soda Residual (g/l)} = \frac{V * N * 40}{25}$$

Donde:

V = Volumen de ácido sulfúrico gastado en La titulación.

N = Normalidad del ácido sulfúrico

De forma má simplificada:

$$\text{Soda Residual (g/l)} = V * 0.0528$$

8.8 ESTANDARIZACION DE SOLUCIÓN CON DICROMATO DE POTASIO

8.8.1 EQUIPOS:

Balanza analítica de precisión 0.001 g.

Bureta automática de 50 mL.

Beaker de 250 mL.

Pipeta graduada de 5 mL.

Probeta de 50 MI

8.8.2 REACTIVOS:

Solución de dicromato de potasio 0.1 N.

Solución indicadora de almidón.

Solución de Ioduro de potasio (KI) al 10%.

Ácido clorhídrico concentrado.

Agua desmineralizada.

Erlenmeyer con tapa esmerilada.

8.8.3 PROCEDIMIENTO:

- ✦ Solución de dicromato de potasio de 0.1N se tomó 50 mL. Añadiendo 30 mL de KI al 10% ó su equivalente a 3 g de KI, 2.5 mL de ácido clorhídrico concentrado y 50 mL de agua desmineralizada.
- ✦ Se agitó suavemente, tapando con una tapa esmerilada o vidrio de reloj y estabilizando en un lugar oscuro durante 5 min. Se añadió 200 mL de agua desmineralizada y se valoro con la solución de tiosulfato de sodio hasta que el color amarillo del yodo este ligeramente desvanecido. Y posteriormente se añadió 5 mL de indicador de almidón hasta que se observe un cambio de color del complejo azul violeta del yodo almidón al color verde marino del ión crómico.

8.8.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

La normalidad del tiosulfato de sodio se calcula mediante la siguiente formula:

$$V \text{ (mL)} * N \text{ (tiosulfato)} / 1000 = V \text{ (mL)} * N \text{ (Dicromato)} / 1000$$

$$N \text{ tiosulfato} = 50 * 0.1 * 1000 / A * 1000$$

$$N \text{ Tiosulfato} = A * 5$$

8.9 PREPARACION DE LA SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO

- ✦ En el Beaker de 2000 mL se pesaron 47.41 g de permanganato grado reactivo adicionar aproximadamente 1500 mL de agua desmineralizada y se hirvió por una hora, con agitador magnético. (Con esto se asegura la oxidación de materia orgánica presente).
- ✦ En el tarro de 20 L se añadió 5 L de agua desmineralizada y se depositó la solución preparada anteriormente hasta completar los 15 litros con agua desmineralizada.

8.9.1 CÁLCULO DE RESULTADOS:

Peso molecular del KMnO_4

equivalente $\text{KMnO}_4 = \#$ equivalente KMnO_4

$$\text{wg } \text{KMnO}_4 = V(\text{mL } \text{KMnO}_4) * N (\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{Pm } \text{KMnO}_4/5}$$

$$\text{wg KMnO}_4 = V(\text{mL KMnO}_4) * N(\text{KMnO}_4) * P_m \text{KMnO}_4 / 5$$

$$\text{wg KMnO}_4 = 15.0 * 0.10 * 158.04/5$$

$$\text{wg KMnO}_4 = 0.3 * 158.04$$

$$\text{wg KMnO}_4 = 47.41 \text{ gramos de KMnO}_4$$

9. ESTANDARIZACION CON EL OXALATO DE SODIO

9.1 EQUIPOS:

Balanza analítico

Beaker de 50 mL

vidrio reloj.

Espátula.

Varilla de agitación.

Beaker de plástico de 4 litros.

Estufa para secado a 105°C.

9.1.2 REACTIVOS:

Oxalato de Sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) del 99.9% de pureza.

Agua desmineralizada.

9.1.3 PROCEDIMIENTO:

El oxalato de sodio de pureza garantizada se secó previamente (una cantidad cualquiera) en la estufa a 105 °C durante una hora y se pesó 20.1 gramos de la muestra seca y llevó a tres litros con agua desmineralizada.

9.1.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

Peso molecular del oxalato de sodio 134.10 g/l

equivalente gramo = # equivalente gramo

wg NaC₂O₄ = V (mL de Oxalato) * N (oxalato)

**-----
Pm NaC₂O₄**

wg NaC₂O₄ = V (mL de Oxalato) * N (oxalato) * Pm NaC₂O₄/ 2

wg NaC₂O₄ = 3.0 * 0.10 N* 134.10/2

wg NaC₂O₄ = 20.1 gramos de oxalato.

9.2 PREPARACION DE SOLUCION DE DICROMATO DE POTASIO

9.2.1 EQUIPOS:

Balanza analítica con precisión 0.0001 g.

Vaso de precipitados de 250 mL.

Recipiente de vidrio de 1L.

Matraz aforado de 1000 mL.

Desecador.

9.2.2 REACTIVOS:

Agua desmineralizada.

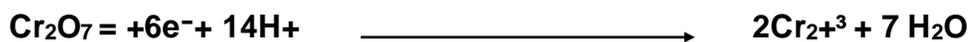
Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$).

9.2.3 PROCEDIMIENTO:

- ✦ se pesarán 0.4903 g en la balanza analítica de Dicromato de Potasio previamente secado, durante 2 horas a 150 - 200 °C, y enfriado en un desecador.
- ✦ Depositando en un vaso de precipitados de 250 mL y diluyendo con agua desmineralizada.
- ✦ Trasvasando el Dicromato ya diluido a un matraz aforado de 1 L enrasando con agua desmineralizada.

9.2.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

Para calcular los gramos necesarios para preparar la solución se debe conocer la semireacción correspondiente al Dicromato en los métodos Redox.



O sea que el peso equivalente es igual a su peso fórmula (molecular) dividiendo por 6, ya que es el número de electrones transferidos.

Tenemos entonces: Equiv. Dicromato = Equiv. Dicromato

$$V(\text{Dicromato}) * N(\text{Dicromato}) = \frac{Wg \text{ Dicromato}}{\text{Peso equiv.}}$$

El volumen a preparar es de 1 litro y la normalidad 0.01 se conoce el peso equivalente:

$$\frac{294.19}{6} = 49.03$$

O sea $Wg \text{ Dicromato} = 1 * 0.01 * 49.03$ $Wg = 0.4903$ g de dicromato de potasio

9.3 PREPARACION DE LA SOLUCIÓN DE F.A. S.

9.3.1 EQUIPOS:

Balanza analítica de 3001 g.

Beaker de 4000 mL.

Espátula.

Recipiente para almacenamiento de 20 L.

Varilla de agitación.

Probeta de vidrio de 100 y 1000 mL.

9.3.2 REACTIVOS:

Sulfato ferroso amoniacal grado reactivo.

Ácido sulfúrico concentrado 96.8% de pureza y 1.84 de gravedad específica.

Agua desmineralizada.

9.3.3 PROCEDIMIENTO:

- ✦ Para preparar 15 litros de una solución 0.1 N de sulfato ferroso amoniacal (FAS) se siguió los siguientes pasos:
- ✦ En el recipiente plástico de 4 L, se añadió 2000 mL de agua desmineraliza, en la probeta mediendo 75 mL de ácido sulfúrico concentrado y depositándolos en el agua lentamente y con agitación constante.
- ✦ En otro beaker pesar 588.21 g de FAS y agregarlos a la solución de ácido sulfúrico preparada anteriormente. Agitando hasta que todos los cristales de sulfato ferroso se hayan disuelto adicionar 337.5 mL de ácido sulfúrico concentrado y se enrazó hasta completar 4 litros.
- ✦ En el tarro de 20 L añadir 5 L de agua desmineralizada y depositándola la solución preparada anteriormente hasta completar los 15 L con agua desmineralizada, agitar durante 30 minutos y dejar reposar hasta el día siguiente.

9.3.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

Peso molecular del FAS 392.16 g/L

Equivalente FAS = # Equivalente FAS

wg FAS = V (mL FAS) * N (FAS)

Pm FAS/1

wg FAS = V(mL FAS) * N (FAS) * Pm FAS/ 1

wg FAS = 15.0 * 0.10 N* 392.16

wg FAS = 588.24 gramos de FAS.

9.4PREPARACION DE LA SOLUCIÓN YODURO DE POTASIO

9.4.1 EQUIPOS:

Varilla de agitación.

Balanza analítica con precisión de 0.01 g.

Recipiente plástico de 20 L.

Beaker plástico de 4 L.

Tarro plástico de 20 L.

9.4.2 REACTIVOS:

Yoduro de Potasio.

Agua desmineraliza

9.4.3 PROCEDIMIENTO:

se Pesaron 1500 g del reactivo yoduro de potasio y depositándolo en un beaker de 4 L y disolviendo con agua desmineralizada hasta completar 15 L y guardar en un recipiente de 20 L.

9.4.4 CÁLCULO DE RESULTADOS:

$$\% \text{ P/N} = \frac{Wg \text{ soluto}}{ml \text{ SLN}} * 100$$

$$\% 10 = \frac{Wg \text{ KI}}{1500ml} * 100$$

9.4.5 PREPARACION DE LA SOLUCIÓN DE ACIDO SULFURICO

9.4.6 EQUIPOS:

Beaker graduado de 4L.

Probeta graduada de 250 mL

Bureta de 25.0 mL ó 50.0 mL.

Balón aforado con tapa de 100 mL,

Pipetas volumétricas de 5.0 mL,

Erlenmeyer de 250 mL.

Pera de succión para pipetas.

Frasco lavador

Recipientes plásticos o de vidrio para almacenar.

Campana extractora de gases.

9.4.7 REACTIVOS:

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), grado reactivo (96.8 % p/p).

9.5 PREPARACION DEL EL ALMIDON

9.5.1 EQUIPOS:

Varilla de agitación.

