

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DEL USO DE LOS RESIDUOS DE LA RECUPERACIÓN
DE SOLVENTES DE LA INDUSTRIA FLEXOGRÁFICA COMO
COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EN UNA FUENTE FIJA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

DARWIN GERMÁN NÚÑEZ AGUILAR

DIRECTOR: ING. MARCELO SALVADOR MSc.

Quito, Septiembre 2017

© Escuela Politécnica Nacional 2017
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Darwin Germán Núñez Aguilar declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.



Darwin Germán Núñez Aguilar

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Darwin Germán Núñez Aguilar, bajo mi supervisión.



Ing. Marcelo Salvador MSc.
DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios y a su divina energía de la cual provino el conocimiento y la sabiduría, la fuerza y la constancia, la paciencia y la humildad para la realización de este trabajo.

Al ingeniero Marcelo Salvador Quiñones, que desde un inicio puso su total confianza en mí, y supo mantener la constancia y la predisposición para solventar los problemas de la investigación, desde los más simples hasta los más complejos, y en este periodo de tiempo se ha convertido más que en un profesor en un amigo.

Al Vicerrectorado de Docencia e Investigación, por la vinculación de los problemas reales de la industria ecuatoriana a la investigación académica de la Escuela Politécnica Nacional, mediante el cual se obtuvo el vínculo con la empresa RESOLVET S.A

A la empresa RESOLVET S.A por confiar a la academia la solución de problemas reales y por su apertura para la obtención de muestras del residuo y su gran paciencia para la obtención de resultados. A los ingenieros David Rodríguez y Antonio Tapia quienes fueron los representantes de la empresa y solucionaron muchas inquietudes.

A mi compañera de vida Thali, por su apoyo constante e incondicional durante toda mi época universitaria, por sus palabras de aliento en los tropiezos y las felicitaciones en cada logro alcanzado y por mantenerme en el camino del éxito.

A mis amigos Jefferson, Astrid, Tania, Pancho, Christian y demás que dieron en algún momento su apoyo para la culminación de este trabajo, y en especial a Don Camilo por su constante apoyo y paciencia, en los ensayos realizados en el LOU.

DEDICATORIA

Para mis magníficos padres Gladys y Luis, que jamás dudaron de mis capacidades y siempre estuvieron dándome el apoyo para cumplir mis metas y mis sueños.

Para mi compañera de vida Thali, que supo soportarme y darme felicidad en los momentos de angustia y para ti amada AMELIA.

Para mi hermana Nataly que siempre me salvó de los apuros y emergencias, desde cualquier lugar que esté y que nunca me negó su apoyo. A mi ñaño Fernando que desde su inocencia cada acción siempre reflejó su admiración y confianza en mí.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	x
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Sistema de impresión flexográfico	1
1.1.1 La impresión flexográfica	1
1.1.2 Tintas en flexografía	2
1.1.3 Industria flexográfica en Ecuador	4
1.2 Residuos generados en la industria flexográfica	5
1.2.1 Residuos peligrosos	5
1.2.2 Residuos sólidos	7
1.2.3 Residuos líquidos	7
1.2.4 Contaminantes al aire	8
1.3 Tratamiento de residuos en la industria flexográfica	9
1.3.1 Tratamiento de residuos líquidos	9
1.3.1.1 Tecnologías para el tratamiento de líquidos peligrosos en la industria gráfica	9
1.3.1.2 Tecnología aplicada para el tratamiento de residuos líquidos de la industria flexográfica en Ecuador	11
1.4 Combustibles a partir de los residuos de la industria flexográfica	12
1.4.1 Propiedades de combustibles líquidos	12
1.4.2 Combustibles alternativos	13
1.4.3 Fuentes fijas de combustión	15
1.4.4 Procesamiento de desechos peligrosos en hornos de cemento	17
2 PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1 Caracterización física y química los fondos de destilación	21
2.1.1 Muestreo del fondo de destilación	21
2.1.2 Caracterización física del fondo de destilación	21
2.1.3 Caracterización química del fondo de destilación	22
2.1.3.1 Análisis químico elemental del fondo de destilación	22
2.1.3.2 Determinación de los solventes presentes en los fondos de destilación	22
2.1.3.3 Cantidad de azufre total y de cloruros en el fondo de destilación	22
2.1.4 Caracterización térmica del fondo de destilación	23

2.1.4.1	Determinación del contenido de material volátil, material combustible y cenizas.	23
2.2	Análisis de la combustión en fuente fija de los fondos destilación como sustituto de combustible fósil	24
2.2.1	Estudio de la combustión de diésel y <i>Fuel Oil</i> N° 4 en una fuente fija	24
2.2.1.1	Caracterización del diésel y <i>Fuel Oil</i> N° 4	24
2.2.1.2	Parámetros de combustión	24
2.2.2	Líneas de estudio	24
2.2.3	Parámetros determinados en los ensayos de combustión	26
2.2.3.1	Emisiones gaseosas en base seca	26
2.2.3.2	Eficiencia de combustión.	27
2.2.3.3	Cálculo del combustible fósil que podría ser sustituido	27
2.2.4	Evaluación de la combustión del residuo como componente de mezcla combustible alternativo en fuente fija	28
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1	Caracterización física del fondo de destilación	29
3.2	Caracterización química del fondo de destilación	30
3.2.1	Análisis químico elemental del fondo de destilación	30
3.2.2	Determinación de los solventes presentes en los fondos de destilación	33
3.2.3	Cantidad de azufre total y de cloruros del residuo	38
3.3	Caracterización térmica del fondo de destilación	39
3.3.1	Poder calórico y punto de inflamación del fondo de destilación	39
3.3.2	Determinación del material volátil, material combustible y cenizas	41
3.4	Análisis de la combustión en una fuente fija de los fondos destilación como sustituto de combustible fósil	48
3.4.1	Estudio de la combustión de diésel y <i>Fuel Oil</i> N° 4 en una fuente fija	48
3.4.1.1	Caracterización del diésel y <i>Fuel Oil</i> N° 4	48
3.4.1.2	Parámetros de combustión	49
3.4.2	Características de las líneas de estudio	50
3.4.3	Parámetros determinados en los ensayos de combustión	53
3.4.3.1	Emisiones gaseosas en base seca	55
3.4.3.2	Cálculo del combustible fósil que podría ser sustituido	57
3.5	Evaluación de la combustión del residuo como componente de mezcla de un combustible alternativo en fuente fija	58
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63

4.1	CONCLUSIONES	63
4.2	RECOMENDACIONES	65
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	ANEXOS	73

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1	Principales fuentes fijas y sus combustibles	15
Tabla 1.2	Límites máximos permisibles de concentraciones de emisión al aire para fuentes fijas de combustión (mg/Nm ³)	16
Tabla 2.1	Parámetros de caracterización física del fondo de destilación	21
Tabla 2.2	Parámetros térmicos analizados para el fondo de destilación	23
Tabla 2.3	Propiedades de caracterización del diésel y el <i>Fuel Oil</i> N° 4	24
Tabla 2.4	Composición de las líneas de estudio de fondo de destilación y diésel	25
Tabla 2.5	Parámetros analizados para las líneas de estudio	25
Tabla 2.6	Valores de ponderación de los parámetros utilizados para la selección de la mejor línea de estudio	28
Tabla 3.1	Resultados de la caracterización física del fondo de destilación	29
Tabla 3.2	Análisis elemental del fondo de destilación	31
Tabla 3.3	Datos de la destilación del fondo de destilación	34
Tabla 3.4	Condiciones de operación de la cromatografía de gases	37
Tabla 3.5	Concentraciones de solventes para la curva de calibración	37
Tabla 3.6	Composición volumétrica de los solventes presentes en el fondo de destilación	38
Tabla 3.7	Parámetros térmicos del fondo de destilación	40
Tabla 3.8	Composición proximal del fondo de destilación	42
Tabla 3.9	Rangos de temperatura de los segmentos del termograma	43
Tabla 3.10	Resultados totales de termogravimetría	47
Tabla 3.11	Propiedades del diésel	48
Tabla 3.12	Propiedades del <i>Fuel Oil</i> N° 4	49
Tabla 3.13	Características de la fuente fija utilizada	50
Tabla 3.14	Propiedades de las líneas de estudio con diésel	50
Tabla 3.15	Propiedades de las líneas de estudio con <i>Fuel Oil</i> N° 4	52
Tabla 3.16	Composición de gases de salida y eficiencia de combustión sin corregir para las líneas de estudio	55
Tabla 3.17	Composición de los gases de salida corregidos al 7 % de oxígeno	56
Tabla 3.18	Puntuaciones ponderadas de las líneas de estudio	59

