

## PRODUCCIÓN DE ALMIDÓN ZWITTERIÓNIC A PARTIR DE ALMIDÓN DE PAPA PARA LA INDUSTRIA PAPELERA

Jorge A. Velásquez<sup>\*†</sup>, María F. Acevedo<sup>\*</sup>, Alexandra Villa<sup>\*</sup>

*\*Universidad Pontificia Bolivariana, Grupo PULPA Y PAPEL. Cir. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia.*

Recibido 15 Agosto 2010; aceptado 02 Noviembre 2010  
Disponible en línea: 21 Diciembre 2010

Resumen: El constante crecimiento de la industria papelera requiere la implementación de nuevos materiales que potencialicen las propiedades del papel. Uno de los aditivos más empleados en la sección húmeda de la producción de papel es el almidón nativo o modificado, éste actúa reforzando las uniones interfibra del papel, incrementando su resistencia. En este artículo se estudia la producción de almidón zwitteriónico a partir de almidón de papa, un complejo Cu/L-lisina como agente modificante y cloruro cianúrico como molécula puente, adicionalmente se realiza su caracterización, determinación de las condiciones óptimas de reacción y diseño de una planta piloto para su producción. *Copyright © 2007 UPB.*

*Palabras clave:* Papel, Almidón, Zwitterion, Resistencia, Grado de Sustitución.

Abstract: The constant growing of the paper industry requires the use of new materials that enhance the paper properties; one of the most used additives in the wet section of the paper making process is the native or modified starch. The starch acts by strengthening the interfiber bonds of the paper. In this article, its studied the production of zwitterionic starch, using potato starch, a Cu-L-Lysine complex as modifier agent and cyanuric chloride as bridge molecule, besides its final characterization, the determination of the optimum reaction conditions and the design of the pilot plant for the industrial production.

*Keywords:* Paper, starch, zwitterion, strength, degree of substitution

### 1. INTRODUCCIÓN

El constante crecimiento mundial de la industria papelera, hace indispensable el desarrollo de nuevos productos para incrementar las propiedades inherentes al papel. En Colombia el sector papelerero participa en un 7.2% de la industria, ([Departamento Nacional de Planeación, 2009](#)); esta participación lo hace un sector atractivo para el desarrollo de nuevos productos.

La calidad del papel reside en propiedades como la relación peso gramaje, densidad, porosidad,

rigidez, apresto y resistencia. Estas propiedades se pueden conferir y potencializar durante la producción del papel con la aplicación de aditivos en las diferentes etapas de su producción.

Uno de estos aditivos es el almidón, el cual proporciona un refuerzo de las uniones interfibra de la pulpa de celulosa ([Casey, 1990](#)) y puede emplearse en su forma nativa gelificada o con modificaciones realizadas por procedimientos físicos o químicos; como lo son las modificaciones aniónicas y catiónicas como más

---

<sup>†</sup> Autor al que se le dirige la correspondencia:  
Tel. (+574) 3388388 ext 9582  
E-mail: [jorge.velasquezj@upb.edu.co](mailto:jorge.velasquezj@upb.edu.co) (J.A Velásquez).

empleadas y zwitteriónicas, las cuales son el objeto de estudio de este artículo.

Diversas investigaciones se han realizado acerca de la modificación catiónica de almidones, desde el año 1950 este tipo de modificaciones representan un avance en la química del papel, debido a que poseen un alto grado de dispersión y una elevada retención, mejoras en las propiedades mecánicas y disminución en la DBO en el efluente de la producción del papel ([Casey, 1990](#)).

Según revisión bibliográfica, la modificación zwitteriónica posee menos estudios científicos, debido a que este nuevo material se encuentra en desarrollo. Autores como López Dellamary y E. Delgado impulsaron el desarrollo de modificación de superficies celulósicas con aminoácidos, en la Universidad de Washington ([López-Dellamary, 1991](#); [Delgado, 1994](#)).

Velásquez por su parte en la Universidad de Guadalajara, realizó pruebas de aplicación de almidón zwitteriónico en celofán; concluyó que el acoplamiento químico de zwitteriones en superficies celulósicas aumenta la fuerza de contacto entre las fibras, debido a que los enlaces iónicos entre zwitteriones se suman a los puentes de hidrógeno ya existentes ([Velásquez, 1997](#)). La más reciente investigación desarrollada por Giraldo y Rueda de la Universidad Pontificia Bolivariana, demuestra que la pregelatinización de un almidón de maíz, para una modificación zwitteriónica, aporta mejores propiedades mecánicas a las hojas de papel formadas, mejorando la dispersión en agua a temperatura ambiente ([Giraldo y Rueda, 2007](#)).

Como aditivo de papel, el almidón de papa ofrece una ventaja significativa respecto a otros almidones comerciales como el de yuca o maíz, esto se debe a que posee grupos fosfato en su estructura molecular, lo cual se refleja en un carácter aniónico del producto y en una mayor interacción con las fibras aniónicas del papel ([Casey, 1990](#)).

Para la modificación zwitteriónica se emplean aminoácidos, los cuales se comportan como moléculas iónicamente balanceadas, es decir, zwitteriones; esta característica proporciona una mayor estabilidad a la molécula favoreciendo de esta manera las uniones de las fibras de celulosa y el almidón.

En este artículo se estudia la producción de almidón zwitteriónico empleando almidón de papa, L-lisina como zwitterión y cloruro cianúrico como molécula puente de unión entre el zwitterión y el almidón. Se evaluó mediante diseño de experimentos de superficie respuesta, el tiempo de reacción y la cantidad de aminoácido reactivo óptimos para maximizar el grado de sustitución y la resistencia del papel con adición de almidón zwitteriónico en húmedo y en seco. Además se diseña una planta piloto de producción, y se evalúa la viabilidad económica de la misma.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

Se adquirió almidón de papa nativo de la compañía Bell Chem Internacional S.A. El cloruro cianúrico 99% se adquirió de Aldrych, el  $\text{CuSO}_4$  el NaOH y la Acetona de Tq Laboratorios Medellín, la L-lisina de RA Chemicals, el 1,4-dioxano y EDTA de Carlo Herba, el reactivo de la ninhidrina al 2% de Sigma Life Science y pulpa reciclada DCP obtenida de la compañía Papelsa S.A.

### 2.2. Caracterización del almidón de papa

*Humedad.* La humedad se calculó de manera estándar, llevando a peso constante la muestra. Se tomaron 2 g de almidón nativo, los cuales se llevaron a un horno a 105°C durante 1 h y posteriormente al desecador hasta que se alcanzó temperatura ambiente; el procedimiento anterior se efectuó repetidas veces hasta llevar a peso constante la muestra.