Balanza analítica con precisión de 0.0001 g.

Beaker plástico de 4 L.

Beaker de vidrio de 2000 mL.

Hot-plate con agitación.

9.5.2 REACTIVOS:

Indicador de almidón grado reactivo.

Agua desmineralizada.

9.5.3 PROCEDIMIENTO:

✦ Se Pesarón 6.0 g de almidón grado reactivo y depositando en un beaker de vidrio de 2000 mL, con agitación constante adicionando 1000 mL de agua desmineralizada y colocando a hervir con agitación hasta que la solución se torne clara. Enfriando y enrasando hasta tres litros, y se guardo en frasco con tapa por un tiempo máximo de ocho días.

10. ANÁLISIS Y RESULTADOS

TABLA 2. COMPARACION DE LOS METODOS

DATOS	PERMANGANATO TAPPI	PERMANGANATO PROPAL	KAPPA TAPPI	KAPPA PROPAL
promedio	11.25	7.93	8.19	11.71
desviación estándar	0.25	0.44	0.11	0.38
%coeficiente de variación	2.26	5.5	1.35	3.28
valor máximo	12.42	8.67	8.36	12.63
valor mínimo	10.94	8.47	8	10.69

Se tomo cierta cantidad de muestra café de un digestor a la cual se le realizaron 40 ensayos a cada uno de los siguientes métodos:

- NUMERO DE PERMANGANATO DE PROPAL
- NUMERO DE PERMANGANATO TAPPI
- NUMERO KAPPA DE PROPAL
- NUMERO KAPPA TAPPI.

A los cuales se le ejecutaron los análisis estadísticos como: la desviación estándar y coeficiente de varianza, en el cual se puede observar, que el mejor repetibilidad, reproducibilidad y menor coeficiente de varianza es para el método representado por en NUMERO KAPPA TAPPI, ya que este me esta representando el de mayor confiabilidad de los datos respecto a los otros métodos. Ver (Anexo A)

Los datos que se presentan a continuación son el resultado del número de 40 ensayos que se realizaron a una muestra semiblanca de la lavadora de extracción, los datos fueron realizados por los métodos KAPPA TAPPI Y PERMANGANATO PROPAL, representando la precisión expresada con la desviación estándar en la muestra. Este grupo de muestras analizadas se reportaron desviaciones estándar muy bajas, las cuales se pueden observar en la tabla 3. Entre los dos métodos el que mejor me representa es el KAPPA TAPPI. Ver (Anexo B y C)

Tabla 3. Pulpa semiblanca de la lavadora de extracción

PARAMETRO	Nº KAPPA
PROMEDIO	0,722
DESVIACION	0,024
%COEFICIENTE DE VARIACION	3,357
VALOR MAXIMO	0,750
VALOR MÍNIMO	0,680

Tabla 4. Pulpa semiblanca de la lavadora de extracción

PARAMETRO	Nº KMNO4
PROMEDIO	1,788
DESVIACION	0,092
%COEFICIENTE DE VARIACION	5,119
VALOR MAXIMO	1,810
VALOR MÍNIMO	1,500

Los datos mostrados a continuación son el resultado de 40 ensayos que se realizaron para cada uno de los métodos de KAPPA TAPPI y N° KMNO₄

Estos ensayos fueron ejecutados en muestra de pulpa café de un digestor escogido aleatoriamente, en el cual se puede observar que el método que mejor representa la desviación estándar de las muestras, es el método KAPPA TAPPI, arrojando valores bajos que confirman la confiabilidad de los datos.

Ver (Anexo D y E)

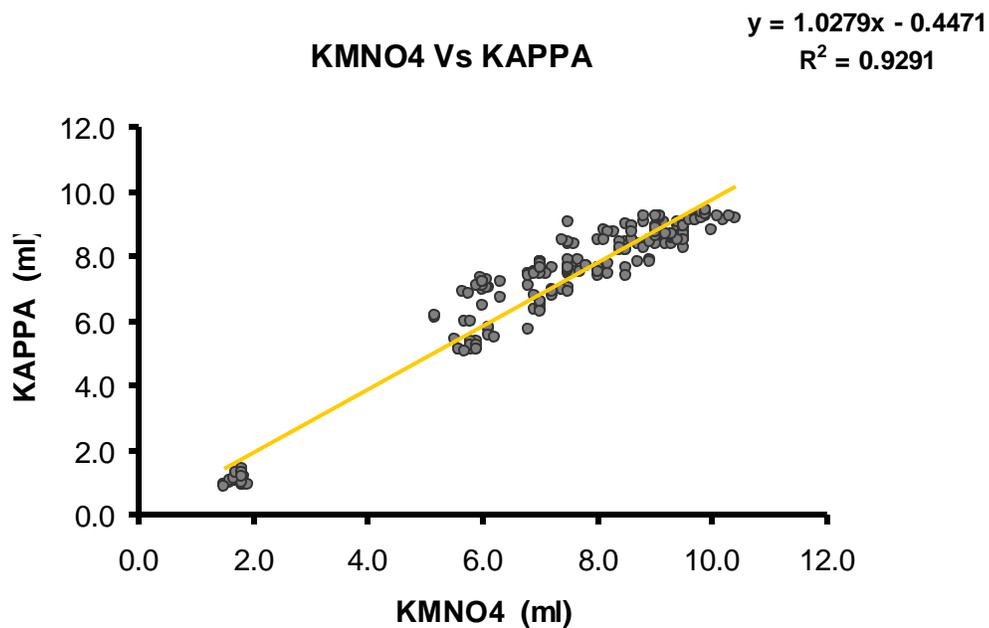
Tabla 5. Pulpa café de digestor con el N° KMNO₄

PARAMETRO	N° KMNO ₄
PROMEDIO	8,983
DESVIACION	0,099
%COEFICIENTE DE VARIACION	1,098
VALOR MAXIMO	9,200
VALOR MÍNIMO	8,83

Tabla 6. Pulpa café de digestor N° KAPPA

PARAMETRO	N° KAPPA
PROMEDIO	9,526
DESVIACION	0,169
%COEFICIENTE DE VARIACION	1,778
VALOR MAXIMO	9,900
VALOR MÍNIMO	9,400

COMPARACION DE LOS METODOS KAPPA TAPPI Vs N° KMNO₄



Grafica 1. KAPPA TAPPI Vs N° KMNO₄

En la implementación del método KAPPA en PROPAL S.A es necesario compararlo con el Numero de Permanganato de PROPAL , para encontrar una relación existente entre los máximos y los mínimos , esta comparación se realizó en los digestores A, B, C, D, la lavadora 1 ,3 y lavadora de extracción con diferentes muestras ,y en diferentes días, esto sirve como parte para controlar el proceso con la lignina, ya que este método me esta determinando cuanta soda debo adicionar o disminuir en el proceso de cocción a la vez me indica la cantidad

de lignina que a través del proceso de cocción se logro retirar. Este grado se determina de manera indirecta sobre el contenido de lignina aun presente en la muestra y es así mismo un valor indirecto del valor remanente de lignina en las fibras analizadas y el requerimiento de productos químicos para el blanqueo, los dos objetivos nunca se combinan en el mismo ensayo, debido a la gran separación existente entre los procesos de cocción blanqueo. Al mismo tiempo. Entonces se puede afirmar que en el proceso de cocción el máximo a controlar es 10 y el mínimo 9.5 y en la lavadora de extracción el máximo 1 y el mínimo 0.5 Ver (Anexo F y G)

Tabla 7. Comparación del N° KAPPA Y N° KMNO₄

KAPPA	0.5	0.8	1	2.1	3.2	4.3	5.4	6.5	7.6	8.8	9.9
KMNO₄	1.5	1.8	2	3	4	5	6	7	8	9	10

10.1 PERFIL CON N° KMNO₄ Y N° KAPPA

Se llama perfil al seguimiento que se realiza con un método establecido para determinar el contenido de lignina en el proceso de pulpeo. .En este caso se realizó una comparación entre el método Numero KAPPA TAPPI con el Numero Permanganato de PROPAL S.A. . A los digestores A, B, C, D y a la lavadora 1y 3 , en el cual se realizaron 250 ensayos para cada uno de los métodos , esto se hace con el fin de encontrar la variabilidad del proceso , como se puede observar

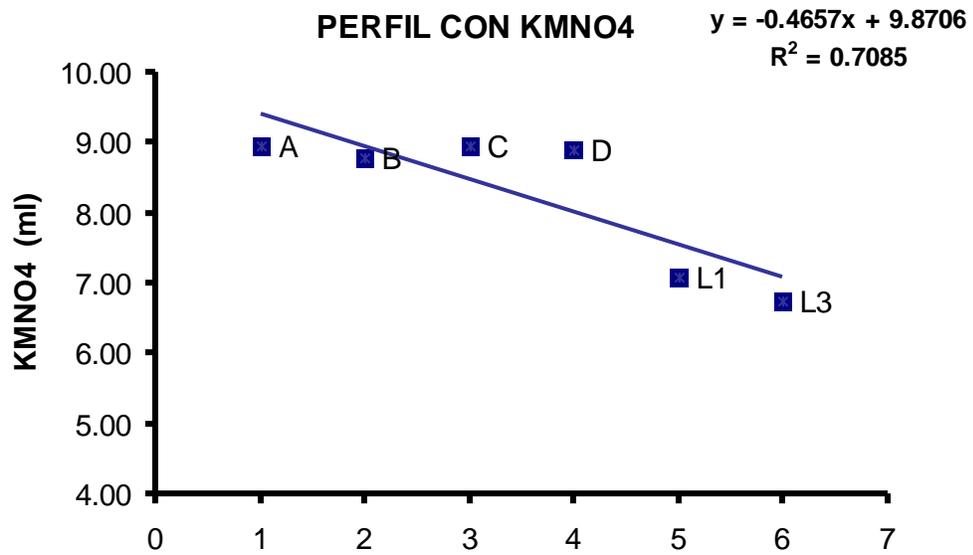
en la grafica del perfil con Permanganato y con KAPPA TAPPI . El proceso de cocción a la lavadora 1 hay un deslignificación significativa, esto se puede explicar ya que la lignina al estar en la etapa de cocción con el material lignocelulósico, Físicamente. en un digestor continuo se están adicionando los líquidos de cocción. Para revolver la mezcla y para drenar la celulosa. El rango de temperatura de cocción varía entre 130°C y 170°C , siendo más alta en la parte superior del digestor (etapa inicial).