Tabla AI.1	Datos de los ensayos de densidad relativa del fondo de destilación	75
Tabla AIII.1	Datos sin corregir de los ensayos de destilación de solventes del fondo de destilación	78
Tabla AV.1	Matriz de cálculo de poder calórico de fondo de destilación.	82
Tabla AVI.1	Datos curva de calibración etanol	83
Tabla AVI.2	Datos curva de calibración isopropanol	83
Tabla AVI.3	Datos curva de calibración propanol	84
Tabla AVI.4	Datos curva de calibración butanol	85
Tabla AVI.5	Áreas del cromatograma y sus concentraciones	85

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1	Diagrama del sistema de impresión flexográfico	2
Figura 1.2	Composición típica de una tinta flexográfica	4
Figura 1.3	Proceso de reciclado de tintas en la industria flexográfica	11
Figura 2.1	Esquema del trabajo experimental para el desarrollo del proyecto de titulación	20
Figura 2.2	Esquema de la fuente fija utilizada en la investigación	25
Figura 3.1	Distribución del volumen recuperado vs la temperatura	34
Figura 3.2	Residuo de la destilación del fondo de destilación	35
Figura 3.3	Cromatograma del solvente recuperado del fondo de destilación	36
Figura 3.4	Termograma del fondo de destilación	44
Figura 3.5	Termograma del fondo de destilación (pérdida de peso en todo el rango de temperatura)	45
Figura 3.6	Termograma comparativo de dos muestras de fondo de destilación	46
Figura 3.7	Fuente fija de combustión: caldero del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIQA de la EPN	49
Figura 3.8	Tanque alterno de alimentación	54
Figura AII.1	Resultado del análisis elemental enviado por el INER	76
Figura AVI.1	Curva de calibración etanol	83
Figura AVI.2	Curva de calibración isopropanol	84
Figura AVI.3	Curva de calibración propanol	84
Figura AVI.4	Curva de calibración butanol	85
Figura AX.1	Informe de cloruros realizado por el CICAM	89
Figura AXI.1	Informe de la caracterización del fondo de destilación	90
Figura AXI.2	Informe de la caracterización del Diésel	91

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Determinación de la densidad del residuo: resumen de la norma de la norma ASTM D5057-10	74
ANEXO II	
Resultado del análisis químico elemental del fondo de destilación	76
ANEXO III	
Procedimiento para la destilación de solventes: resumen de la norma ASTM D1078 – 11	77
ANEXO IV	
Determinación del punto de inflamación en vaso cerrado (PENSKY-MARTENS)	79
ANEXO V	
Determinación del poder calórico: resumen de la norma ASTM D-240	81
ANEXO VI	
Curvas de calibración empleadas en la cromatografía de gases	83
ANEXO VII	
Determinación del contenido de material volátil, material combustible y cenizas: resumen de la norma ASTM E1131-08	86
ANEXO VIII	
Cálculo de las propiedades de las líneas de estudio	87
ANEXO IX	
Cálculos para correcciones de las emisiones gaseosas	88
ANEXO X	
Informes del análisis realizado para el fondo de destilación en el CICAM para determinación de cloruros	89
ANEXO XI	
Informes de los análisis realizados para el fondo de destilación y para el diésel en el Laboratorio de Petróleos	90

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue estudiar el uso de los residuos de la recuperación de solventes de la industria flexográfica como combustible en una fuente fija. Los residuos son recuperados mediante destilación simple y son considerados residuos peligrosos.

Se realizó la caracterización física, química y térmica del residuo en estudio. Las propiedades físicas analizadas fueron la densidad y la viscosidad, como análisis químico se realizó un análisis elemental, y se determinaron los solventes presentes mediante cromatografía de gases, el poder calórico y punto de inflamación se determinaron como parámetros térmicos y para conocer la composición proximal se realizó un análisis de termogravimetría.

El poder calórico del fondo de destilación fue de 21,75 MJ/kg, que representa el 51 % del poder calórico del diésel, el punto de inflamación fue de 24,5 °C, por lo cual es un líquido inflamable y no se puede considerar como combustible por sí solo.

En el estudio se planteó el uso de combustibles fósiles para formar mezclas con el residuo, con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas del mismo. Se utilizó diésel y *Fuel Oil* N° 4, las propiedades analizadas fueron densidad, viscosidad, cantidad de azufre total, poder calórico y punto de inflamación. Se evaluaron 4 líneas de estudio: el residuo puro, residuo-diésel 75/25 % masa, residuo-diésel 50/50 % masa, residuo-diésel 25/75 % masa y de manera análoga mezclas similares con *Fuel Oil* N° 4. Cada mezcla fue caracterizada de igual manera que los combustibles fósiles.

Se realizaron pruebas de combustión con cada una de las líneas de estudio, de estos ensayos se registraron datos de composición de gases de chimenea y eficiencia de combustión. Se evaluaron las mezclas de acuerdo a la composición de gases obtenida, a la eficiencia de combustión, poder calórico, punto de inflamación y porcentaje de sustitución de combustible fósil. Las mezclas con *Fuel*

Oil N° 4 no fueron combustionadas debido a limitaciones técnicas del quemador de la fuente fija.

La línea 4 correspondiente a la mezcla con composición en masa de 75 % de diésel y 25 % de fondo de destilación, presentó los mejores resultados, otorgando la misma importancia a los parámetros térmicos y ambientales, de esta manera la cantidad teórica de combustible fósil que puede ser sustituida de acuerdo al poder calórico es 12,5 % en masa.

Esta investigación aporta un avance para encontrar una alternativa en el uso del fondo de destilación como sustituto de un combustible fósil, pero no es concluyente debido a que no se logró realizar un número significativo de repeticiones en los ensayos de combustión, debido a limitaciones técnicas de la fuente fija.

Es necesario abarcar el análisis de metales pesados en el fondo de destilación inicial y posterior a los ensayos de combustión para determinar su presencia en las emisiones gaseosas.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad a nivel mundial las industrias de impresión flexográfica generan grandes cantidades de residuos provenientes de la recuperación de solventes. Luis, Amelio, Vreysen, Calabro, & Van der Bruggen, (2012) proponen el tratamiento de mezclas de residuos de solventes mediante la destilación en lote y la destilación continua e incineración con recuperación de energía; sin embargo la tecnología más apropiada se determina dependiendo de las características fisicoquímicas de la mezcla.

En el año 2010, el negocio de empaques flexibles en Ecuador demandó cerca de 2 000 toneladas de consumos en tintas, barnices y bases para impresión por sistema flexográfico (Córdova y Bedón, 2013, p.45). Durante el proceso de impresión se utilizan grandes cantidades de solventes orgánicos, los mismos que no pueden ser reutilizados en el proceso productivo debido a que son contaminados con tintas y otros componentes (Amelio, Genduso, Vreysen, Luis, & Van der Bruggen, 2014, p. 3 058).

Generalmente para el tratamiento de residuos de industrias en las que se usan solventes se emplean tecnologías como la destilación para su recuperación. Sin embargo, el ámbito económico prevalece sobre razones técnicas y se renuncia a su uso. Debido a esto los residuos son utilizados como combustible. Para dichos usos se necesita una valoración minuciosa de las propiedades del desecho, las mismas deben tener coherencia con las características del proceso en el que se procura efectuar la combustión (CONAMA, 2009, p.1).