*Gelatinización de almidón.* Se toman 15 g de almidón de papa con humedad conocida, se disuelven en 600 mL de agua caliente a 75°C con agitación constante y vigorosa, evitando la presencia de grumos.

*Densidad.* Esta propiedad se midió con picnómetro.

*Reología y Viscosidad.* Se empleó un Reómetro CSL 500, de los laboratorios de Sumicol S.A, para determinar el comportamiento reológico de los almidones y las viscosidades. Se empleó una configuración de placas paralelas, ideal para fluidos con tensiones superficiales mayores a la

del agua. Este equipo permite variar la tasa de cizalladura en un tiempo determinado. La prueba se realiza variando la velocidad de 1-1000 s<sup>-1</sup> durante 5 min.

### 2.3. Reacción de sustitución

**Complejo Cu/L-Lisina.** Se tomaron 6.58 g de L-lisina·HCl y 2.73 g de CuSO<sub>4</sub>. Aparte, se tomaron 90 mL de NaOH 0.39 N que se adicionaron a los reactivos previamente pesados con agitación continua hasta que se observó una disolución completa. El pH se ajustó a 7 con NaOH. La solución se refrigeró.

**Molécula puente.** Se preparó una mezcla de 40 mL de acetona y 120 mL de agua, esta solución se refrigeró. Por otro lado se preparó una solución de 6.63 g de cloruro cianúrico y 30 mL de 1,4 dioxano, se agitó hasta que el cloruro cianúrico se disolvió completamente. Esta solución se adicionó lentamente con agitación magnética a la solución de acetona manteniendo la temperatura entre -5 y 0°C.

**Reacción de preparación de α-aminoácido reactivo.** A la solución de la molécula puente se adicionó 100 mL del complejo Cu/L-lisina, manteniendo la temperatura entre -5 y 0°C, durante esta reacción el pH se mantuvo entre 6.5 y 7 adicionando NaOH 1N. El fin de la reacción se verifica con la estabilización del pH.

**Fijación del aminoácido reactivo al almidón de papa.** A la solución gelatinosa de almidón que se obtuvo, se le adicionó la solución de α-aminoácido reactivo, con agitación constante. Se obtuvo entonces el complejo cobre-dicloro-s-trazininil-L-lisina. Pasados 7.5 min de la fijación, se adicionó 23 g de NaCl. El pH de la suspensión anterior se llevó a 12, adicionando NaOH 6N durante aproximadamente 5 min.

**Remoción del Cu.** La suspensión de almidón sustituido se filtró en una malla de alta porosidad, y se resuspendió en una solución de EDTA 10%, con agitación durante 12 h. Nuevamente la suspensión se filtró y lavó una segunda vez con solución de EDTA para extraer el Cu remanente.

### 2.4. Identificación de las condiciones óptimas de reacción

Mediante la herramienta de diseño de experimentos del programa Statgraphics®, se realizó el diseño de experimento de superficie respuesta 2<sup>2</sup>. Se tomaron como variables el tiempo de reacción de sustitución y la cantidad de aminoácido reactivo que debe ser adicionado a 5g de almidón de papa gelatinizado; la sustitución se llevó a cabo cuando el almidón en gel alcanzó una temperatura de 35°C. El rango en el cual se varió el tiempo fue de 10-39 min y la cantidad de aminoácido de 1.2-2.4 mmol/g. Las variables de respuesta del experimento fueron el grado de sustitución, determinado por el método de la ninhidrina, que se describe en el numeral 2.5, y la resistencia a la tracción de hojas con adición del almidón modificado.

Se obtuvo el arreglo de ensayos que se presenta en la [Tabla 1](#).

**Tabla 1.** Diseño de experimentos por Statgraphics

Ensayo	Tiempo (min)	Aminoácido (mmol/g)
1	24.50	1.80
2	3.99	1.80
3	10.00	2.40
4	24.50	1.80
5	24.50	2.65
6	24.50	1.80
7	24.50	1.80
8	10.00	1.20
9	24.50	0.95
10	24.50	1.80
11	39.00	1.20
12	24.50	1.80
13	24.50	1.80
14	24.50	1.80
15	45.01	1.80
16	39.00	2.40

### 2.5. Caracterización del almidón zwitteriónico obtenido

**Humedad.** La humedad se calculó de manera estándar, el procedimiento se describe en el numeral 2.2

**Reología y Viscosidad.** El estudio de la reología y viscosidad se realizó de la misma manera descrita en el numeral 2.2 para el almidón nativo.

**Determinación del grado de sustitución.** Se evaluó mediante el método de la ninhidrina, empleado en la cuantificación de aminoácidos.

Todas aquellas sustancias que presentan al menos un grupo amino y uno carboxilo libre, reaccionarán con la ninhidrina (hidrato de hielohidrandeno) cuando se calientan con un exceso de este reactivo, dando lugar a la formación de amoniaco y anhídrido carbónico.

Inicialmente, se pesaron 0.050 g de cada uno de los 16 almidones sustituidos obtenidos de los ensayos, cada uno de ellos se suspendió en un tubo de ensayo de 20 mL el cual contenía 3 mL de agua destilada. Se agitó 10 minutos, luego se adicionó 1 mL de reactivo de ninhidrina al tubo de ensayo y se tapó. La mezcla se agitó aproximadamente cinco veces y se sumergió en un baño de agua en ebullición durante 18 min. Inmediatamente, las muestras se enfriaron en agua corriente hasta temperatura ambiente y se diluyeron hasta 10 mL con 6 mL de una solución etanol-agua 7:3 v/v. Los resultados se evaluaron mediante absorción de luz en un espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu PC 1210, a 570 nm. El desarrollo de un fuerte color púrpura indica que una porción de  $\alpha$ -aminoácido está presente en cantidades mayores que 0.001 mmol/g almidón (Velásquez, 1997).

**2.6. Evaluación de la resistencia a la tracción del papel con adición de almidón modificado**

**Formación de hojas de papel hecho a mano.** Se formaron según la norma TAPPI 205 “Forming handsheets for physical tests of pulp” (Tappi, 2008) en los laboratorios de Papelsa S.A, empleando un equipo formador de hojas.

**Adición de almidón.** Durante la sección húmeda de la formación de las hojas, se adicionó 0.15 g, de almidón modificado, lo cual equivale al 0.5% de aditivo sobre el peso de la hoja. Esta cantidad se obtuvo de ensayos previos para determinar la dosis óptima de adición.