Al final de la cocción, además de la celulosa, se genera un residuo denominado Licor Negro, que está compuesto por el Licor Blanco mezclado con la lignina y otras sustancias. Al llegar a la parte inferior del digestor, la celulosa es sometida a un lavado a altas temperaturas, donde flujos de agua a contracorriente le van eliminando el Licor Negro. Luego, tanque de soplado, cuya función es reducir bruscamente la presión, con el objeto de liberar las fibras que aún permanecen compactas. El proceso de soplado se realiza a menores temperatura, con el fin de bajar su temperatura al rango $75-80^{\circ}\text{C}$. se podría afirmar que en esta parte del proceso donde la lignina esta interactuando no solo con los cambios de temperatura y presión sino que también con lignatos de sodio que ayudan a delignificar la pulpa , ya que el hidróxido fenólico es el único grupo ácido que ha sido claramente demostrado, y la solubilidad máxima de la lignina alcalina exige la presencia de aproximadamente 4 moles de hidróxido de sodio por unidad de lignina. Esto se atribuye de diversas maneras a reacciones con otros grupos

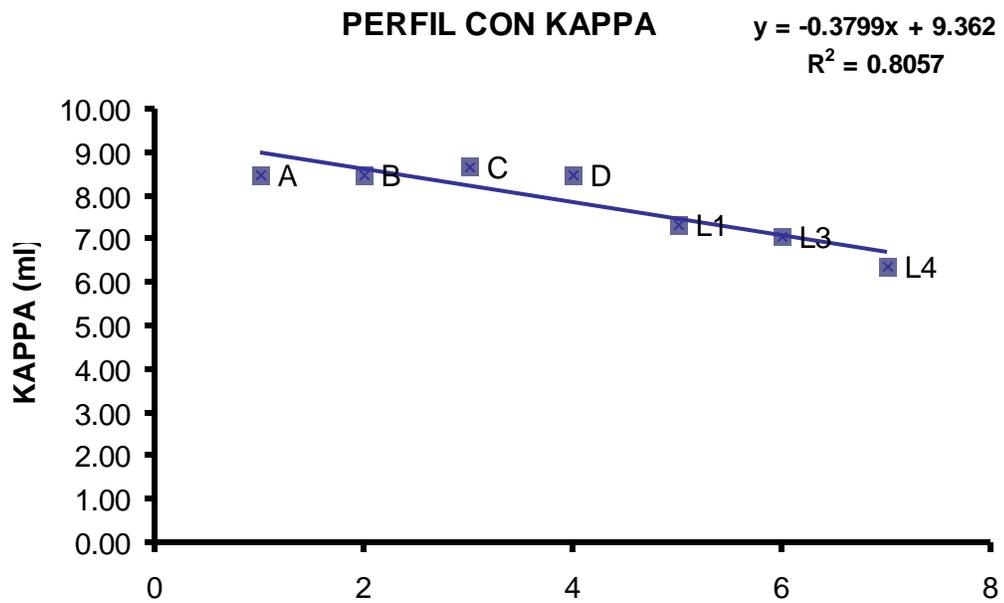
hidroxilos que sólo tienen propiedades ligeramente ácidas, o a la hidrólisis del grupo fenolato en alcalinidades bajas. Esta es la explicación más sencilla. Sea como fuere, cuando el pH disminuye apreciablemente por debajo de 11,5 o cuando existen menos de 4 equivalentes de hidróxido de sodio por unidad de lignina, esas soluciones presentan viscosidades crecientes y su solubilidad es más sensible a la presencia de otras sales. Con sólo un equivalente de hidróxido de sodio, la lignina alcalina es soluble en agua caliente, pero no en agua fría ni en soluciones calientes de sales de sodio. Y por tal razón es más fácil la delignificación de la pulpa, por lo tanto en los dos métodos realizados se observa que hay había una delignificación significativa en la parte del proceso.. A continuación se muestran las graficas. Ver Anexo (Fy G)

DIGESTOR A: A
DIGESTOR B: B
DIGESTOR C: C
DIGESTOR D : D
LAVADORA 1: L1
LAVADORA 3: L3
LAVADORA 4: L4

Gráfica 2. Perfil con N° $KMNO_4$



Grafica 3. Perfil con N° KAPPA

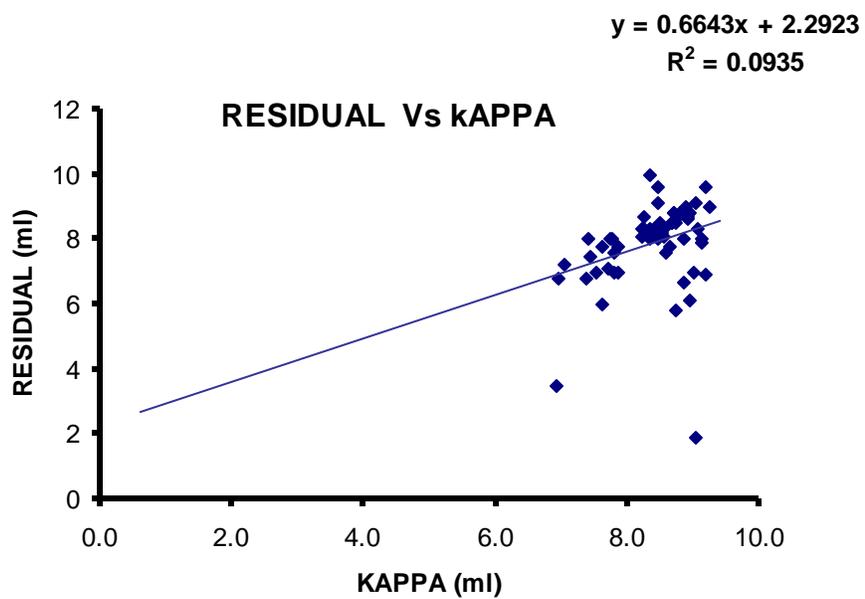


10.2 LICOR RESIDUAL CON N° KMNO₄ Y N° KAPPA

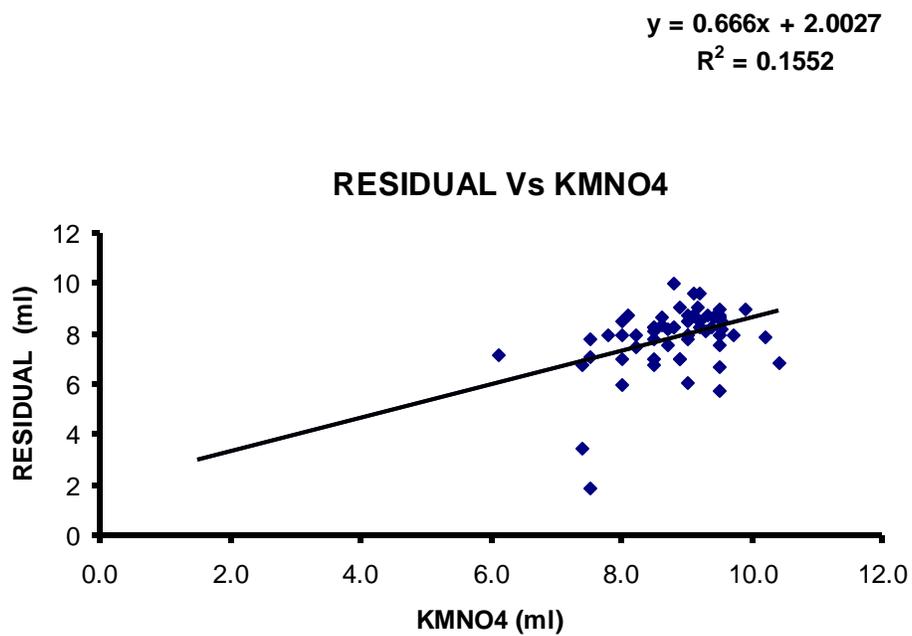
El análisis residual de soda se realiza en proceso de cocción a los DIGESTORES A, B, C, D con el fin de determinar la concentración de soda en el proceso de pulpeo, en este caso se realiza una comparación entre los métodos KAPPA TAPPI y PERMANGANATO , en donde se realizaron 100 ensayos a cada método , la soda residual se le hace al licor negro .Este es un residuo generado en el proceso de cocción química, que sale del digestor con una concentración del 15 al 20 % de sólidos, es procesado en un Sistema de Recuperación para obtención de productos químicos y energía. En primer lugar se concentra mediante la evaporación de agua y se extraen algunos componentes con los que se obtienen (después de ser tratados y condensados Luego pasa a una etapa en que su concentración es del 75%. Su parte orgánica (lignina y hemicelulosas) es quemada en calderas produciendo energía por combustión y generando el vapor necesario para la producción de energía eléctrica de la planta. La parte inorgánica (sales minerales) que se obtienen luego del proceso mencionado son utilizadas en una etapa denominada de "caustificación" donde con cal viva y el agregado de químicos se vuelve a generar Licor Blanco,

Como se puede observar en grafica el residual frente a los métodos de KAPPA TAPPI Y PERMANGANATO la relación existente es que cuando presenta mayor concentración de soda la pulpa va estar mayor deslignificada esto se explica por que la lignina presenta grupos hidroxilicos que al estar en contacto con el licor me va ayudar a oxidar la pulpa., además en este análisis se ve afectado por El pH lo se debe de mantener en valores superiores a 9 para evitar degradación de carbohidratos. y también por la temperatura usualmente empleado abarca entre 30 y 50 °C.. las siguientes son las graficas representadas por los dos métodos.Ver (Anexo H)

Gráfica 4. Residual N° KAPPA



Grafica 5. Residual N° KMNO₄



11. RECOMENDACIONES

La solución de permanganato de potasio no debe permanecer en las buretas más tiempo del necesario, puesto que, puede tener lugar la descomposición a MnO_2 . Esto es ayudado por la acción de la luz. La catálisis fotoquímica de la descomposición es observada por que el dióxido de manganeso forma una mancha parda, la cual nos muestra que ha sido alterada la concentración del reactivo.