El procesamiento de desechos peligrosos en hornos de cemento mediante incineración es adecuado, considerando situaciones rigurosamente vigiladas y en el marco regulatorio ambiental ecuatoriano se considera dentro de los acuerdos ministeriales 48 y 61 (MAE, 2011,2015). El reemplazo de combustibles convencionales, fósiles o derivados del petróleo, como son el búnker, coque, gas natural, diésel y carbón, por combustibles provenientes de desechos con

propiedades peligrosas y otros remanentes, es una situación común en países desarrollados a lo largo de los últimos 30 años (MAE, Acuerdo Ministerial 48, 2011).

Según el Acuerdo Ministerial 061 es imperativo para las compañías privadas productoras del desecho el promover e implantar proyectos de utilización, tratamiento o reciclaje, como norma para la disminución de la cantidad de desechos peligrosos y/o especiales que deben ser tratados por gestores ambientales autorizados en la disposición final de los residuos generados (MAE, Acuerdo 061, 2015).

La finalidad de este proyecto es estudiar el uso de los fondos de destilación provenientes de la recuperación de solventes de la industria flexográfica, como parte de un combustible para una fuente fija, mediante la caracterización del residuo y la evaluación de su combustión, de esta manera se evitaría que el fondo de destilación sea incinerado sin recuperar su energía, lo cual está dentro de la normativa ecuatoriana y es prioridad ambiental.

En esta investigación no se logró concluir de manera favorable al uso de los residuos como sustituto de un combustible fósil. Es necesario incluir un mayor número de ensayos de combustión en otro tipo de fuentes fijas diferentes a la usada, además de realizar análisis de metales pesados de la muestra inicial y después de los ensayos de combustión en las emisiones gaseosas generadas.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 SISTEMA DE IMPRESIÓN FLEXOGRÁFICO

1.1.1 LA IMPRESIÓN FLEXOGRÁFICA

La impresión flexográfica es una técnica moderna de impresión directa que impregna una imagen en un sustrato a través de una placa rígida y tinta de rápida evaporación. Es un método de impresión eficiente y rentable que debe su crecimiento a las mejoras continuas en la calidad de la obra impresa producida. La flexografía es el método predominante de impresión en la industria del embalaje, además también se está expandiendo en otros segmentos de impresión, por lo cual ocupa un gran porcentaje del mercado de la industria gráfica en la actualidad (Johansson, Lundberg y Ryberg, 2012, p. 325).

La gama de materiales impresos por flexografía para diferentes aplicaciones es amplia, la flexografía es utilizada para envases flexibles y de cartón ondulado, cajas plegables para leche y otros líquidos, cajas de cartón de alimentos y recipientes de plástico rígido, varios tipos de hojas de papel y bolsas, etiquetas y envolturas de regalo, entre otras aplicaciones incluyen toallas, pañuelos y servilletas, así como periódicos y libros (CONAMA, 1999, p. 7).

El principio de una unidad de impresión flexográfica se observa en la Figura 1.1, la tinta en flexografía requiere el uso de un rodillo *anilox*, que permite transferir la tinta y una rápida impresión, el uso de un mecanismo de rasqueta controla la cantidad de tinta retenida en el rodillo *anilox* y disponible para ser transferida a la placa de impresión (Cusdin, 2014, p. 10).

La placa de impresión flexográfica, o *cliché*, que se monta en el cilindro de impresión es fabricada de caucho o de un fotorpolímero, esta placa de impresión flexible permite una impresión de buena calidad. El área de imagen recibe la tinta que se transfiere al sustrato de impresión cuando el sustrato se presiona contra la placa y el cilindro de impresión (Cusdin, 2014, p. 10).

La presión entre el rodillo *anilox* y la plancha, así como la presión entre la placa de impresión y el sustrato, se deben ajustar cuidadosamente para dar una impresión uniforme sin áreas con exceso de tinta en el trabajo impreso (Cusdin, 2014, p. 10).

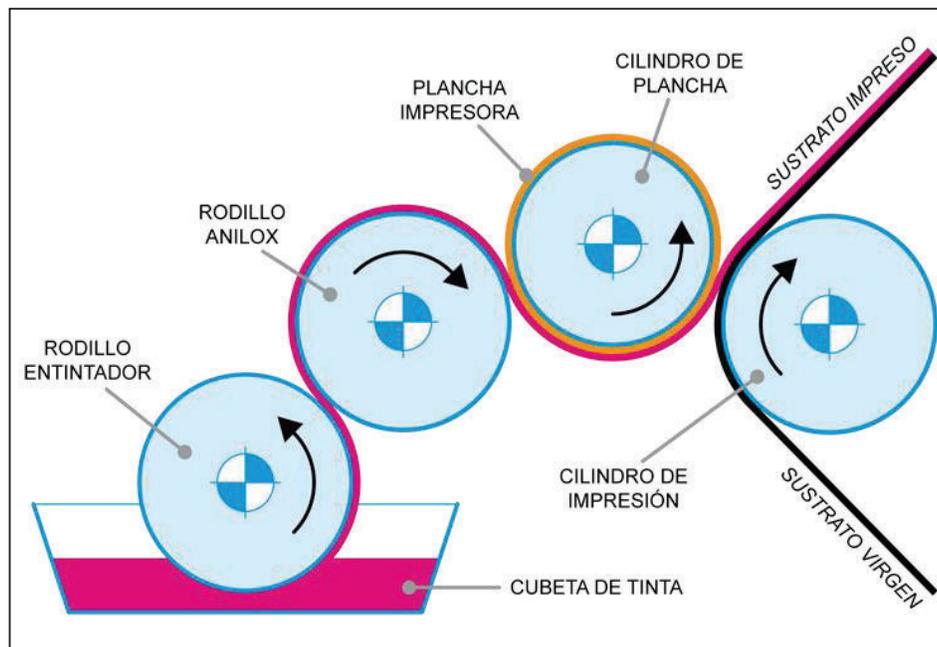


Figura 1.1 Diagrama del sistema de impresión flexográfico
(Johansson et al., 2012, p. 326)

Las propiedades fisicoquímicas de la tinta deben ser cuidadosamente elegidas para satisfacer las condiciones de impresión. El espesor aproximado de la película de tinta aplicada al sustrato en flexografía es normalmente de 2 a 4 μm y depende del tipo de trabajo que se realiza, de la velocidad de la prensa, de las características de transferencia de la tinta y de la naturaleza de la superficie del sustrato (Cusdin, 2014, p. 15).

1.1.2 TINTAS EN FLEXOGRAFÍA

En la impresión flexográfica se usa una placa de plástico o de caucho con imágenes o texto específicos, se utiliza la flexografía con frecuencia para imprimir

un material no absorbente, por lo que la tinta debe ser capaz de secarse a través de la evaporación del disolvente. La tinta es volátil y tiene que ser transferida rápidamente del conducto de tinta a la forma de impresión a fin de no secar el rodillo *anilox*, solventes como el etanol y el isopropanol que son usados en estas aplicaciones tienen índices de volatilidad de 1,4 y 2,5 respectivamente (Cusdin, 2014, p. 14).

Los aglutinantes utilizados para las tintas flexográficas se derivan típicamente de recursos de combustibles fósiles y de la celulosa; los ligantes basados en celulosa están representados por nitrocelulosas y el acetato de celulosa (Niaounakis, 2014, p. 425).

Composiciones de tintas flexográficas convencionales son normalmente realizadas a base de acrílico, metacrílico-epoxi o resinas de polímeros a base de estireno, las resinas acrílicas y epoxi están presentes en 90 % en peso de las composiciones de tinta flexográfica (Niaounakis, 2014, p. 425).

Existen tendencias en los últimos años para reemplazar las resinas convencionales por biodegradables, además, se están realizando esfuerzos para reducir el contenido de disolventes orgánicos volátiles para limitar su impacto sobre el medio ambiente (Niaounakis, 2014, p. 425).

En la Figura 1.2 se muestra la composición típica de una tinta para flexografía, los valores presentados pueden variar de acuerdo a su uso específico, tomando en cuenta el vehículo, sea solvente o agua, y además el material sobre el cual se va a realizar la impresión (Niaounakis, 2014, p. 425).