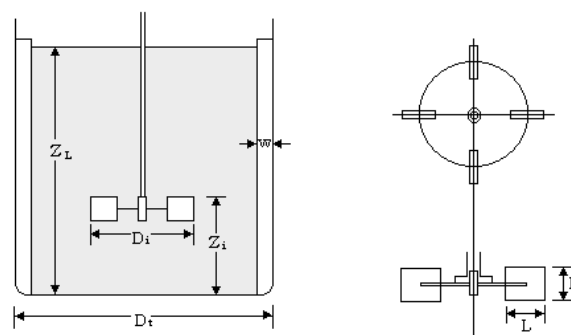
**Evaluación de la resistencia del papel.** Esta propiedad se midió con el equipo de medición de resistencia a la tensión Monitor Tensil 100, de tmi instruments, en los laboratorios de Papelsa S.A. La medición se realizó en seco y en húmedo, sumergiendo el papel en agua durante 20

segundos y retirando el exceso con paños y un rodillo.

**2.7. Diseño de una planta piloto para la producción de almidón zwitteriónico**

En el diseño se empleó la metodología propuesta por C. Henao en el libro “Simulación y evaluación de procesos químicos” y otros autores como (McCabe, 1991), y (Gates et al. 1976), empleando como principal herramienta Microsoft Excel.

Para el dimensionamiento de los tanques se realizó una similitud geométrica. Según la Figura 1 se configuraron todos los tanques agitados, cilíndricos, de eje vertical, con camisa para refrigeración o calentamiento, con placas deflectoras y sistema de control de temperatura y pH para aquellos que lo necesitaban.



**Fig. 1.** Dimensiones tanques agitados (McCabe, 1991)

Las relaciones empleadas para el dimensionamiento se tomaron de McCabe (1991), éstas se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Relaciones para el dimensionamiento de tanques

$D_i / D_t = 1/3$	$W / D_t = 1/12$
$Z_i / D_t = 1$	$E / D_i = 1/5$
$Z_i / D_i = 1$	$L / D_i = 1/4$

En el escalado de tanques se empleó el volumen para la determinación del factor de escalado R, de tal manera que se emplea una relación del volumen de los recipientes industriales y los empleados en el laboratorio con,

$$V_2/V_1 = D_{i2}^3 / D_{i1}^3 = R^3 \quad (1)$$

siendo  $V$  el volumen,  $D_i$  el diámetro del recipiente, el subíndice 1 se emplea para el recipiente de laboratorio y 2 para el tanque de mayor tamaño (McCabe, 1991).

La selección del tipo de agitador se realizó con base en las viscosidades de las suspensiones y sustancias manejadas en el proceso.

Finalmente, la potencia se calculó empleando

$$P = K_3 N^3 D_i^5 \rho \quad (2)$$

donde  $K_3$  es una constante dependiente del tipo de agitador,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $D_i$  es el diámetro del agitador y  $N$  es la velocidad del rodete; este último parámetro se determinó empleando el procedimiento sugerido por Gates et al. (1976).

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Aminoácido reactivo, molécula puente y reacción de sustitución

El cloruro cianúrico libera cada uno de sus tres cloros a diferentes temperaturas; el primer cloro se libera a  $0^\circ\text{C}$ , sustituyéndose por el complejo Cu/L-lisina preparado con anterioridad. El final de esta primera sustitución se verificó con la estabilización del pH en 2.5 – 3 horas, durante las cuales se mantuvo el pH entre 6.5 y 7.0 adicionando de 40-50 mL de NaOH. La disminución del pH indica que la reacción se encuentra en curso, esto se debe a que el  $\text{Cl}^-$  que se está liberando reacciona con los iones de hidrógeno presentes en la solución produciendo HCl; el NaOH adicionado neutraliza el ácido, de esta manera, cuando se estabiliza el pH es porque no se están liberando más  $\text{Cl}^-$  y la reacción ha finalizado.

Posteriormente, se sustituirá un segundo cloro en la reacción con el almidón a temperatura ambiente, permitiendo que los grupos  $\text{OH}^-$  del almidón se enlacen al anillo. El tercer cloro permanece unido a la molécula puente como se muestra en la Figura 2.

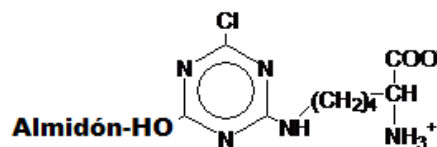


Fig. 2. Estructura molecular del almidón zwitteriónico. Adaptado de Velásquez (1997).

Se obtuvieron 16 almidones con diferentes tiempos de reacción y diferentes cantidades de aminoácido reactivo, de acuerdo al diseño de experimentos.

Al adicionar el NaOH final para ajustar el pH a 12, la suspensión coloidal de almidón y aminoácido reactivo floclula, obteniendo partículas de tamaño medio que pueden ser filtradas en una tela de alta porosidad. En la Figura 3 se presenta la apariencia del almidón zwitteriónico.



Fig. 3. Almidón zwitteriónico.

El producto presenta una coloración azul debido al Cu empleado para preparar el complejo de L-Lisina, por esto, se busca la remoción de este metal con lavados sucesivos de EDTA. Éste actúa como un agente quelante, es decir, es una sustancia que forma complejos coordinados cíclicos de anillo, no iónicos, con iones de metales pesados, como el cobre, a los cuales se les conoce como quelatos (Gasser, 2009).

Se analizó la humedad de los almidones obtenidos, resultando en promedio de 90.3%, lo cual indica que el contenido de sólidos del producto es bajo a diferencia del almidón de papa en polvo, al cual se le determinó una humedad de aproximadamente 17%. La densidad de los almidones nativo y modificado varía levemente, para el almidón nativo gelificado es de 1150 g/L y para el almidón modificado es de 1050 g/L.