La solución debe protegerse de la acción de la luz y del oxígeno del aire, por eso se debe guardar la solución desde el momento en que se prepara, en un botellón plástico de color oscuro y guardado en un sitio protegido de la luz.

Asegurese siempre de agregar las cantidades de solución indicadas y no menos; ya que las buretas pueden contener burbujas de aire. Al titular, el líquido debe tomar una coloración ligeramente violeta y no muy intensa lo cual haría aparecer el Número permanganato como un valor erróneo. Al realizar la titulación esta debe ser lo más rápido posible para evitar la precipitación de la pulpa, que conlleva a datos errados.

En disolución neutra el permanganato se descompone lentamente: $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\rightarrow 4\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2$ Las trazas de sustancias reductoras presentes en el agua desmineralizada utilizada en la preparación de la disolución reducen el ión permanganato a Bióxido de manganeso que cataliza la descomposición.

Las soluciones de sal de moho o sulfato ferroso amoniacal no son muy Inés estables debido a la tendencia del ferroso a reaccionar con el oxígeno atmosférico: La velocidad de esta reacción disminuye en soluciones 0.5 a 1.0 N de ácido sulfúrico.

12. CONCLUSIONES

El número de Kappa se realizó siguiendo la norma Tappi T-236 utilizando celulosa húmeda en su medición. Con este método se determina el consumo de KMnO_4 en una solución de ácido sulfúrico. Primero se adiciona un exceso de una solución de KMnO_4 a la suspensión de celulosa Tappi T-236 utilizando celulosa húmeda en su medición.

El tiempo de reacción N° KAPPA debe ser 10 minutos (+ò-) 10 segundos, ya como la reacción depende el tiempo y la agitación, no se debe exceder, ya que causar un error en la determinación del número kappa.

Si el permanganato se adiciona rápidamente se puede formar dióxido de manganeso, dando lugar a una disolución de color café. Esto no es un problema mientras haya suficiente oxalato para reducir el dióxido de manganeso a magnesio, simplemente hay que esperar a que desaparezca este color, para asegurarnos que la solución este libre de dióxido de manganeso en el punto final de la valoración.

La decoloración del permanganato es lenta al principio de la valoración, por lo que es necesario esperar la decoloración tras la adición de las primeras porciones del ion manganato. Posteriormente la decoloración es más rápida debido a la acción catalítica de los iones de (Mn^{++}) que se originan en la reacción entre el permanganato y oxalato.

En la estandarización del permanganato la temperatura en las proximidades del punto final no debe descender de 60 grados centígrados si la valoración ha requerido mucho tiempo considerable es conveniente volver a calentar la disolución antes de llegar al punto final. En las titulaciones deben de tomarse con precaución contra la pérdida de yodo por evaporación y también contra ganancia de yodo por oxidación atmosférica las soluciones de tiosulfato se descomponen por reposo prolongado originando un error en el valor determinado.

El permanganato de la disolución preparada por este procedimiento está sometido a un lento proceso de reducción por trazas de sustancias reductoras

Presentes en el agua y descomposición catalizada por el dióxido de manganeso por ello es imprescindible determinar nuevamente la normalidad de la solución antes de su utilización si transcurre mucho tiempo desde la fecha de su preparación.

Las titulaciones con tiosulfato de pueden se pueden efectuar en acido siempre y cuando las soluciones se mantengan bien agitadas durante la adición del tiosulfato la formación del complejo yodo almidón depende la temperatura a 50°C ,el color tiene una intensidad 10 veces menor que a 25 °C .

Si requiere máxima sensibilidad, se le recomienda enfriar en agua hielo.la solución de ioduro de potasio en exceso, actúa reduciendo únicamente el exceso de permanganato de potasio produciendo (I₂)

13. BIBLIOGRAFIA

- # SKOOG , Douglas y WEST, Donad Química Analítica. Mc Graw Hill.Cuarta Edición .1990

- # FRITZ, James and SCHENK, Gerge H. Quantitative Analítica Chemistry . Allyn and Bacon inc. Third Edition .1974

- # FLASKA , H.A , Química Analítica Cuantitativa. Mc Graw Hill

- # AREVALO.R.L. Longitud Promedio de Fibra Pulpa Kraft células y papel de Colombia

- # .A SMOOK . Manual Para Técnicos de Pulpa y Papel

- # Rubén Sanjuán Dueñas, Procesos de Fabricación de pulpas CENPAPEL.

- # PULPA Y MADERA (Online).(citado 2 enero 2007). Disponible en Internet
:<http://www.pucp.edu.pe/congreso/cibim8/pdf/15/15-79.pdf>

ANEXO A

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	PERMANGANATO TAPPI	PERMANGANATO PROPAL	KAPPA TAPPI	KAPPA PROPAL
1	12.42	8.67	8.36	12.63
2	11.63	8.67	8.35	12.21
3	11.43	8.67	8.35	12.14
4	11.43	8.50	8.35	12.13
5	11.43	8.50	8.32	12.11
6	11.43	8.50	8.32	12.01
7	11.43	8.50	8.31	11.99
8	11.43	8.30	8.30	11.97
9	11.43	8.30	8.29	11.97
10	11.33	8.30	8.28	11.96
11	11.33	8.17	8.28	11.91
12	11.33	8.17	8.26	11.89
13	11.33	8.10	8.23	11.86
14	11.33	8.00	8.23	11.84
15	11.33	8.00	8.23	11.84
16	11.33	8.00	8.22	11.78
17	11.33	7.96	8.22	11.77
18	11.33	7.96	8.22	11.77
19	11.33	7.86	8.21	11.76
20	11.13	7.86	8.21	11.75
21	11.13	7.86	8.21	11.75
22	11.13	7.86	8.21	11.75
23	11.13	7.80	8.21	11.75
24	11.13	7.80	8.21	11.74
25	11.13	7.70	8.19	11.73
26	11.13	7.70	8.18	11.72
27	11.13	7.70	8.17	11.71
28	11.13	7.70	8.17	11.67
29	11.03	7.70	8.14	11.64

A continuación del Anexo A

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	PERMANGANATO TAPPI	PERMANGANATO PROPAL	KAPPA TAPPI	KAPPA PROPAL
30	11.03	7.60	8.12	11.62
31	11.03	7.60	8.10	11.59
32	11.03	7.50	8.07	11.58
33	11.03	7.40	8.05	11.51
34	11.03	7.40	8.05	11.43
35	11.03	7.30	8.04	11.23
36	11.03	7.26	8.02	11.22
37	11.03	7.26	8.00	10.96
38	11.03	7.20	8.00	10.89
39	11.03	7.20	8.00	10.87
40	10.94	8.47	8.00	10.69
promedio	11.25	7.93	8.19	11.71
desviación estándar	0.25	0.44	0.11	0.38
%coeficiente de variación	2.26	5.5	1.35	3.28
valor máximo	12.42	8.67	8.36	12.63
valor mínimo	10.94	8.47	8	10.69

Anexo B

VALIDACION DE LA TECNICA CON PULPA SEMIBLANCA								
DATOS	GRAMOS	BLANCO	VOL	KMNO4	TIOSULFATO	F	FACTOR	KAPPA
1	2.49	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
2	2.49	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
3	2.48	25.00	21.50	0.10	0.10	3.50	0.90	1.27
4	2.47	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.09
5	2.49	25.00	23.10	0.10	0.10	1.90	0.90	0.68
6	2.50	25.00	23.10	0.10	0.10	1.90	0.90	0.68
7	2.51	25.00	23.00	0.10	0.10	2.00	0.90	0.72
8	2.49	24.90	23.10	0.10	0.10	1.80	0.90	0.65
9	2.50	24.90	23.00	0.10	0.10	1.90	0.90	0.68
10	2.48	24.90	23.00	0.10	0.10	1.90	0.90	0.69
11	2.50	24.90	22.80	0.10	0.10	2.10	0.90	0.76
12	2.50	24.90	22.90	0.10	0.10	2.00	0.90	0.72
13	2.50	24.90	22.95	0.10	0.10	1.95	0.90	0.70
14	2.50	24.90	22.90	0.10	0.10	2.00	0.90	0.72
15	2.50	24.90	22.80	0.10	0.10	2.10	0.90	0.75
16	2.50	24.90	22.00	0.10	0.10	2.90	0.90	1.04
17	2.50	24.90	21.00	0.10	0.10	3.90	0.90	1.41
18	2.50	24.90	22.00	0.10	0.10	2.90	0.90	1.04
19	2.50	24.90	21.00	0.10	0.10	3.90	0.90	1.40
20	2.50	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
21	2.51	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
22	2.51	25.00	21.80	0.10	0.10	3.20	0.90	1.15
23	2.51	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
24	2.51	25.00	21.00	0.10	0.10	4.00	0.90	1.44
25	2.51	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
26	2.49	25.00	21.00	0.10	0.10	4.00	0.90	1.45
27	2.49	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
28	2.48	25.00	21.00	0.10	0.10	4.00	0.90	1.45
29	2.47	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.09