La composición de una tinta comprende un medio líquido, partículas de pigmento y al menos una suspensión de aglutinante, normalmente dicha composición de tinta contiene un aglutinante de polisacárido a base de madera, seleccionado a partir del grupo de nanocelulosas, hemicelulosas, celulosas, derivados y combinaciones, se prefiere que el aglutinante de polisacárido esté presente en

una cantidad eficaz para modificar las propiedades fisicoquímicas de la composición (Niaounakis, 2014, p. 425).

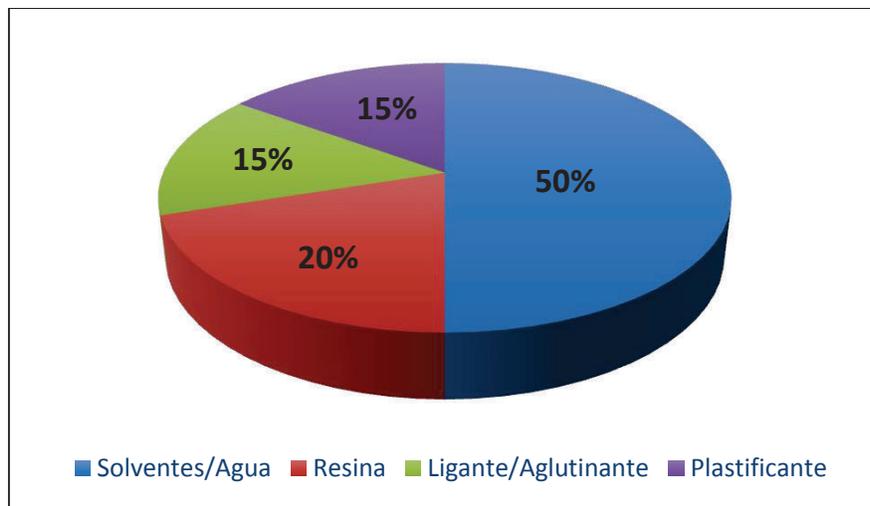


Figura 1.2 Composición típica de una tinta flexográfica
(Modificado de: Niaounakis, 2014)

Por lo general se evita el uso de disolventes orgánicos halogenados en la composición de tinta que se utiliza para la impresión flexográfica, se selecciona entre metil etil cetona, acetato de etilo, tolueno o alcohol isopropílico, aunque puede tener otro alcohol como etanol por su bajo costo en comparación con el isopropanol (Cusdin, 2014, p. 15).

1.1.3 INDUSTRIA FLEXOGRÁFICA EN ECUADOR

La industria flexográfica en el Ecuador ha estado presente ya hace varias décadas. El negocio de empaques flexibles en el año 2010 demandó aproximadamente 2 000 toneladas de tintas, barnices y bases para impresión bajo este sistema (Córdova y Bedón, 2013, p.45).

En Ecuador el 100 % del mercado de impresión flexográfico se encuentra distribuido entre 48 empresas (la mayoría de las cuales se encuentran en Guayaquil y Quito) que se dedican a la impresión de empaques flexibles la mayoría, material de embalaje y etiquetas, entre otros materiales en los que se

utilizan tintas a base de solvente para su producto final (Córdova y Bedón, 2013, p.45).

1.2 RESIDUOS GENERADOS EN LA INDUSTRIA FLEXOGRÁFICA

La industria flexográfica utiliza productos químicos, que ingresan con propiedades peligrosas determinadas y posteriormente a su uso en el proceso, quedan como residuos peligrosos. Los residuos que se producen en la industria flexográfica se pueden clasificar en sólidos, líquidos y emisiones gaseosas (CONAMA, 1999, p. 16).

1.2.1 RESIDUOS PELIGROSOS

Se consideran residuos peligrosos todos los materiales sean estos fluidos o sólidos, provenientes de las industrias en las que se produce, se transforma, se recicla, se utiliza o se consume cualquier compuesto con propiedades de reacción, inflamación, corrosión, infección, o toxicidad, que constituyan un peligro para la salud humana, los recursos naturales y el medio ambiente de acuerdo a las leyes y mandatos vigentes (MAE, Acuerdo 048, 2011). Las definiciones de las principales propiedades de los residuos peligrosos son las siguientes:

Inflamables: son sustancias líquidas o mezclas, que están en posibilidad de contener suspensiones de sólidos, y que dejan libres emanaciones, que pueden encender a temperaturas inferiores a 60 °C, generalmente son productos que se transportan a una temperatura mayor a su punto de inflamación. Se aseguran disminuyendo su concentración, mediante disoluciones en agua o en otro disolvente (ONU, 2011, p. 89).

Corrosivas: son sustancias que por su reacción química, puede causar deterioro grave a cualquier superficie con la que tenga contacto, como puede ser la piel, metales, textiles, etc. Se consideran corrosivos a líquidos o sólidos que tocan las

superficies, como a gases y vapores que en cierta cantidad causan graves lesiones al cuerpo humano, como son las quemaduras de nivel superior. Algunos ejemplos son los ácidos y cáusticos, (ácido con pH menor a 2,0 o cáustico superior a 12,5) (ONU, 2011, p. 89).

Reactivas: son sustancias que reaccionan de manera espontánea, son térmicamente inestables, que pueden experimentar una descomposición exotérmica intensa, incluso en ausencia de oxígeno (ONU, 2011, p. 90).

Tóxicas: son sustancias líquidas o productos sólidos que ocasionan fuertes deterioros a la salud humana, llegando a producir hasta la muerte, al ser introducidos, aspirados o al entrar en contacto con la piel. Entre los ejemplos están los cianuros, las sales de metales pesados, plaguicidas, residuos como cromo, plomo, y plata (ONU, 2011, p. 90).

Infeciosas: son sustancias que poseen organismos microscópicos patógenos, como suelen ser bacterias, hongos, parásitos, virus e incluso híbridos o mutantes, que pueden producir una enfermedad por contagio a los animales o a las personas (ONU, 2011, p. 90).

Entre los productos químicos peligrosos considerados de uso frecuente en la industria gráfica y de impresión están el cloruro de metileno, tricloroetano, xileno, acetona, acetato de etilo, metil isobutil cetona, alcohol de n-butilo, metanol tolueno, metil etil cetona, isobutanol, piridina, benceno, 2-toxietanol (Amelio et al, 2014, p. 3 058).

La clasificación de residuos peligrosos no concluye con las sustancias químicas, los insumos que permanecieron en contacto con los químicos pueden clasificarse también como materiales peligrosos. Entre estos están los paños de limpieza, los materiales y los filtros que absorben o separan los vapores o los líquidos de las sustancias químicas peligrosas. La disposición de los dispositivos de prevención de escurrimientos es como la de los residuos peligrosos (Castells, 2005).

Cuando ya se ha utilizado un producto químico y el mismo no tiene uso alguno en el proceso, se cataloga como un residuo peligroso. De manera general las instituciones reguladoras definen como residuo peligroso a cualquier sustancia química que no se haya usado en el lapso de un año (Castells, 2005)

1.2.2 RESIDUOS SÓLIDOS

Es posible diferenciar entre compuestos potencialmente peligrosos y los que no lo son; entre los residuos sólidos peligrosos están los *clichés* de impresión de caucho, debido a que éstos entran en contacto con las tintas. Otro residuo sólido es la cinta de doble cara que se usan para adherir los *clichés* a los tambores rotatorios de impresión, tienen bandas de PVC y almohadillada con dos clases de pegamentos (Shapiro, 2006).

Cuando las toallas o paños de limpieza son contaminados con la mezcla de limpieza de la prensa que contiene sustancias químicas catalogadas, tales como cloruro de metileno o cetona metil étilica (MEK), no es conveniente enviar estos materiales para su eliminación en un vertedero. La mejor opción para eliminar el desecho sería una instalación que utilizará el residuo peligroso como un combustible alternativo (Shapiro, 2006).

Se consideran residuos no peligrosos a los limpiones, que no han sido contaminados con las sustancias catalogadas (cloruro de metileno o MEK). Si los residuos muestran propiedades de ignición, pueden ser utilizadas como un combustible alternativo. Otros residuos como material no conforme o de rechazo, productos deteriorados y grandes cantidades de papel residual, también se consideran no peligrosos (Shapiro, 2006).