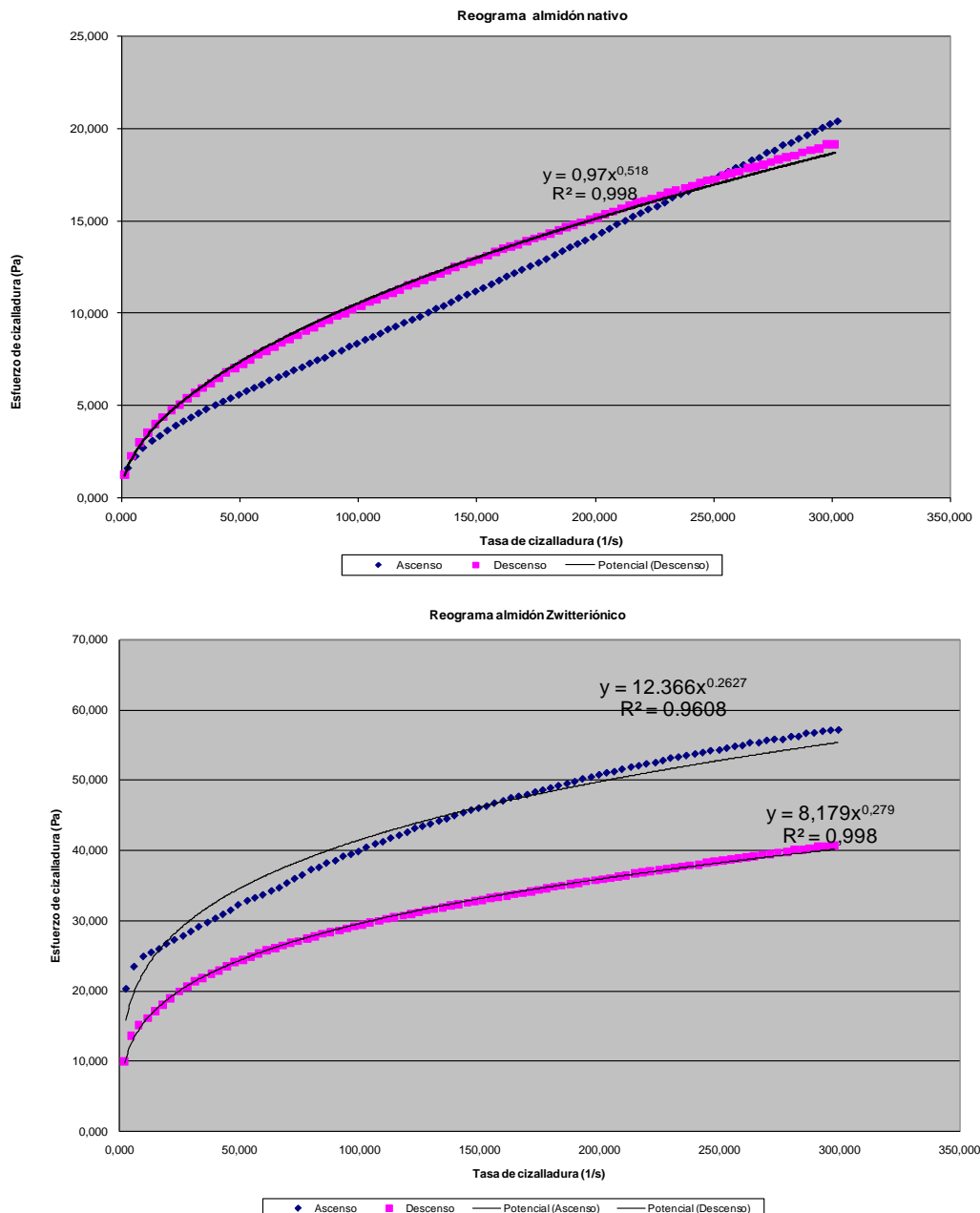
### 3.2. Evaluación de reología del almidón zwitteriónico

En la prueba de reología, se controla esfuerzo y deformación en el tiempo. De este estudio se obtuvo una curva de pseudotixotropía de histéresis, la cual, se caracteriza por un derrumbamiento estructural del fluido por agitación, seguido de una recuperación de la estructura rígida cuando el sistema se deja en reposo.

En la [Figura 4](#), se presentan los gráficos obtenidos para ambos almidones, el nativo y el modificado.

Las curvas se obtuvieron aumentando progresivamente el esfuerzo de cizallamiento, incrementando el peso motriz, para conseguir la curva ascendente, hasta un momento en que se disminuyó la fuerza de cizallamiento para obtener los datos de la curva descendente; el tiempo total del procedimiento fue de 5 minutos.

Se observa que ambos almidones tienen un comportamiento completamente distinto hasta  $300 \text{ s}^{-1}$  (Ver [Figura 4](#)), el almidón modificado necesita de un esfuerzo inicial para fluir de 20 Pa, mayor que el necesario para el almidón nativo, menos de 3 Pa.



**Fig. 4.** Curvas de tixotropía.

Por otra parte según la curva de histéresis, el almidón modificado presenta dos comportamientos distintivos, en el inicio de la agitación se necesita mayor esfuerzo para el desplazamiento, mientras que cuando cesa el esfuerzo en el descenso la fuerza necesaria para el desplazamiento se hace menor; todo lo contrario sucede con el almidón nativo, durante el descenso requiere mayor esfuerzo para el desplazamiento que el ascenso.

El equipo proporciona a su vez la curva de viscosidad vs. tasa de cizallamiento, la cual se presenta para ambos almidones en la [Figura 5](#). La viscosidad inicial del almidón modificado es de 8263 cP y la final es de 71 cP en el ascenso y en el descenso la viscosidad final es de 5368 cP menor que la inicial. Para el almidón nativo se tiene un comportamiento contrario, la viscosidad inicial en ascenso es de 547 cP y la final es de 42 cP, mientras que para el descenso la viscosidad final es de 838 cP.