A continuación del Anexo B

VALIDACION DE LA TECNICA CON PULPA SEMIBLANCA								
DATOS	GRAMOS	BLANCO	VOL	KMNO4	TIOSULFATO	F	FACTOR	KAPPA
30	2.49	25.00	21.80	0.10	0.10	3.20	0.90	1.16
31	2.50	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
32	2.51	25.00	22.20	0.10	0.10	2.80	0.90	1.00
33	2.49	25.00	22.10	0.10	0.10	2.90	0.90	1.05
34	2.50	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.08
35	2.48	25.00	22.00	0.10	0.10	3.00	0.90	1.09
36	2.51	24.80	22.00	0.10	0.10	2.80	0.90	1.00
37	2.51	24.80	22.00	0.10	0.10	2.80	0.90	1.00
38	2.49	24.80	22.00	0.10	0.10	2.80	0.90	1.01
39	2.49	24.80	22.00	0.10	0.10	2.80	0.90	1.01
40	2.50	24.80	22.00	0.10	0.10	2.80	0.90	1.01
PROMEDIO			1.016					
DESVIACION			0.232					
%COEFICIENTE DE VARIACION			22.825					
VALOR MAXIMO			0.750					
VALOR MÍNIMO			0.680					

Anexo C

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	KMNO4	LEC.A	LEC.B	N°KMNO4
1	1.80	25.00	25.00	1.80
2	1.81	25.00	25.00	1.81
3	1.80	25.00	25.00	1.80
4	1.90	25.00	25.10	1.80
5	1.91	25.00	25.10	1.81
6	1.92	25.00	25.10	1.82
7	1.60	25.00	24.80	1.80
8	1.61	25.00	24.80	1.81
9	1.50	25.00	24.70	1.80
10	1.50	25.00	24.70	1.80
11	1.80	25.10	25.00	1.79
12	1.80	25.20	25.00	1.79
13	1.50	25.30	25.00	1.48
14	1.70	25.00	24.90	1.80
15	1.60	24.90	24.80	1.81
16	1.61	24.90	24.80	1.82
17	1.50	24.90	24.80	1.71
18	1.63	24.90	24.80	1.84
19	1.60	24.90	24.80	1.81
20	1.60	24.90	24.80	1.81
21	1.80	24.90	24.80	2.01
22	1.60	24.90	24.80	1.81
23	1.60	24.90	24.80	1.81
24	1.61	24.90	24.80	1.82
25	1.50	25.00	24.70	1.80
26	1.50	25.00	24.70	1.80
27	1.51	25.00	24.70	1.81
28	1.49	25.00	24.70	1.79
29	1.48	25.00	24.70	1.78
30	1.50	25.00	24.70	1.80

A continuación del Anexo C

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	KMNO4	LEC.A	LEC.B	N°KMNO4
31	1.50	25.00	24.70	1.80
32	1.50	25.00	24.70	1.80
33	1.50	25.00	24.70	1.80
34	1.52	25.00	24.70	1.82
35	1.52	25.00	24.70	1.82
36	1.52	25.00	24.70	1.82
37	1.81	25.00	25.00	1.81
38	1.80	25.00	25.00	1.80
39	1.80	25.00	25.00	1.80
40	1.50	25.00	25.00	1.50
PROMEDIO			1.792	
DESVIACION			0.079	
%COEFICIENTE DE VARIACION			4.428	
VALOR MAXIMO			1.810	
VALOR MÍNIMO			1.500	

Anexo D

VALIDACION DE LA TECNICA CON PULPA CAFE									
DATOS	GRAMOS	BLANCO	VOL	KMNO4	TIOSULFATO	F	FACTOR	KAPPA	
1	2.50	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.92
2	2.50	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.92
3	2.50	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.96
4	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
5	2.49	25.00	1.40	0.10		0.10	23.60	0.94	8.92
6	2.40	25.00	1.50	0.10		0.10	23.50	0.94	9.21
7	2.49	25.00	1.40	0.10		0.10	23.60	0.94	8.92
8	2.40	25.00	1.60	0.10		0.10	23.40	0.94	9.17
9	2.49	25.00	1.50	0.10		0.10	23.50	0.94	8.88
10	2.40	25.00	1.70	0.10		0.10	23.30	0.94	9.13
11	2.50	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.92
12	2.49	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.96
13	2.40	25.00	1.40	0.10		0.10	23.60	0.94	9.25
14	2.40	25.00	1.40	0.10		0.10	23.60	0.94	9.25
15	2.40	25.00	1.60	0.10		0.10	23.40	0.94	9.17
16	2.49	25.00	1.50	0.10		0.10	23.50	0.94	8.88
17	2.49	25.00	1.50	0.10		0.10	23.50	0.94	8.88
18	2.47	25.00	1.60	0.10		0.10	23.40	0.94	8.91
19	2.47	25.00	1.60	0.10		0.10	23.40	0.94	8.91
20	2.47	25.00	1.70	0.10		0.10	23.30	0.94	8.87
21	2.48	25.00	1.70	0.10		0.10	23.30	0.94	8.83
22	2.48	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.99
23	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
24	2.50	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.96
25	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
26	2.48	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.03
27	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
28	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
29	2.50	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.96
30	2.50	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.92

A continuación del Anexo D

VALIDACION DE LA TECNICA CON PULPA CAFE									
DATOS	GRAMOS	BLANCO	VOL	KMNO4	TIOSULFATO	F	FACTOR	KAPPA	
31	2.49	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.96
32	2.49	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.00
33	2.48	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.03
34	2.49	25.00	1.30	0.10		0.10	23.70	0.94	8.96
35	2.48	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	9.03
36	2.50	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.96
37	2.51	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.92
38	2.51	25.00	1.20	0.10		0.10	23.80	0.94	8.92
39	2.48	25.00	1.10	0.10		0.10	23.90	0.94	9.07
40	2.51	25.00	1.10	0.10		0.10	23.90	0.94	8.96
PROMEDIO						8.988			
DESVIACION						0.103			
%COEFICIENTE DE VARIACION						1.150			
VALORMAXIMO						9.200			
VALORMÍNIMO						8.83			

Anexo E

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	KMNO4	LEC.A	LEC.B	Nº KMNO4
1	9.7	25	25.1	9.60
2	9.6	25	25.1	9.50
3	9.5	25	25.1	9.40
4	9.6	25	25.1	9.50
5	9.5	25	25.1	9.40
6	9.6	25	25.1	9.50
7	9.5	25	25.1	9.40
8	9.6	25	25.1	9.50
9	9.5	25	25.1	9.40
10	9.5	25	25.1	9.40
11	9.4	25	24.8	9.60
12	9.3	25	24.8	9.50
13	9.7	25	24.8	9.90
14	9.6	25	24.8	9.80
15	9	25	24.8	9.20
16	9.4	25	24.8	9.60
17	9.1	25	24.8	9.30
18	9.2	25	24.8	9.40
19	9.4	25	24.8	9.60
20	9.2	25	24.8	9.40
21	9.3	24.9	24.8	9.54
22	9.2	24.9	24.8	9.44
23	9.2	24.9	24.8	9.44
24	9.2	24.9	24.8	9.44
25	9.2	24.9	24.8	9.44
26	9.3	24.9	24.8	9.54
27	9.2	24.9	24.8	9.44
28	9.7	24.9	24.8	9.94
29	9.5	24.9	24.8	9.74
30	9.5	24.9	25.1	9.44

A continuación del Anexo E

VALIDACION DE LA TECNICA				
DATOS	KMNO4	LEC.A	LEC.B	NºKMNO4
31	9.5	24.9	25.1	9.44
32	9.6	24.9	25.1	9.54
33	9.5	24.9	25.1	9.44
34	9.6	24.9	25.1	9.54
35	9.4	24.9	25.1	9.34
36	9.5	24.7	24.8	9.82
37	9.2	24.7	24.8	9.51
38	9.2	24.7	24.8	9.51
39	9.2	24.7	24.8	9.51
40	9.4	24.7	24.8	9.72
PROMEDIO			9.516	
DESVIACION			0.155	
%COEFICIENTE DE VARIACION			1.633	
VALORMAXIMO			9.900	
VALORMÍNIMO			9.400	

Anexo F

DIGESTOR A: A

DIGESTOR B: B

DIGESTOR C: C

DIGESTOR D : D

LAVADORA 1: L1

LAVADORA 3: L3

LAVADORA 4: L4

PERFIL CON EL NUMERO KAPPA

Nº DATOS	PERFIL	GRAMOS	BLANCO	VOL	KMNO4	TIOSULFATO	F	FACTOR	KAPPA
1	A	2.50	24.90	2.10	0.10	0.10	22.80	0.94	8.57
2	B	2.90	24.90	1.40	0.10	0.10	23.50	0.94	7.62
3	D	2.81	24.90	1.40	0.10	0.10	23.50	0.94	7.87