1.2.3 RESIDUOS LÍQUIDOS

En los pasos del procesamiento de fotografías e impresión se detectan las primeras fuentes de residuos líquidos. El residuo líquido se considera como una

composición de aguas provenientes del proceso de impresión, de aguas de enjuague, de compuestos reveladores y de aceites lubricantes (Fullana, 2010, p. 3).

Las tintas para impresión, de acuerdo a la tecnología de cada imprenta y a la acumulación al momento de su eliminación, se consideran un residuo peligroso; las pinturas usadas en litografía se catalogan como no peligrosas. Es importante no colocar ningún otro químico al disponer las tintas consideradas como residuos peligrosos, ya que colocar el material peligroso con el residuo no peligroso altera el perfil de ese residuo (Fullana, 2010, p. 3).

Los disolventes en las tintas, son generalmente peligrosos debido a sus características de inflamación. Varios solventes son perjudiciales y se los considera dentro de la clasificación de residuos peligrosos. Las mezclas de limpieza de la maquinaria contienen varios solventes, algunos de los cuales pueden ser inflamables e imponer riesgos tóxicos para la salud (Shapiro, 2006).

1.2.4 CONTAMINANTES AL AIRE

La contaminación al aire, compuesta principalmente por vapores provenientes de compuestos orgánicos volátiles (COVs) originarios de los disolventes para la limpieza, las tintas, alcoholes y otras soluciones de remojo, son generadas durante su aplicación y secado; de igual manera las instalaciones principales de impresión se consideran fuente de gases contaminantes como NO_x y SO_2 provenientes del consumo de energía fósil, en el uso de calderos para generación de vapor. Varias sustancias pueden causar olores desagradables o afectar a la salud y al medio ambiente (Fondo Social Europeo, 2006).

Las emisiones gaseosas no representan mayor grado de contaminación en los ambientes abiertos, pero su control debe ser riguroso en espacios cerrados debido a que sus vapores pueden constituir un riesgo para la salud de las personas que trabajan en estas instalaciones. (Fondo Social Europeo, 2006)

1.3 TRATAMIENTO DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA FLEXOGRÁFICA

1.3.1 TRATAMIENTO DE RESIDUOS LÍQUIDOS

La destilación en lote como la destilación continua e incineración con recuperación de energía, son dos alternativas para el tratamiento de cuatro mezclas de residuos de disolventes que se producen típicamente en la industria química: acetonitrilo-tolueno, acetonitrilo-tolueno-THF, acetato de etilo-agua y metanol-THF, con varias composiciones, cada alternativa es usada de acuerdo a las características de la mezcla (Luis et al., 2012)

Componentes como metanol, etanol, heptano, ácido acético, n-hexano, metil-etil-cetona, mono-cloro-benceno, iso-propanol, MTBE, di-metoxi-etano, iso-hexano, xileno, pentano, formaldehido, acetato de metilo, éter dietílico si están presentes en la mezcla, deben ser incinerados, ya que desde su recuperación no presentan beneficios ambientales (Amelio et al., 2014 p. 3 063).

Por otra parte, para los disolventes de alto impacto durante su producción, tales como THF, acetonitrilo, benzaldehido, acetato de butilo, alcohol bencílico, acetato de iso-amilo y acetato de iso-butilo, la destilación se convierte en la mejor tecnología con el fin de minimizar la producción de estos disolventes (Amelio et al., 2014 p. 3 063).

1.3.1.1 Tecnologías para el tratamiento de líquidos peligrosos en la industria gráfica

Actualmente, se usa un sistema de recuperación de solventes en la industria gráfica a partir del lodo de tintas, este proceso es la destilación, los solventes recuperados se utilizan nuevamente en la actividad productiva, pero no se puede recuperar todo el solvente debido a que la resina normalmente fabricada a base de nitrocelulosa, tiene propiedades explosivas si se remueve todo el disolvente (Fullana, 2010, p. 3).

Como producto de la destilación se obtiene lodo de tinta, que es una mezcla de pigmentos de distintos colores dispersos en una disolución de resina, aditivos y el resto de disolvente no destilado (Fullana, 2010, p. 3).

El lodo se maneja como residuo peligroso y tóxico, por las características de inflamación que le otorga el solvente, para su disposición final es tratado como combustible en industrias de cemento (Fullana, 2010, p. 3).

Existe un procedimiento para remover los residuos provenientes de la industria gráfica y recuperar los diferentes compuestos para su reciclaje como alternativa a la incineración, que genera un costo para el medio ambiente y no tiene valor agregado (Fullana, 2010, p. 3).

Reciclado de tinta de impresión

El procedimiento, consta de algunas etapas, las principales son la floculación, centrifugación, destilación y secado mediante el cual se obtiene el solvente, el barniz (resina con disolvente y aditivos) y los pigmentos del residuo de tinta. La floculación une los pigmentos de las tintas en coágulos más grandes por efecto de un floculante, posteriormente, a través de una centrifuga a 10 000 rpm, se separa el barniz del solvente. En la etapa final, mediante la destilación, se separa el barniz, cuya resina es soluble, del solvente. Por otro lado, los pigmentos de tinta son expuestos a secado para eliminar los restos de solvente (Fullana, 2010, p. 3).

Mediante el proceso descrito se recupera solvente y barniz compuesto por resina, aditivos y parte de solvente, que son aptos para ser usados en la fabricación de tintas de impresión flexográfica, de forma que las empresas, que son las mismas empresas productoras del residuo, pueden usar el producto reciclado contribuyendo así a sus respectivos planes de minimización de residuos. Del tratamiento también resulta un pigmento de color negro-grisáceo, que es usado en la elaboración de tintas negras para impresión *offset*, en papel y en la impresión de prensa escrita. En la Figura 1.3 se puede observar el diagrama del proceso detallado. (Fullana, 2010, p 3).

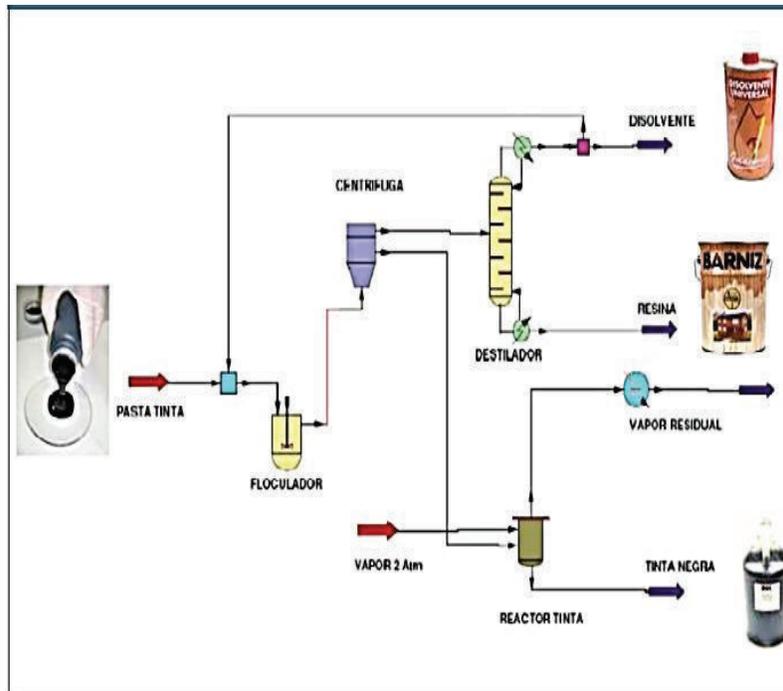


Figura 1.3 Proceso de reciclado de tintas en la industria flexográfica (Fullana, 2010)

1.3.1.2 Tecnología aplicada para el tratamiento de residuos líquidos de la industria flexográfica en Ecuador

En el Ecuador, la empresa RESOLVET S.A presta un servicio tecnificado de recuperación de solventes por destilación simple, los productos que se obtienen son: mezcla de solventes recuperados y lodos de destilación de solvente (MAE, Acuerdo Ministerial 142, 2012).