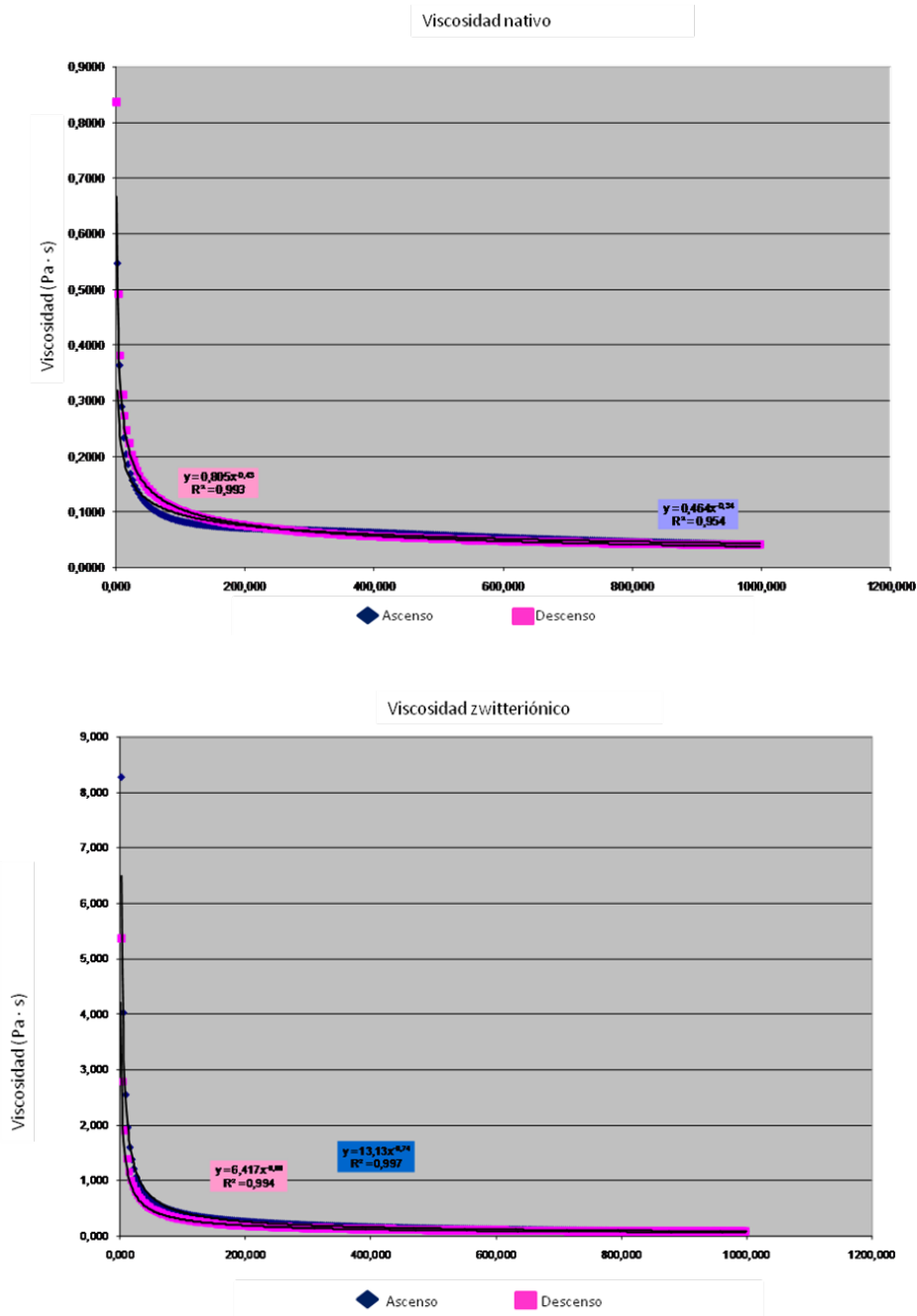


Fig. 5. Curvas de viscosidad

Según los estudios de reología realizados, los almidones son fluidos no newtonianos, pues la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Se observa según la reometría que ambos almidones son de carácter pseudoplástico ya que a medida que el esfuerzo aumenta la viscosidad disminuye, este fenómeno se debe a que en el reposo el almidón posee partículas apiladas desordenadamente, por lo que la resistencia al flujo es mayor, y una vez la velocidad de desplazamiento de las partículas aumenta, éstas se tratan de alinear más ordenadamente, por lo que la resistencia al flujo es menor que cuando las partículas están en reposo. En el descenso sucede que las partículas tienden a terminar más alineadas que cuando comenzaron a fluir, por eso la viscosidad es menor en el caso del almidón sustituido.

Todos los materiales pueden ser elásticos, viscosos o viscoelásticos. La viscoelasticidad se verifica con el ajuste que tenga la curva de flujo, generalmente se ajusta a una ley de potencia de la forma  $\tau:\tau_0 + \gamma^n$  donde sucede que si  $n < 1$  el fluido es pseudoplástico, el grado de pseudoplasticidad depende del valor de  $n$ , si el valor se aleja más o menos de 0, en otro caso, si  $n > 1$  se trata de un fluido dilatante.  $\tau_0$  es el esfuerzo de cedencia inicial,  $\gamma$  la tasa de cizallamiento y  $\tau$  el esfuerzo de cizalladura.

El valor  $n$  del almidón zwitteriónico es 0.259 y para el nativo es 0.518, es más pseudoplástico el almidón modificado, es decir que la viscosidad es más variable para éste y se debe contar con mayor esfuerzo inicial para fluir. Esto se debe a que este almidón zwitteriónico sí tiene más partículas coloidales en suspensión que lo hacen más viscoso al inicio, mientras que el almidón nativo es una suspensión homogénea de fácil cedencia y flujo. Sin embargo en uso del papel, la alta viscosidad puede dar mayor adherencia en la zona húmeda y mejor aditivación del papel.

### 3.3. Diseño de experimentos y condiciones óptimas de reacción

Para cada uno de los 16 almidones obtenidos se evaluó el grado de sustitución, empleando el método de la ninhidrina y la resistencia en húmedo y en seco. Los resultados obtenidos para cada ensayo se presentan en la [Tabla 3](#).

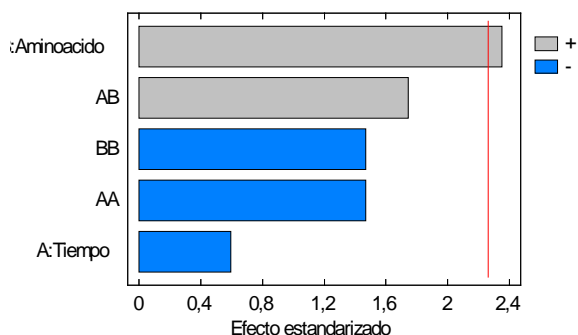
*Grado de sustitución.* Determina la cantidad de aminoácido reactivo adherido químicamente al almidón de papa nativo. El diagrama de Pareto estandarizado para esta variable de respuesta se muestra en la [Figura 6](#).

**Tabla 3.** Grado de sustitución del almidón zwitteriónico y resistencia a la tracción de papel con adición de almidón zwitteriónico.