4	A	2.68	24.90	0.80	0.10	0.10	24.10	0.94	8.47
5	C	2.89	24.90	1.00	0.10	0.10	23.90	0.94	7.79
6	A	2.65	24.90	1.40	0.10	0.10	23.50	0.94	8.34
7	B	2.90	24.90	2.10	0.10	0.10	22.80	0.94	7.38
8	C	2.80	24.90	1.70	0.10	0.10	23.20	0.94	7.79
9	A	3.07	24.90	1.30	0.10	0.10	22.69	0.94	6.94
10	B	2.83	24.90	0.80	0.10	0.10	23.17	0.94	7.70
11	C	2.80	24.90	1.30	0.10	0.10	22.69	0.94	7.61
12	A	2.91	24.90	2.00	0.10	0.10	22.90	0.94	7.39
13	B	2.87	24.90	1.90	0.10	0.10	23.00	0.94	7.53
14	B	2.50	24.90	1.20	0.10	0.10	23.70	0.94	8.92
15	D	2.49	24.90	1.35	0.10	0.10	23.55	0.94	8.90
16	L3	2.49	24.90	7.00	0.10	0.10	17.90	0.93	6.68
17	L4	2.50	24.90	9.50	0.10	0.10	15.40	0.92	5.69
18	A	2.51	24.90	0.80	0.10	0.10	24.10	0.94	9.04
19	B	2.50	24.90	1.50	0.10	0.10	23.40	0.94	8.80
20	C	2.49	24.90	0.90	0.10	0.10	24.00	0.94	9.08
21	D	2.48	24.90	0.90	0.10	0.10	24.00	0.94	9.11
22	B	2.50	24.90	0.50	0.10	0.10	24.40	0.94	9.20
23	C	2.50	24.90	0.70	0.10	0.10	24.20	0.94	9.12
24	D	2.50	24.90	1.40	0.10	0.10	23.50	0.94	8.84
25	L3	2.50	24.90	0.90	0.10	0.10	24.00	0.94	9.04
26	B	2.49	24.90	0.50	0.10	0.10	24.40	0.94	9.23
27	C	2.48	24.90	1.30	0.10	0.10	23.60	0.94	8.95
28	D	2.49	24.90	1.80	0.10	0.10	23.10	0.94	8.72
29	A	2.49	24.90	3.00	0.10	0.10	21.90	0.94	8.24
30	C	2.49	24.90	0.60	0.10	0.10	24.30	0.94	9.19
31	D	2.50	24.90	1.00	0.10	0.10	23.90	0.94	9.00
32	L1	2.48	25.00	6.00	0.10	0.10	18.62	0.93	6.99
33	L3	2.49	25.00	7.70	0.10	0.10	16.95	0.93	6.32
34	L4	2.50	25.00	7.50	0.10	0.10	17.15	0.93	6.37
35	A	2.50	23.70	1.00	0.10	0.10	22.25	0.94	8.35
36	B	2.50	23.70	1.00	0.10	0.10	22.25	0.94	8.35
37	C	2.50	23.70	2.50	0.10	0.10	20.78	0.94	7.77
38	D	2.50	23.70	3.40	0.10	0.10	19.89	0.93	7.43
39	L1	2.50	23.70	4.70	0.10	0.10	18.62	0.93	6.93
40	L3	2.50	23.70	6.00	0.10	0.10	17.35	0.93	6.44
41	L4	2.50	23.70	9.00	0.10	0.10	14.41	0.92	5.32
42	L4	2.50	23.70	9.30	0.10	0.10	14.11	0.92	5.20
43	A	2.50	24.00	1.00	0.10	0.10	22.54	0.94	8.46
44	C	2.50	24.00	0.50	0.10	0.10	23.03	0.94	8.66
45	D	2.50	24.00	1.00	0.10	0.10	22.54	0.94	8.46
46	L1	2.50	24.00	3.50	0.10	0.10	20.09	0.93	7.50

47	L3	2.50	24.00	6.70	0.10	0.10	16.95	0.93	6.29
48	L3	2.50	24.00	5.50	0.10	0.10	18.13	0.93	6.74
49	L4	2.50	24.00	9.40	0.10	0.10	14.31	0.92	5.28
50	L4	2.48	24.00	9.30	0.10	0.10	14.41	0.92	5.36
51	E	2.47	24.00	22.00	0.10	0.10	1.96	0.90	0.71
52	E	2.48	24.00	22.00	0.10	0.10	1.96	0.90	0.71
53	R3	2.47	24.00	9.60	0.10	0.10	14.11	0.92	5.27
54	R3	2.48	24.00	9.20	0.10	0.10	14.50	0.92	5.40
55	A	2.47	24.25	1.80	0.10	0.10	22.00	0.94	8.35
56	A	2.47	24.25	1.80	0.10	0.10	22.00	0.94	8.35
57	B	2.47	24.25	1.30	0.10	0.10	22.49	0.94	8.55
58	B	2.47	24.25	1.30	0.10	0.10	22.49	0.94	8.55
59	D	2.47	24.25	1.30	0.10	0.10	22.49	0.94	8.55
60	D	2.47	24.25	1.30	0.10	0.10	22.49	0.94	8.55
61	L1	2.47	24.25	3.00	0.10	0.10	20.83	0.94	7.89
62	L1	2.47	24.25	3.70	0.10	0.10	20.14	0.93	7.61
63	L3	2.47	24.25	4.20	0.10	0.10	19.65	0.93	7.42
64	L3	2.47	24.25	4.00	0.10	0.10	19.85	0.93	7.50
65	L3	2.47	24.25	4.20	0.10	0.10	19.65	0.93	7.42
66	L3	2.47	24.25	4.30	0.10	0.10	19.55	0.93	7.38
67	L4	2.47	24.25	5.20	0.10	0.10	18.67	0.93	7.04
68	L4	2.47	24.25	5.40	0.10	0.10	18.47	0.93	6.96
69	E	2.47	24.25	22.30	0.10	0.10	1.91	0.90	0.69
70	E	2.47	24.25	22.00	0.10	0.10	2.21	0.90	0.80
71	A	2.47	23.90	0.80	0.10	0.10	22.82	0.94	8.68
72	A	2.47	23.90	0.90	0.10	0.10	22.72	0.94	8.64
73	B	2.47	23.90	1.50	0.10	0.10	22.13	0.94	8.40
74	B	2.47	23.90	1.50	0.10	0.10	22.13	0.94	8.40
75	D	2.47	23.90	1.20	0.10	0.10	22.43	0.94	8.52
76	D	2.47	23.90	1.30	0.10	0.10	22.33	0.94	8.48
77	L1	2.47	23.90	1.60	0.10	0.10	22.03	0.94	8.36
78	L1	2.47	23.90	1.60	0.10	0.10	22.03	0.94	8.36
79	L3	2.47	23.90	5.40	0.10	0.10	18.28	0.93	6.88
80	L3	2.47	23.90	5.60	0.10	0.10	18.08	0.93	6.81
81	L4	2.47	23.90	7.40	0.10	0.10	16.30	0.93	6.11
82	L4	2.47	23.90	7.30	0.10	0.10	16.40	0.93	6.15
83	E	2.47	23.90	21.90	0.10	0.10	1.98	0.90	0.72
84	E	2.47	23.90	21.30	0.10	0.10	2.57	0.90	0.93
85	A	2.47	25.00	1.30	0.10	0.10	23.70	0.94	9.03
86	A	2.47	25.00	1.30	0.10	0.10	23.70	0.94	9.03
87	B	2.47	25.00	0.80	0.10	0.10	24.20	0.94	9.23
88	B	2.47	25.00	0.80	0.10	0.10	24.20	0.94	9.23
89	C	2.47	25.00	0.80	0.10	0.10	24.20	0.94	9.23
90	C	2.47	25.00	0.80	0.10	0.10	24.20	0.94	9.23

91	D	2.47	25.00	2.00	0.10	0.10	23.00	0.94	8.75
92	D	2.47	25.00	2.00	0.10	0.10	23.00	0.94	8.75
93	L1	2.47	23.90	1.40	0.10	0.10	22.23	0.94	8.44
94	L1	2.47	23.90	1.30	0.10	0.10	22.33	0.94	8.48
95	L3	2.47	23.90	4.00	0.10	0.10	19.66	0.93	7.43
96	L3	2.47	23.90	3.80	0.10	0.10	19.86	0.93	7.50
97	L4	2.47	25.00	5.20	0.10	0.10	19.80	0.93	7.48
98	L4	2.47	25.00	6.20	0.10	0.10	18.80	0.93	7.09
99	A	2.47	23.80	2.20	0.10	0.10	21.77	0.94	8.26
100	A	2.47	23.80	1.80	0.10	0.10	22.18	0.94	8.42
101	B	2.47	23.80	1.60	0.10	0.10	22.38	0.94	8.50
102	B	2.47	23.80	1.60	0.10	0.10	22.38	0.94	8.50
103	C	2.47	23.80	1.60	0.10	0.10	22.38	0.94	8.50
104	C	2.47	23.80	1.60	0.10	0.10	22.38	0.94	8.50
105	D	2.47	23.80	1.10	0.10	0.10	22.88	0.94	8.70
106	D	2.47	23.80	1.20	0.10	0.10	22.78	0.94	8.66
107	L1	2.47	23.80	3.80	0.10	0.10	20.16	0.93	7.62
108	L1	2.47	23.80	4.30	0.10	0.10	19.66	0.93	7.42
109	L3	2.47	23.80	3.30	0.10	0.10	20.66	0.93	7.82
110	L3	2.47	23.80	3.30	0.10	0.10	20.66	0.93	7.82
111	L4	2.47	23.80	8.00	0.10	0.10	15.93	0.93	5.97
112	L4	2.47	23.80	8.00	0.10	0.10	15.93	0.93	5.97
113	E	2.47	24.50	22.80	0.10	0.10	1.69	0.90	0.61
114	E	2.47	24.50	22.70	0.10	0.10	1.79	0.90	0.65
115	E	2.47	24.50	22.70	0.10	0.10	1.79	0.90	0.65
116	E	2.47	24.50	22.50	0.10	0.10	1.99	0.90	0.72
117	E	2.47	24.50	22.70	0.10	0.10	1.79	0.90	0.65
118	E	2.47	24.50	22.60	0.10	0.10	1.89	0.90	0.69
119	L3	2.47	24.50	4.70	0.10	0.10	19.88	0.93	7.51
120	L3	2.47	24.50	4.50	0.10	0.10	20.08	0.93	7.59
121	L3	2.47	24.50	4.30	0.10	0.10	20.28	0.93	7.67
122	L3	2.47	24.50	4.70	0.10	0.10	19.88	0.93	7.51
123	L4	2.47	24.50	5.80	0.10	0.10	18.77	0.93	7.08
124	L4	2.47	24.50	6.00	0.10	0.10	18.57	0.93	7.00
125	L4	2.47	24.50	5.30	0.10	0.10	19.28	0.93	7.27
126	L4	2.47	24.50	5.10	0.10	0.10	19.48	0.93	7.35
127	R3	2.47	24.50	10.00	0.10	0.10	14.27	0.92	5.33
128	R3	2.47	24.50	10.50	0.10	0.10	13.78	0.92	5.14
129	R3	2.47	24.50	10.40	0.10	0.10	13.87	0.92	5.18
130	R3	2.47	24.50	10.60	0.10	0.10	13.68	0.92	5.10
131	R3	2.47	24.50	10.30	0.10	0.10	13.97	0.92	5.21
132	R3	2.47	24.50	10.30	0.10	0.10	13.97	0.92	5.21
133	R3	2.47	24.50	10.50	0.10	0.10	13.78	0.92	5.14
134	R3	2.47	24.50	10.50	0.10	0.10	13.78	0.92	5.14