Actualmente se obtiene como residuo 300 t/año del proceso de recuperación de solventes, RESOLVET S.A y sus clientes generan al menos 25 t/año de residuo y su manejo involucra costos de miles de dólares por tonelada para su transporte y tratamiento. Los lodos de destilación de solvente son al momento incinerados con gestores autorizados por el Ministerio de Ambiente. Estos lodos de destilación son incinerados sin que se aproveche su elevado contenido energético y las emisiones gaseosas entregadas al ambiente producto de su incineración, constituyen una problemática ambiental y representan una contaminación potencial.

En el país no existen estudios previos del uso de residuos de la recuperación de solventes, en el presente estudio se plantea una metodología para aprovechar el alto contenido energético de los mismos, se conoce que residuos de solventes tienen un poder calórico superior a 22,1 MJ/kg, para ello es necesario plantear la posibilidad de su uso como combustible alternativo o sustituto parcial de un combustible fósil (Seyler, Hellweg, Monteil y Hunherbuhler, 2005, p. 127).

1.4 COMBUSTIBLES A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA FLEXOGRÁFICA

1.4.1 PROPIEDADES DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Entre las propiedades importantes de los combustibles líquidos se tiene el poder calórico, la viscosidad, el punto de Inflamación y la cantidad de azufre total.

El poder calórico de un combustible muestra la cantidad de energía que puede entregar al ser combustionado, a mayor poder calórico mejor combustible. El valor del poder calórico superior de un combustible será mayor cuando la cantidad de carbono sea mayor, mientras se espera que la cantidad de azufre sea la menor posible, debido a que se considera contaminante en el campo de los combustibles (Fernández, 2009, p 4).

La viscosidad puede ser dinámica y cinemática, para encontrar la viscosidad cinemática se divide la viscosidad dinámica para la densidad del fluido. La viscosidad es importante en combustibles líquidos debido a que influyen en la facilidad con la que pueden ser inyectados y atomizados en la fuente de combustión (Márquez, 2005, p. 4).

Se debe aclarar que cada instalación, es decir cada fuente fija de combustión, sea esta un horno o un caldero, está diseñada para operar normalmente bajo propiedades físicas establecidas del combustible, estas condiciones de operación

serían los rangos limitantes para el uso de mezclas de combustibles alternativos con el fondo de destilación (IGNOU, 2010).

En instalaciones que usen diésel como combustible fósil en su operación normal, la viscosidad máxima de operación en la inyección del combustible está dada por el quemador, cada uno depende de su modelo y diseño. En el ámbito industrial se encuentran quemadores que operan de manera normal con fluidos combustibles de hasta 500 cP a la temperatura que son bombeados a la fuente fija (Waynecombustion, 2017).

En cuanto al punto de Inflamación se especifica que un líquido combustible es aquel que posee un punto de Inflamación igual o superior a 38 °C y como líquido inflamable el que lo tiene inferior a 38 °C (INSHT, 1999).

Es importante conocer la concentración de azufre en un combustible ya que afecta directamente en las emisiones de gases de azufre después de la combustión. El dióxido de azufre (SO₂) es el principal gas contaminante en la combustión de combustibles fósiles o alternativos que contienen azufre en su composición (IGNOU, 2010).

1.4.2 COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS

Los combustibles alternativos son las diferentes fuentes de energía que se emplean en sustitución de los combustibles fósiles, para el desarrollo de las actividades asociados a éstos. (Consejo Nacional de Energía, 2014). Algunos combustibles alternativos usados actualmente en la industria son:

Etanol: es un líquido combustible renovable que se obtiene de vegetales como maíz, caña de azúcar y pastos. Al usar etanol se puede disminuir la subordinación al petróleo y las emisiones de gas de efecto invernadero, el uso de combustible de etanol en Estados Unidos ha aumentado dramáticamente de 1,7 billones de

galones en el 2001 a cerca de 13,4 billones de galones en el 2014, (Fuel Economy, 2015)

Biobutanol: es un combustible que se obtiene por fermentación, análogo al etanol, y es posible elaborarlo a partir de la misma materia prima como la remolacha, la caña de azúcar, el grano de maíz, el sorgo, el trigo, etc. El biobutanol, aporta más energía que el etanol (etanol 27 MJ/kg y butanol 34 MJ/kg) y puede ser usado en automotores, sin tener que modificar los motores, mientras que el etanol aporta únicamente alrededor de tres cuartas partes de la energía que produce la gasolina convencional, el biobutanol podría producir hasta un 95% de la gasolina convencional (Consejo Nacional de Energía, 2014).

Otros combustibles: son desperdicios con la posibilidad de recuperar energía de su matriz, al ser utilizados como combustible en hornos rotatorios, como los de fabricación de cemento, en reemplazo de una cantidad de combustible fósil convencional. A menudo se los llama combustibles secundarios, de sustitución o combustibles derivados de desechos, por ejemplo: residuos de disolventes, llantas usadas, aceites, entre otros, y son insumos para la producción de *clínker*, derivados de los flujos de desechos que contribuyen como energía, dentro de estos también se consideran a los desechos peligrosos (MAE, Acuerdo Ministerial 48, 2011).

Los combustibles alternativos reducen la vinculación energética de los combustibles fósiles o tradicionales y, al mismo tiempo, minimiza las emisiones de gases contaminantes al ambiente. Además, su uso como combustible sustituto tiene muchos beneficios, entre los que se puede mencionar el menor requerimiento de explotación de recursos no renovables y una disminución en la huella medioambiental (Cedano, 2012, p. 20) A menudo se usan como combustibles alternativos, varios tipos de residuos que presenten baja o media toxicidad, tales como:

- Aceites residuales

- Fangos con aceites o hidrocarburos
- Restos de refinación
- Residuos de destilación
- Desechos de asfalto
- Sedimentos ácidos
- Desechos de la elaboración de tintas (solventes, etc.)
- Fangos de tintas y pinturas
- Desechos de la industria química
- Subproductos de hidrocarburos
- Hidrocarburos con fangos
- Lodos y aguas residuales de procesos industriales (Cedano, 2012, p. 20)

1.4.3 FUENTES FIJAS DE COMBUSTIÓN

Los procesos industriales están ligados al uso de fuentes fijas que usan diversos tipos de combustibles, las principales fuentes fijas se detallan en la Tabla 1.1, en la que se menciona también los combustibles que usan comúnmente.

Tabla 1.1 Principales fuentes fijas y sus combustibles

Central termoeléctrica	Carbón, residuos de petróleo, gas natural (combustibles fósiles)
Caldera de fábrica	Gas, Diésel No. 2, <i>Fuel Oil</i> N°4 y N° 6,
Planta de turbina de combustión	Gas natural o aceite destilado
Horno de cemento	Combustibles fósiles, neumáticos, aceite usado, residuos peligrosos
Horno residencial o comercial	Gas natural o diésel N ° 2
Incineradores	Humos de gas natural, líquidos orgánicos y sólidos

(EPA, 2003)

Fuente fija es aquella instalación o conjunto de instalaciones que tiene como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales o de servicios, que emite o puede emitir contaminantes al aire debido a procesos de combustión desde un lugar fijo e inamovible (MAE, 2012, p. 20).

Para conocer si la composición de gases está dentro de la normativa ambiental establecida se presenta la Tabla 1.2 en la cual se indica los límites permisibles de cada contaminante, de acuerdo al tipo de combustible utilizado y de acuerdo a la fuente fija utilizada, la tabla fue obtenida de la norma técnica de calidad de ambiente emitida en 2014 por la secretaria de ambiente del Distrito Metropolitano de Quito.