Ensayo	Sustitución (mmol/g)	Resistencia Húmedo (N/15mm)	Resistencia Seco (N/15mm)
1	0.70	3.71	80.53
2	0.66	3.95	78.09
3	0.70	3.70	82.55
5	0.70	3.65	89.35
6	0.68	4.09	85.66
7	0.68	3.40	77.62
8	0.68	3.70	83.42
9	0.66	3.78	87.02
10	0.71	3.11	86.11
11	0.59	3.13	81.86
12	0.70	3.97	87.94
13	0.70	3.75	84.51
14	0.74	3.39	90.16
15	0.70	3.36	93.06
16	0.70	3.90	96.19

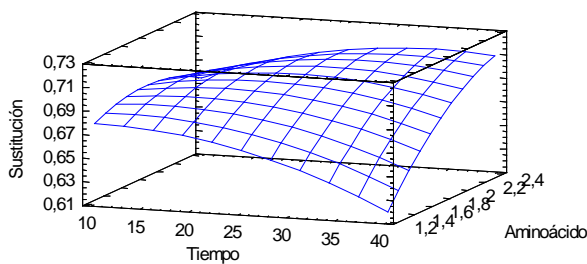


El diagrama indica que la única variable que influye sobre este factor es la cantidad de aminoácido reactivo adicionado al almidón y su efecto es creciente.



**Fig. 6.** Pareto para el grado de sustitución.

La superficie de respuesta muestra la interacción entre el tiempo de reacción y la cantidad de aminoácido reactivo y su influencia sobre el grado de sustitución, este gráfico se presenta en la [Figura 7](#).

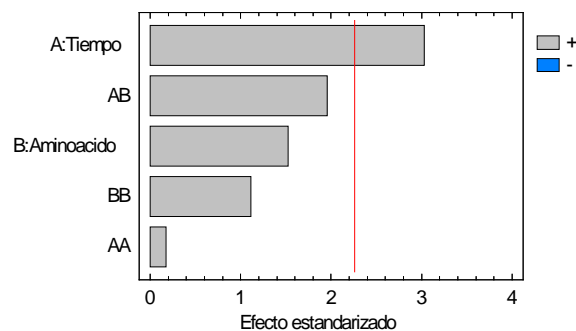


**Fig. 7.** Superficie de respuesta – grado de sustitución.

De acuerdo a la [Figura 8](#) el máximo grado de sustitución se presentó cuando se empleó un tiempo de reacción de 38.5 minutos y una cantidad de aminoácido reactivo de 2.64 mmol/g. Para estos parámetros, se estimó que el valor del grado de sustitución fue de 0.7152 mmol/g. Los resultados fueron obtenidos con una confiabilidad del 95%.

**Resistencia en seco.** La resistencia es la fuerza por unidad de ancho que puede soportar un tipo de papel, depende de la longitud y las uniones de la fibra ([Tappi 494, 2008](#)); además indica el potencial de servicio de un papel. Inicialmente se evaluó esta propiedad sobre las hojas secas. El diagrama de Pareto, que cuantifica la influencia

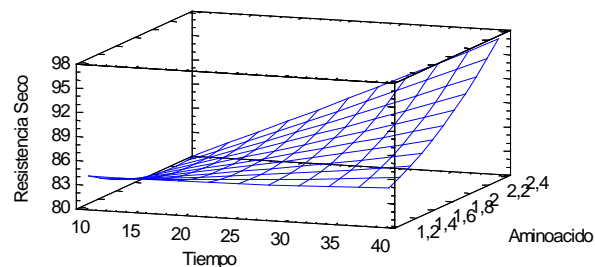
de los factores sobre la resistencia en seco se muestra en la [Figura 8](#).



**Fig. 8.** Pareto para la resistencia en seco.

Según el diagrama de Pareto, el tiempo de reacción es un factor significativo estadísticamente sobre la resistencia en seco de las hojas de papel con adición de almidón zwitteriónico. El efecto es creciente, de tal manera que a mayor tiempo de reacción, se logra una mayor resistencia del papel en seco.

Para determinar el tiempo de reacción y cantidad de aminoácido reactivo que maximizan la resistencia en seco de las hojas con adición de almidón zwitteriónico, se generó la superficie de respuesta de la [Figura 9](#).

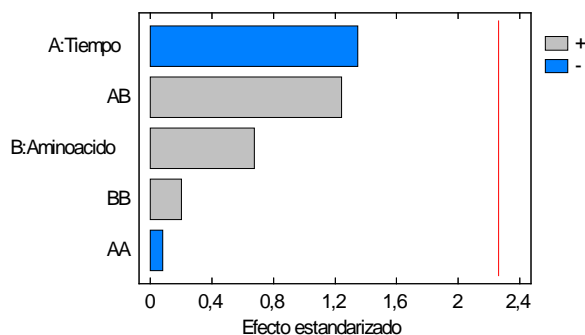


**Fig. 9.** Superficie de respuesta – resistencia en seco.

Se obtiene entonces que el máximo de resistencia en seco, 104.678 N/15 mm, se alcanza con un tiempo de reacción de 45 minutos y una cantidad de aminoácido reactivo de 2.64 mmol/g.

**Resistencia en húmedo.** Como se mencionó en el análisis de la resistencia en seco, la resistencia puede emplearse para la identificación de los posibles usos de un papel. La resistencia en húmedo indica si un papel puede exponerse constantemente a ambientes húmedos,

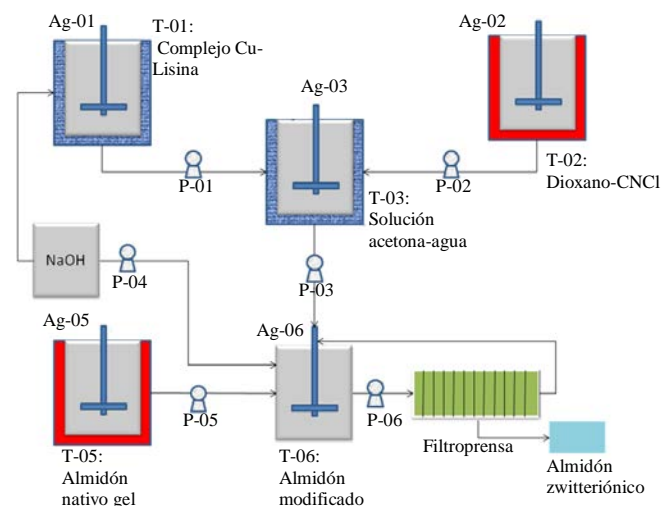
manteniendo considerablemente sus propiedades. Con el diagrama de Pareto se determinó que ni el tiempo de reacción ni la cantidad de aminoácido reactivo tienen influencia estadística significativa sobre la resistencia en húmedo de las hojas. El diagrama se presenta en la [Figura 10](#).