135	A	2.47	24.30	0.70	0.10	0.10	23.41	0.94	8.91
136	A	2.47	24.30	0.70	0.10	0.10	23.41	0.94	8.91
137	C	2.47	24.30	0.60	0.10	0.10	23.51	0.94	8.95
138	C	2.47	24.30	0.60	0.10	0.10	23.51	0.94	8.95
139	D	2.47	24.30	1.10	0.10	0.10	23.01	0.94	8.76
140	D	2.47	24.30	1.00	0.10	0.10	23.11	0.94	8.79
141	L3	2.47	24.30	3.50	0.10	0.10	20.63	0.93	7.81
142	L3	2.47	24.30	3.70	0.10	0.10	20.44	0.93	7.73
143	L4	2.47	24.30	5.40	0.10	0.10	18.75	0.93	7.07
144	L4	2.47	24.30	5.30	0.10	0.10	18.85	0.93	7.11
145	E	2.47	24.30	21.80	0.10	0.10	2.48	0.90	0.90
146	E	2.47	24.30	22.00	0.10	0.10	2.28	0.90	0.83
147	A	2.47	24.00	3.20	0.10	0.10	20.76	0.94	7.86
148	A	2.47	24.00	3.80	0.10	0.10	20.16	0.93	7.62
149	B	2.47	24.00	2.30	0.10	0.10	21.65	0.94	8.21
150	B	2.47	24.00	2.30	0.10	0.10	21.65	0.94	8.21
151	C	2.47	24.00	2.30	0.10	0.10	21.65	0.94	8.21
152	C	2.47	24.00	2.20	0.10	0.10	21.75	0.94	8.25
153	L3	2.47	24.00	4.30	0.10	0.10	19.66	0.93	7.42
154	L3	2.47	24.00	4.30	0.10	0.10	19.66	0.93	7.42
155	L4	2.47	24.00	4.80	0.10	0.10	19.16	0.93	7.23
156	L4	2.47	24.00	4.80	0.10	0.10	19.16	0.93	7.23
157	E	2.47	24.00	22.00	0.10	0.10	2.00	0.90	0.73
158	E	2.47	24.00	21.30	0.10	0.10	2.69	0.90	0.98
159	A	2.47	24.50	1.00	0.10	0.10	22.84	0.94	8.69
160	A	2.47	24.50	0.90	0.10	0.10	22.94	0.94	8.73
161	C	2.47	24.50	3.50	0.10	0.10	20.41	0.93	7.72
162	C	2.47	24.50	3.50	0.10	0.10	20.41	0.93	7.72
163	D	2.47	24.50	1.00	0.10	0.10	22.84	0.94	8.69
164	D	2.47	24.50	1.00	0.10	0.10	22.84	0.94	8.69
165	L3	2.47	24.50	3.70	0.10	0.10	20.22	0.93	7.65
166	L3	2.47	24.50	3.70	0.10	0.10	20.22	0.93	7.65
167	L4	2.47	24.50	4.80	0.10	0.10	19.15	0.93	7.22
168	L4	2.47	24.50	4.80	0.10	0.10	19.15	0.93	7.22
169	E	2.47	24.50	22.50	0.10	0.10	1.94	0.90	0.71
170	E	2.47	24.50	22.70	0.10	0.10	1.75	0.90	0.64
171	A	2.47	24.60	2.00	0.10	0.10	22.69	0.94	8.63
172	C	2.47	24.60	1.70	0.10	0.10	22.99	0.94	8.75
173	D	2.47	24.60	1.40	0.10	0.10	23.29	0.94	8.87
174	L1	2.47	24.60	6.20	0.10	0.10	18.47	0.93	6.96
175	L3	2.47	24.60	7.10	0.10	0.10	17.57	0.93	6.61
176	L4	2.47	24.60	7.50	0.10	0.10	17.17	0.93	6.45
177	E	2.47	24.60	22.80	0.10	0.10	1.81	0.90	0.66
178	E	2.48	24.90	22.90	0.10	0.10	2.01	0.90	0.73

179	A	2.47	24.90	0.30	0.10	0.10	24.70	0.94	9.43
180	A	2.50	24.90	0.50	0.10	0.10	24.50	0.94	9.24
181	B	2.49	24.80	0.60	0.10	0.10	24.30	0.94	9.19
182	C	2.50	24.80	0.70	0.10	0.10	24.20	0.94	9.12
183	D	2.51	24.80	0.70	0.10	0.10	24.20	0.94	9.10
184	D	2.48	24.80	0.70	0.10	0.10	24.20	0.94	9.19
185	L1	2.47	24.80	6.60	0.10	0.10	18.27	0.93	6.88
186	L3	2.49	24.80	7.30	0.10	0.10	17.57	0.93	6.56
187	L4	2.49	24.80	9.30	0.10	0.10	15.56	0.92	5.79
188	E	2.49	24.80	23.00	0.10	0.10	1.81	0.90	0.65
189	E	2.49	24.80	22.90	0.10	0.10	1.91	0.90	0.69
190	R3	2.49	24.80	11.00	0.10	0.10	13.86	0.92	5.13
191	A	2.49	24.80	0.20	0.10	0.10	24.70	0.94	9.36
192	A	2.49	24.80	0.20	0.10	0.10	24.70	0.94	9.36
193	B	2.49	24.80	0.30	0.10	0.10	24.60	0.94	9.32
194	B	2.49	24.80	0.10	0.10	0.10	24.80	0.94	9.40
195	D	2.49	24.80	0.50	0.10	0.10	24.40	0.94	9.24
196	D	2.49	24.80	0.50	0.10	0.10	24.40	0.94	9.24
197	L1	2.49	24.80	6.50	0.10	0.10	18.37	0.93	6.87
198	L3	2.49	24.80	9.40	0.10	0.10	15.46	0.92	5.74
199	L3	2.49	24.80	9.70	0.10	0.10	15.16	0.92	5.63
200	L4	2.49	24.80	10.00	0.10	0.10	14.86	0.92	5.51
201	L4	2.49	24.80	10.10	0.10	0.10	14.76	0.92	5.47
202	E	2.49	24.80	22.80	0.10	0.10	2.01	0.90	0.72
203	E	2.49	24.80	22.80	0.10	0.10	2.01	0.90	0.72
204	R3	2.49	24.80	11.00	0.10	0.10	13.86	0.92	5.13
205.	R3	2.5	24.8	11.2	0.1	0.1	13.7	0.9	5.1

Anexo G

PERFIL CON EL KMNO4

DATOS	PERFIL	KMNO4	LEC.A	LEC.B
1	A	9.5	24.8	25.5
2	B	8.5	24.8	25.5
3	D	8.9	24.8	25.5
4	A	9.5	24.8	25.5
5	C	8.7	24.8	25.5
6	A	9.0	24.8	25.5
7	B	8.5	24.8	25.5
8	C	8.9	24.8	25.5
9	A	7.4	24.8	25.5

10	B	7.5	24.8	25.5
11	C	8.0	24.8	25.5
12	A	8.0	24.8	25.5
13	B	8.0	24.8	25.5
14	B	9.4	24.8	25.5
15	D	9.5	24.8	25.5
16	L3	6.3	24.8	25.5
17	L4	6.1	24.8	25.4
18	A	9.2	24.8	25.4
19	B	8.1	24.8	25.4
20	C	8.8	24.8	25.4
21	D	9.7	24.8	25.4
22	B	10.4	24.8	25.4
23	C	10.2	24.8	25.4
24	D	9.5	24.8	25.4
25	L3	7.5	24.8	25.4
26	B	9.9	24.8	25.4
27	C	9.0	24.8	25.4
28	D	9.5	24.8	25.4
29	A	9.5	24.8	25.4
30	C	9.1	24.8	25.4
31	D	8.5	24.8	25
32	L1	7.5	25	25
33	L3	6.9	25	25
34	L4	7	25	25
35	A	8.8	24.5	25
36	B	8.7	24.5	25
37	C	8.2	24.5	25
38	D	8.2	24.5	25
39	L1	7.4	24.5	24.7
40	L3	7	24.5	24.7
41	L4	5.8	24.5	24.7
42	L4	5.8	24.5	24.7
43	A	8.9	24.5	25
44	C	9.2	24.5	25
45	D	9.2	24.5	25.2
46	L1	8	24.5	25.2
47	L3	7	24.5	25.2
48	L3	7.2	24.5	25.2
49	L4	5.8	24.5	25.2
50	L4	5.9	24.5	25.2
51	E	1.7	24.5	25.2
52	E	1.7	24.5	25.2