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de concentraciones de emisión al aire para fuentes fijas de combustión (mg/Nm³)

Contaminante	Combustible	Fuente fija existente: con autorización de entrar en funcionamiento hasta marzo de 2013	Fuente fija nueva: en funcionamiento a partir marzo de 2013
Material particulado	Sólido sin contenido de azufre	200	70
	<i>Fuel Oil</i>	200	50
	Diésel	150	50
Óxidos de nitrógeno	Sólido sin contenido de azufre	900	600
	<i>Fuel Oil</i>	700	400
	Diésel	500	400
	Gaseoso	140	140
Dióxido de azufre	<i>Fuel oil</i>	1 650	1 650
	Diésel	1 650	1 650
Monóxido de carbono	Sólido sin contenido de azufre	1 800	1 800
	<i>Fuel Oil</i>	300	120
	Diésel	250	120
	Gaseoso	100	80

Condiciones: mg/Nm³: miligramos por metro cúbico de gas de combustión en condiciones normales, mil trece milibares de presión (1 013 mbar) y temperatura de cero grados centígrados (0 °C), en base seca y corregidos al 7 % de oxígeno, excepto para fuentes de combustión abierta, cuyas concentraciones deberán corregirse al 18 % (Secretaria de ambiente-DMQ, 2014).

Algunas fuentes fijas como los hornos de cemento permiten el uso de variedad de combustibles alternativos, como son las llantas usadas, aceites residuales y residuos peligrosos. Los residuos de la recuperación de solventes pueden ser usados para tal uso, para lo cual, se debe analizar una adecuada sustitución

parcial de combustible fósil por este tipo de residuos que son considerados peligrosos (EPA, 2003).

1.4.4 PROCESAMIENTO DE DESECHOS PELIGROSOS EN HORNOS DE CEMENTO

El procesamiento hace referencia a la utilización de residuos peligrosos y otros materiales de desecho en industrias como las de cemento, cal, fabricación de acero, centrales eléctricas o cualquier planta de combustión grande. Significa el reemplazo del combustible fósil, considerado el principal, por desechos, lo que permite la recuperación de energía y materiales a partir de residuos. Los materiales y desechos usados para el coprocesamiento se conocen como combustible (MAE, Acuerdo Ministerial 48, 2011).

La calcinación que ocurre dentro de los hornos cementeros es adecuada para realizar el coprocesamiento de residuos peligrosos bajo condiciones controladas y puede ser considerado en el marco regulatorio ambiental ecuatoriano. El reemplazo de combustibles fósiles o derivados del petróleo, tales como búnker, coque, gas natural, diesel y carbón, por combustibles derivados de desechos peligrosos y otros desechos, es una práctica común en países desarrollados hace más de 30 años (MAE, Acuerdo Ministerial 48, 2011).

De manera general se necesita que los desechos sean tratados por gestores autorizados para que sean homogéneos y tengan características fisicoquímicas que faciliten su uso en industrias como la del cemento, de esta manera son combustibles alternativos “seguros” que no provoquen combustiones no deseadas en el interior del horno y no afecten el producto final (López, Cobo, Blanco y Gutiérrez, 2012, p. 49).

Los desechos que pueden ser valorados en un horno de cemento son: neumáticos fuera de uso (NFU), harinas animales, líquidos (disolventes, aceites usados, barnices), biomasa (madera, lodos) o plásticos (López, Cobo, Blanco y Gutiérrez, 2012, p. 49).

Los líquidos son sustancias adecuadas para ser usadas como combustible alternativo en un horno de cemento. Es importante establecer diferentes técnicas de *“blending”* (pretratamiento previo necesario para estas sustancias), con la finalidad de ser homogeneizadas asegurando tanto una correcta incineración dentro del horno, con gases de combustión a la salida aceptable desde el punto de vista ambiental. Los valores de poder calorífico van desde 8 500 kcal/kg de los aceites usados hasta los 5 000 kcal/kg de los barnices y disolventes (López et al., 2012, p. 49).

El uso de residuos de desecho como sustituto de combustible fósil en la industria del cemento, mediante el modelo de asignación de entradas múltiples que tiene en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los disolventes residuales tales como la composición elemental y el valor calorífico neto, se basa en un conjunto de ecuaciones y datos sobre la mezcla de combustible, la composición del combustible y las concentraciones de metales pesados en las emisiones gaseosas (Seyler, Hellweg, Monteil y Hunherbuhler, 2005, p. 127).

El modelo calcula los "insumos evitados" y los "cambios en las emisiones" que surgen de la sustitución de combustibles fósiles por disolventes residuales. Los resultados muestran que la incineración de disolventes en hornos de cemento generalmente reduce el impacto global de la producción de clínker debido a que los combustibles fósiles son reemplazados (Seyler et al., 2005, p. 127).

Un análisis de sensibilidad reveló que el modelo es especialmente sensible a la mezcla de combustible, las propiedades del carbón, el valor calorífico neto, así como al contenido de nitrógeno y carbono. Los coeficientes de transferencia son también inciertos, pero esta incertidumbre no es relevante ya que la cantidad de metal pesado emitido en la atmósfera es pequeña (Seyler et al., 2005, p. 127). Las mezclas de solventes evaluados fueron: tolueno, etanol con trazas de metales pesados, 95 % etil acetato y agua, y 99 % 1-butanol y cloruro de metileno, los cuales no superan los límites de metales pesados al ser utilizados como sustituto de combustible fósil, excepto el etanol para Cu, Ni y Zn (Seyler et al, 2005, p. 127).

Parámetros de control en combustibles alternativos

El aprovechamiento energético de desechos consiste en el reemplazo parcial del combustible, comúnmente carbón de coque de petróleo, por otro alternativo hasta un porcentaje máximo de reemplazo de un 20 % (López et al., 2012, p.49).

Las limitaciones principales en los procesos son las ambientales y las de la tecnología de elaboración del cemento, debido a que es indispensable cumplir estrechamente la legislación en materia de medio ambiente, y por otro lado, que el uso de combustibles alternativos no afecte a la calidad del producto final. Se deberá controlar la cantidad presente en el interior del horno de las siguientes sustancias:

Cloro: el cual reacciona con los álcalis y forma cloruros que son transportados por los gases y precipitan en los intercambiadores de calor causando incrustaciones y atascos en los ciclones. Los cloruros dependen del tipo de material de la tubería siendo los más comunes el cloruro de hierro (FeCl_3) y el cloruro de cobre (CuCl_2) (López et al., 2012, p.49)

Azufre: su exceso puede dar lugar a la formación de anillos de costra en el horno rotatorio. El azufre del combustible se transforma en sulfatos que mejora el rendimiento de una cementera mediante el empleo de combustibles alternativos (López et al., 2012, p. 49).

Metales pesados: la mayoría de los metales se retienen en el interior de la matriz cristalina del *clínker*. Para el caso del Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, V y Zn se ha medido porcentajes de retención en el proceso superiores al 99 %. En el caso de metales más volátiles, como el Hg y el Tl, los porcentajes de retención son menores, lo que obligará a controlar su concentración en las materias primas y en los combustibles (López et al., 2012, p. 49).

2 PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación consistió en el estudio del uso del fondo de destilación de una industria flexográfica, que actualmente es considerado como un residuo peligroso, como un posible combustible alternativo a ser usado puro o en combinación con un combustible fósil tradicional, el diésel y el *Fuel Oil* N °4 fueron los combustibles utilizados en la investigación, debido a que son los más utilizados en la industria.