**Fig. 10.** Pareto para la resistencia en húmedo.

### 3.4. Diseño de planta de producción y evaluación financiera

Con base en los requerimientos de consumo de 30 toneladas/mes de almidón en la empresa papelera Papelsa S.A., se estableció una producción diaria de 1 tonelada/día como base de cálculo. En la [Figura 11](#) se observa el arreglo de tanques y distribuciones de la planta: son 6 tanques, 5 agitadores, 6 bombas y una filtroprensa; los tanques con chaqueta roja involucran calentamiento, mientras que los tanques con chaqueta azul, enfriamiento. Se tiene un arreglo de tanques para producir la cantidad necesaria en tres turnos/día, es decir que la producción de 1 lote de 340 kg se realiza en un solo turno. El escalado de tanques y el factor de escalado R a partir de (1) se presentan en la [Tabla 4](#).



**Fig. 11.** Arreglo de tanques y equipos

En la [Tabla 5](#) se presenta la viscosidad del fluido de cada tanque así como el tipo de agitador seleccionado en cada caso.

**Tabla 5.** Selección de tipo de agitadores

Nº Agitador	$\mu$ (cP)	Tipo Agitador
Ag-01	$10^0-10^1$	Turbina palas planas
Ag-02	$10^0-10^1$	Turbina palas planas
Ag-03	$10^0-10^1$	Turbina palas planas
Ag-04	$10^1-10^2$	Turbina palas planas
Ag-05	$10^2-10^3$	Turbina palas planas
Ag-06	$10^3-10^4$	Turbina palas planas

Siguiendo el procedimiento descrito por [Gates et al. \(1976\)](#), se presentan en la [Tabla 6](#) las velocidades de agitación para cada tanque.

**Tabla 6.** Velocidades de agitación

Tanque	N real (rpm)
T-01	68
T-02	84
T-03	74
T-04	100
T-05	74
T-06	84

**Tabla 4.** Dimensiones de los tanques escalados

	<b>T-01</b>		<b>T-02</b>		<b>T-03</b>	
	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>
<b>V (m<sup>3</sup>)</b>	0.00012	3	0.00005	1.2	0.00035	8.73
<b>Z<sub>L</sub> (m)</b>	0.0535	1.56	0.0399	1.17	0.096	2.8
<b>D<sub>t</sub> (m)</b>	0.0535	1.56	0.0399	1.17	0.0681	1.99
<b>D<sub>i</sub> (m)</b>	0.0178	0.52	0.0133	0.39	0.0227	0.66
<b>Z<sub>i</sub> (m)</b>	0.0178	0.52	0.0133	0.39	0.0227	0.66
<b>W (m)</b>	0.0045	0.13	0.0033	0.1	0.0057	0.17
<b>E (m)</b>	0.0036	0.1	0.0027	0.08	0.0045	0.13
<b>L (m)</b>	0.0045	0.13	0.0033	0.1	0.0057	0.17
	<b>R</b>	<b>29</b>	<b>R</b>	<b>29</b>	<b>R</b>	<b>29</b>
	<b>T-04</b>		<b>T-05</b>		<b>T-06</b>	
	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Nivel industrial</b>
<b>V (m<sup>3</sup>)</b>	0.0001	2.49	0.0006	14.96	0.00135	33.66
<b>Z<sub>L</sub> (m)</b>	0.0503	1.47	0.096	2.8	0.16	4.67
<b>D<sub>t</sub> (m)</b>	0.0503	1.47	0.0892	2.61	0.1036	3.03
<b>D<sub>i</sub> (m)</b>	0.0168	0.49	0.0297	0.87	0.0345	1.01
<b>Z<sub>i</sub> (m)</b>	0.0168	0.49	0.0297	0.87	0.0345	1.01
<b>W (m)</b>	0.0042	0.12	0.0074	0.22	0.0086	0.25
<b>E (m)</b>	0.0034	0.1	0.0059	0.17	0.0069	0.2
<b>L (m)</b>	0.0042	0.12	0.0074	0.22	0.0086	0.25
	<b>R</b>	<b>29</b>	<b>R</b>	<b>29</b>	<b>R</b>	<b>29</b>

Para la determinación de la potencia según (2), se tomó el valor de  $K_3$  como 6.30, para agitadores de turbina de paletas planas. Los resultados se resumen en la [Tabla 7](#).

**Tabla 7.** Potencia requerida en los agitadores

Agitador	P (W)
Ag-01	385.8
Ag-02	158.9
Ag-03	1360
Ag-04	1316.9
Ag-05	6139.1
Ag-06	20879.7

Finalmente, la evaluación financiera se realizó cotizando los equipos, tanques, mano de obra de montajes y demás servicios con la empresa Metálicas del Suroeste S.A.

El total de equipos y montajes, incluyendo tanques y accesorios como agitador, motoreductor y bombas, además de la filtoprensa tiene un costo de \$ 560,613,938.00.

Para determinar si la planta es o no rentable, se calcularon los costos operativos anuales, donde se tiene en cuenta el costo de la materia prima, de servicios y de tratamiento de residuos industriales, además de la mano de obra operativa y los costos por depreciación. Con los costos operativos anuales y el costo de la inversión inicial, se procede a realizar el análisis de flujos de caja, donde se define por medio de la Tasa Interna de Retorno (TIR) y del Valor Presente Neto (VPN) si la planta de producción es rentable en un periodo de operación de 10 años.

Si la TIR > Tasa mínima de Retorno (TMR) el proyecto es atractivo para el inversionista, ya que supera sus expectativas mínimas de crecimiento. También se dice que si VPN > 0 el proyecto está generando capital adicional y si es negativo entonces está generando pérdidas.

La planta se evaluó con los siguientes parámetros: Tasa de Impuesto (TI)=35%, TMR=29%; los resultados son: el VPN tiene un valor positivo de \$ 342.714.524, se encuentra un valor de TIR de 47.95%. Según este valor la TIR > TMR, por lo que según los dos indicadores se puede concluir que la planta de producción es rentable, teniendo un costo de almidón \$6.000/kg. La empresa Bell

Chem International S.A, reporta como precio de venta de almidón modificado para papel un valor de \$5000-\$5500; según este valor, la nueva propuesta de almidón modificado entra a ser competitiva en el mercado, tanto en precio como en calidad, pues con este producto se obtienen mejores uniones interfibra en la pulpa, dando finalmente más resistencia al papel y por lo tanto le permite soportar mayores esfuerzos durante su transformación y uso e incrementa además su durabilidad.