53	R3	5.8	24.5	25.2
54	R3	5.5	24.5	25.2
55	A	9.2	24.5	25.2
56	A	9.3	24.5	25.2
57	B	9.4	24.5	25.2
58	B	9.5	24.5	25.2
59	D	9.3	24.5	25
60	D	9.4	24.5	25
61	L1	7.7	24.5	25
62	L1	7.6	24.5	25
63	L3	6.8	24.5	25
64	L3	6.9	24.5	25
65	L3	6.8	24.5	25
66	L3	6.8	24.5	25
67	L4	6.1	24.5	25
68	L4	6.0	24.5	25
69	E	1.8	24.5	25
70	E	1.8	24.5	25
71	A	9.5	24.7	25
72	A	9.3	24.7	25
73	B	8.5	24.7	25
74	B	8.4	24.7	25
75	D	9.5	24.7	25
76	D	9.4	24.7	25
77	L1	7.5	24.7	25
78	L1	7.6	24.7	25
79	L3	5.7	24.7	25
80	L3	5.8	24.7	25
81	L4	5.2	24.7	25
82	L4	5.2	24.7	25
83	E	1.7	24.7	25.5
84	E	1.8	24.7	25.5
85	A	9.4	25.0	25.5
86	A	9.5	25.0	25.5
87	B	9.1	25.0	25.5
88	B	9.1	25.0	25.5
89	C	9.0	25.0	25.5
90	C	8.8	25.0	25.5
91	D	8.3	25.0	25.5
92	D	8.2	25.0	25.5
93	L1	7.5	25.4	25.5
94	L1	7.4	25.4	25.5
95	L3	7.5	25.4	25.5
96	L3	7.5	25.4	25.5

97	L4	7.0	25.0	25.5
98	L4	6.8	25.0	25.5
99	A	8.8	25.5	25.4
100	A	8.9	25.5	25.4
101	B	8.6	25.5	25.4
102	B	8.6	25.5	25.4
103	C	8.0	25.5	25.4
104	C	8.1	25.5	25.4
105	D	9.0	25.5	25.4
106	D	9.1	25.5	25.4
107	L1	7.2	25.5	25.4
108	L1	7.1	25.5	25.4
109	L3	7.0	25.5	25.4
110	L3	7.0	25.5	25.4
111	L4	5.7	25.5	25.4
112	L4	5.8	25.5	25.4
113	E	1.8	24.9	25.0
114	E	1.8	24.9	25.0
115	E	1.8	24.9	25.0
116	E	1.8	24.9	25.0
117	E	1.8	24.9	25.0
118	E	1.8	24.9	25.0
119	L3	7.6	25.1	25.0
120	L3	7.5	25.1	25.0
121	L3	7.8	25.1	24.7
122	L3	7.7	25.1	24.7
123	L4	6.0	25.1	24.7
124	L4	6.1	25.1	24.7
125	L4	6.1	25.1	25.0
126	L4	6.0	25.1	25.0
127	R3	5.8	24.6	25.2
128	R3	5.8	24.6	25.2
129	R3	5.8	24.6	25.2
130	R3	5.8	24.6	25.2
131	R3	5.8	24.6	25.2
132	R3	5.9	24.6	25.2
133	R3	5.9	24.6	25.2
134	R3	5.9	24.6	25.2
135	A	9.5	24.8	25.2
136	A	8.6	24.8	25.2
137	C	9.5	24.8	25.2
138	C	8.6	24.8	25.2
139	D	8.6	24.8	25.2
140	D	10.0	24.8	25.2

141	L3	7.0	24.8	24.2
142	L3	7.0	24.8	24.2
143	L4	6.0	24.8	24.2
144	L4	5.9	24.8	24.2
145	E	1.9	24.8	24.2
146	E	1.8	24.8	24.2
147	A	7.5	24.7	26.0
148	A	7.5	24.7	26.0
149	B	8.5	24.7	26.0
150	B	8.4	24.7	26.0
151	C	8.5	24.7	26.0
152	C	8.4	24.7	26.0
153	L3	7.0	24.7	26.0
154	L3	6.9	24.7	26.0
155	L4	6.3	24.7	25.2
156	L4	6.0	24.7	25.2
157	E	1.5	24.7	25.2
158	E	1.6	24.7	25.2
159	A	9.1	24.3	25.2
160	A	9.0	24.3	25.2
161	C	7.8	24.3	25.2
162	C	7.8	24.3	25.2
163	D	9.3	24.3	24.9
164	D	9.2	24.3	24.9
165	L3	7.0	24.3	24.9
166	L3	7.0	24.3	24.9
167	L4	6.0	24.3	24.9
168	L4	6.0	24.3	24.9
169	E	1.6	24.3	24.9
170	E	1.5	24.3	24.9
171	A	9.0	25.1	24.9
172	C	9.0	25.1	24.9
173	D	9.0	25.1	24.9
174	L1	7.2	25.1	24.9
175	L3	7.0	25.1	24.9
176	L4	6.0	25.1	24.9
177	E	1.7	25.1	24.9
178	E	1.8	25	24.9
179	A	9.9	25	24.9
180	A	9.7	25	24.9
181	B	9.7	25	24.9
182	C	9.6	25	24.9
183	D	9.7	25	24.9
184	D	9.8	25	24.9

185	L1	7.2	25	24.9
186	L3	7	25	24.9
187	L4	6.1	25	24.9
188	E	1.7	25	24.9
189	E	1.8	25	24.9
190	R3	5.6	25	24.9
191	A	9.8	25	24.9
192	A	9.8	25	24.9
193	B	9.9	25	24.9
194	B	9.9	25	24.9
195	D	10.1	25	24.9
196	D	10.3	25	24.9
197	L1	7.5	25	24.9
198	L3	6.8	25	24.9
199	L3	6.9	25	24.9
200	L4	6.1	25	24.9
201	L4	6.2	25	24.9
202	E	1.8	25	24.9
203	E	1.8	25	24.9
204	R3	5.6	25	24.9
205	R3	5.7	25	24.9

Anexo H

RESIDUAL Vs KAPPA, KMNO4				
DATOS	PERFIL	RESIDUAL	KMNO4	KAPPA
1	A	7.6	9.5	8.92
2	B	7.8	8.5	8.92
3	D	7	8.9	8.96
4	A	8	9.5	9.00
5	C	7.6	8.7	8.92
6	A	8	9.0	9.21
7	B	6.8	8.5	8.92
8	C	7	8.9	9.17
9	A	6.8	7.4	8.88
10	B	7.1	7.5	9.13
11	C	6	8.0	8.92
12	A	8	8.0	8.96
13	B	7	8.0	9.25
14	B	8.7	9.4	9.25
15	D	9.0	9.5	9.17
16	L3	8.0	6.3	8.88
17	L4	7.0	6.1	8.88
18	A	9.1	9.2	8.91
19	B	8.8	8.1	8.91
20	C	8.3	8.8	8.87
21	D	8.0	9.7	8.83
22	B	6.9	10.4	8.99
23	C	7.9	10.2	9.00
24	D	6.7	9.5	8.96
25	L3	1.9	7.5	9.00
26	B	9.0	9.9	9.03
27	C	6.1	9.0	9.00
28	D	5.8	9.5	9.00
29	A	8.7	9.5	8.96
30	C	9.6	9.1	8.92
31	D	7.0	8.5	8.96
32	L1	7	7.5	9.00
33	L3	7	6.9	9.03
34	L4	6	7	8.96
35	A	10	8.8	9.03
36	B	8.2	8.7	8.96
37	C	8	8.2	8.92
38	D	7.5	8.2	8.92
39	L1	3.5	7.4	9.07

40	L3	8	7	8.96
41	L4	5	5.8	8.3
42	L4	7	5.8	7.8
43	A	9.1	8.9	7.4
44	C	8.5	9.2	6.9
45	D	9.6	9.2	6.4
46	L1	9	8	5.3
47	L3	7.5	7	5.2
48	L3	8	7.2	8.5
49	L4	6	5.8	8.7
50	L4	6	5.9	8.5
51	E		1.7	7.5
52	E		1.7	6.3
53	R3	6	5.8	6.7
54	R3	6	5.5	5.3
55	A	8.3	9.2	5.4
56	A	7.0	9.3	1.1
57	B	8.3	9.4	1.2
58	B	7.0	9.5	5.3
59	D	8.1	9.3	5.4
60	D	8.0	9.4	8.4
61	L1	8.0	7.7	8.4
62	L1	8.0	7.6	8.5
63	L3	8.0	6.8	8.5
64	L3	7.8	6.9	8.5
65	L3	7.8	6.8	8.5
66	L3	8.0	6.8	7.9
67	L4	7.2	6.1	7.6
68	L4	7.0	6.0	7.4
69	E	5.8	1.8	7.5
70	E	6.0	1.8	7.4
71	A	8.5	9.5	7.4
72	A	8.8	9.3	7.0
73	B	8.3	8.5	7.0
74	B	8.5	8.4	1.2
75	D	8.2	9.5	1.0
76	D	7.2	9.4	8.7
77	L1	7.0	7.5	8.6
78	L1	7.8	7.6	8.4
79	L3	6.0	5.7	8.4
80	L3	6.5	5.8	8.5
81	L4	6.8	5.2	8.5
82	L4	7.0	5.2	8.4
83	E	7.5	1.7	8.4
84	E	8.0	1.8	6.9
85	A	5.7	9.4	6.8

86	A	6.0	9.5	6.1
87	B	7.5	9.1	6.2
88	B	6.8	9.1	1.0
89	C	7.5	9.0	0.9
90	C	8.0	8.8	9.0
91	D	8.3	8.3	9.0
92	D	8.0	8.2	9.2
93	L1	8.5	7.5	9.2
94	L1	8.6	7.4	9.2
95	L3	9.0	7.5	9.2
96	L3	8.7	7.5	8.7
97	L4	8.0	7.0	8.7
98	L4	8.1	6.8	8.4
99	A	8.3	8.8	8.5
100	A	6.3	8.9	7.4