#### 4. CONCLUSIONES

Se caracterizó el almidón de papa proveído por Bell Chem internacional S.A, la humedad es de 17%, con una densidad aparente de 300 kg/m<sup>3</sup>. Este almidón se gelatiniza a 75°C que es la temperatura de mayor consistencia para el almidón, en este punto posee una densidad de 1150 g/L y una viscosidad de 547 cP. Según el análisis de reología realizado en el Reómetro CSL 500 de los laboratorios de Sumicol S.A, el almidón de papa nativo en gel es un fluido pseudoplástico.

La reacción del aminoácido reactivo es una de las etapas más importantes en la preparación de los materiales para la sustitución, pues la temperatura debe ser muy bien controlada para que se dé la sustitución del Cl<sup>-</sup> con uno de los aminoácidos NH<sub>2</sub>

Se caracterizó el almidón zwitteriónico obtenido, la humedad promedio es de 90.3%, un bajo contenido de sólidos debido a la gelatinización y a que los agentes sustituyentes no aportan contenido significativo de sólidos. Este producto tiene una densidad de 1050 g/L y una viscosidad en reposo de aproximadamente 8000 cP. La curva de reología se realizó para evaluar las características del producto cuando se encuentra fluyendo, en reacción y en agitación. Se sabe por ésta que el almidón obtenido es más pseudoplástico que el almidón nativo, es decir que a mayor tiempo y cantidad de agitación la viscosidad se hace menor y por lo tanto mejor fluencia.

Del análisis de viscoelasticidad de los almidones, resultó que el almidón modificado es un fluido más pseudoplástico que el almidón nativo.

Se realizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta  $2^2$ , para evaluar el punto óptimo de cantidad de aminoácido reactivo y de tiempo de reacción, para obtener la máxima sustitución y por lo tanto la máxima resistencia del papel, según los diagramas de Pareto y las gráficas de superficie, el tiempo y la cantidad de aminoácido reactivo no tienen influencia en la resistencia en húmedo del papel, sin embargo el tiempo sí resulta ser una variable estadísticamente significativa sobre la resistencia en seco, con un valor- $p < 0.05$ , este estadístico se obtuvo con un intervalo de confianza del 95%. La resistencia en seco del papel con adición de 0.5% de almidón zwitteriónico es de 105 N/15 mm, mientras que con el almidón nativo en gel sin modificar la resistencia es de 90 N/15mm.

Según el diagrama de Pareto y el gráfico de superficie de respuesta para la sustitución, la cantidad de aminoácido adicionado influye sobre el variable, con un valor- $p < 0.05$ , los valores óptimos son: tiempo de 39 min y aminoácido reactivo 2.65 mmol/g. Se eligen entonces como variables operativas un tiempo de 45 min pues este influye directamente sobre la propiedad del papel y puesto que la cantidad de aminoácido es común a ambas respuestas se elige 2.65 mmol/g.

La planta producirá 1 t/día de almidón modificado, para ello se debe disponer de 6 tanques, 6 agitadores, 6 bombas y una filtoprensa, para producir en 3 turnos/día 340 kg cada turno. Se diseñó la planta con similitud geométrica basado en las dimensiones de producción a nivel laboratorio según la metodología presentada por Mc Cabe.

Según la evaluación económica de la planta, comercializando el almidón modificado a \$6000/kg la planta es viable económicamente, pues la TIR es de 47.95% suponiendo que la TMR es de 29%, además el VPN es de \$342,714,524.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores expresan sus agradecimientos al Grupo Pulpa y Papel por el apoyo brindado en la realización del presente trabajo.

A la Empresa Papelsa S.A y sus colaboradores: Aux. Gabriel Montoya e Ing. Químico Juan Carlos Restrepo.

A la Empresa Sumicol S.A y su colaborador Ing. Minas y Petróleos Gabriel Felipe Aguilera.

A la Empresa Metálicas del Suroeste S.A y sus colaboradores.

#### REFERENCIAS

CASEY, James. Pulpa y Papel, Química y Tecnología Química Vol. 3. México: Limusa, 1991. 950 p.

COLOMBIA. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Pulpa, Papel e Industria Gráfica [en línea].

<Disponible en:

[http://www.dnp.gov.co/archivos/documentos/DDE\\_Desarrollo\\_Emp\\_Industria/Imprenta.pdf](http://www.dnp.gov.co/archivos/documentos/DDE_Desarrollo_Emp_Industria/Imprenta.pdf) [consulta: 28 Feb. 2009]

DELGADO, E. The potential of zwitterionic bonding in paper. Washington, 1994, 123 p. Ph.D. Thesis.. (Ph.D. Polymer Chemistry and Fiber Science). University of Washington. College of Engineering. Material Science & Engineering.

GASSER, M.S. y ALY, H.F. Kinetic and adsorption mechanism of Cu(II) and Pb(II) on prepared nanoparticle layered double hydroxide intercalated with EDTA. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Cairo. Vol. 336, (2009); p. 167–173

GATES, Lewis E. y otros. Selecting Agitator Systems to Suspend Solids in Liquids. En: Chemical Engineering. Nueva York. Vol. 83, (May. 1976); p. 144-150

GIRALDO, S. y RUEDA, R. Síntesis de almidón zwitteriónico en punto de gel. Medellín, 2007, 88 p. Trabajo de grado. (Ingeniero Químico). Universidad Pontificia Bolivariana. Escuela de Ingenierías. Facultad de Ingeniería Química

LÓPEZ-DELLAMARY, F. Surface modification of pulp fibers with amino acids for zwitter-ionic bonding. Washington, 1991, 115 p. Ph.D. Thesis (Ph.D. Polymer Chemistry and Fiber Science). University of Washington. College of Engineering. Material Science & Engineering

Mc. CABE, Warren y SMITH, W. Operaciones Básicas de la Ingeniería Química. Madrid: Mc Graw Hill, 1991; 1112 p.

TAPPI, STANDARD METHODS. En: Forming handsheets for physical tests of pulp [CD-ROM] Norcross: Tappi Press, 2007. [consulta: 15 Abr. 2009]

VELÁSQUEZ, Jorge. Modificación química de superficies celulósicas con zwitteriones. Guadalajara, 1997, 81 p. Trabajo de grado. (Maestro en ciencias de productos forestales). Universidad de Guadalajara. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Departamento de Madera, Celulosa y Papel

## SOBRE LOS AUTORES

### **Jorge A. Velásquez**

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Ciencias Forestales, graduado de la Universidad de Guadalajara. Doctor en Ingeniería Química, de la Universitat Rovira i Virgili, URV, España. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.

### **María F. Acevedo**

Estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.

### **Alexandra Villa**

Estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.