El esquema de la metodología seguida se indica en la Figura 2.1

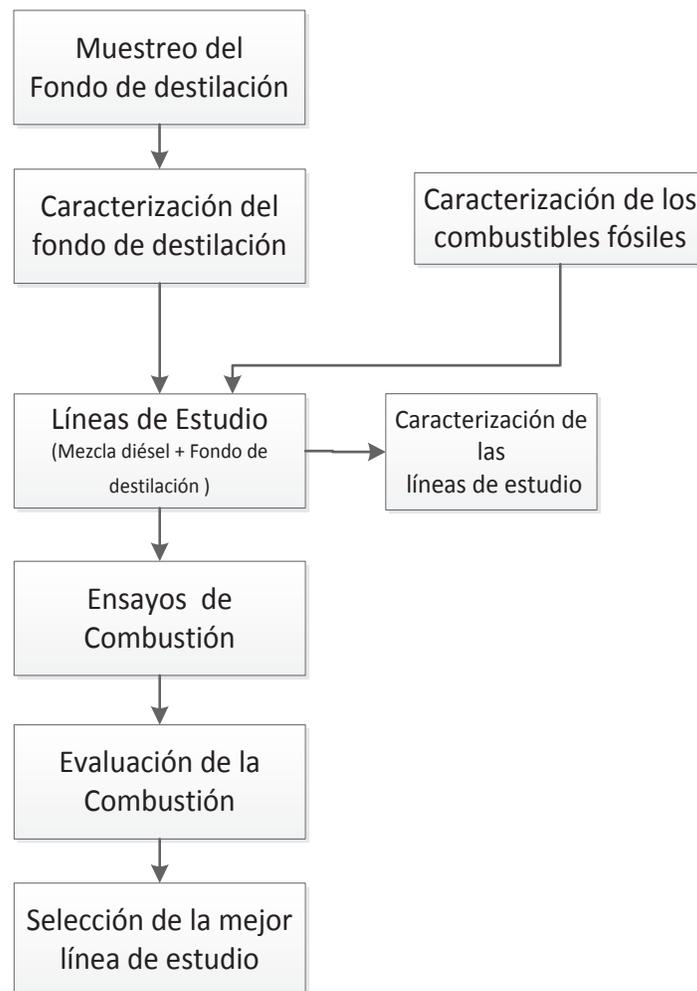


Figura 2.1 Esquema del trabajo experimental para el desarrollo del proyecto de titulación

2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA LOS FONDOS DE DESTILACIÓN

2.1.1 MUESTREO DEL FONDO DE DESTILACIÓN

El muestreo se realizó de acuerdo a la norma NTE INEN-ISO 5667-13 (NTE-INEN-ISO, 2014), que contiene el procedimiento para la toma de muestras de lodos de procesos industriales. Para cada análisis a realizar en el laboratorio se tomaron tres muestras de 250 mL en recipientes de vidrio de los tanques de almacenamiento de 55 galones.

Las muestras se tomaron de cada tanque previamente homogenizado mediante agitación. Las muestras para los análisis de combustión fueron tomadas en recipientes de mayor capacidad (16 kg aproximadamente) debido a la cantidad necesaria para los ensayos.

Las muestras fueron trasladadas en condiciones de ambiente frío a través de una caja de enfriamiento, luego almacenadas en el Laboratorio de Petróleos de la FIQA de la EPN para los análisis respectivos.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

Los parámetros analizados para la caracterización física del fondo de destilación de la recuperación de solventes en la industria flexográfica fueron los mencionados en la Tabla 2.1 Los ensayos fueron realizados por triplicado, el procedimiento se detalla en el Anexo I.

Tabla 2.1 Parámetros de caracterización física del fondo de destilación

Parámetro	Método
Densidad Relativa	ASTM D5057-10
Viscosidad	ASTM D562-10

2.1.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

2.1.3.1 Análisis químico elemental del fondo de destilación

Para conocer la composición química elemental del fondo de destilación y calcular el poder calórico teórico del mismo, se realizó este ensayo en el Laboratorio del Instituto de Eficiencia y Energías Renovables (INER) en el equipo SERIES II CHNS/O ANALYZER 2400, bajo la norma BS EN 16948:2015 (BS EN ISO, 2015), el resultado de este análisis se muestra en el Anexo II.

2.1.3.2 Determinación de los solventes presentes en los fondos de destilación

Los solventes presentes en el residuo se recuperaron a través un ensayo de destilación que se llevó a cabo en el Laboratorio de Petróleos del DIQ, mediante el mismo se determinó el rango de destilación de los solventes, además permitió conocer la cantidad de solvente recuperado, el residuo y las pérdidas, el ensayo se realizó según la norma ASTM D 1078-0 (ASTM, 2001), el ensayo fue realizado por triplicado y el procedimiento se detalla en el Anexo III.

La identificación de los solventes presentes en el fondo de destilación se realizó mediante cromatografía de gases, en el Laboratorio de Análisis Instrumental del DIQ, mediante el método D5830-14 (ASTM, 2014c). La muestra utilizada para el análisis fue el solvente recuperado en la destilación.

2.1.3.3 Cantidad de azufre total y de cloruros en el fondo de destilación

Se analizó el azufre total mediante la norma ASTM 4294-16 (ASTM, 2016), del Laboratorio de Petróleos del DIQ.

Se analizó la cantidad de cloro en forma de cloruros en el fondo de destilación como un parámetro controlado en residuos a ser usados como combustibles

secundarios o alternativos (Acuerdo Ministerial 048, MAE, 2011). El análisis se efectuó en el Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM) a partir de las cenizas del fondo de destilación, las mismas fueron obtenidas mediante calcinación, el método utilizado fue APHA 4500-CI B. El informe del resultado se encuentra en el Anexo X.

2.1.4 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

Los parámetros analizados son los detallados en la Tabla 2.2, se realizó cada ensayo por triplicado, en las instalaciones del Laboratorio de Petróleos y del Laboratorio de Termodinámica de la FIQA respectivamente, se detallan los procedimientos en los Anexos IV y V.

Tabla 2.2 Parámetros térmicos analizados para el fondo de destilación

Parámetro	Método
Punto de inflamación	NTE INEN 1493
Poder calórico	ASTM D-240

2.1.4.1 Determinación del contenido de material volátil, material combustible y cenizas.

El contenido de materia volátil, cenizas y carbono fijo se analizó mediante termo gravimetría analítica, en el Centro de Investigación Aplicada a Polímeros (CIAP) bajo la norma *E1131-08* (ASTM, 2014a) en el analizador termogravimétrico TGA-50 Shimadzu, mediante estos parámetros se estimó la composición proximal del residuo, las muestras a analizar fueron previamente secadas, el procedimiento se detalla en el Anexo VII.

Para encontrar el valor de cenizas se usó la calcinación en mufla a 750 °C durante dos horas, el ensayo fue realizado por triplicado en las instalaciones del Laboratorio de Petróleos de la FIQA.

2.2 ANÁLISIS DE LA COMBUSTIÓN EN FUENTE FIJA DE LOS FONDOS DESTILACIÓN COMO SUSTITUTO DE COMBUSTIBLE FÓSIL

2.2.1 ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE DIÉSEL Y *FUEL OIL* N° 4 EN UNA FUENTE FIJA

2.2.1.1 Caracterización del diésel y *Fuel Oil* N° 4

El diésel y el *Fuel Oil* N°4 usados en la investigación fueron caracterizados en el Laboratorio de Petróleos de la FIQA, mediante los parámetros de la Tabla 2.3. cada ensayo fue realizado por triplicado de acuerdo a cada método.

Tabla 2.3 Propiedades de caracterización del diésel y el *Fuel Oil* N° 4

Propiedad	Método de ensayo
Poder calórico	ASTM D 240
Punto de inflamación	INEN 1493
Contenido de azufre	ASTM D-4294
Viscosidad	NTE INEN 0810

2.2.1.2 Parámetros de combustión

La fuente fija utilizada se muestra en la Figura 2.2, correspondiente al caldero ubicado en el Laboratorio de Operaciones de la FIQA, el mismo que se utilizó para la evaluación de las líneas de estudio.

2.2.2 LÍNEAS DE ESTUDIO

Se utilizaron 4 mezclas que se detallan en la Tabla 2.4 como líneas de estudio, éstas fueron sometidas a los análisis correspondientes de viscosidad y punto de inflamación, la cantidad de azufre total y poder calórico fueron calculados de

manera teórica a partir de los datos obtenidos mediante la caracterización del residuo, del diésel y del *Fuel Oil* N° 4.



Figura 2.2 Esquema de la fuente fija utilizada en la investigación

Tabla 2.4 Composición de las líneas de estudio de fondo de destilación y diésel

Líneas de estudio	Diésel (% p/p)	Fondo de destilación (% p/p)
1	0	100
2	25	75
3	50	50
4	75	25

Los parámetros que fueron calculados o encontrados experimentalmente para las líneas de estudio son los mencionados en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Parámetros analizados para las líneas de estudio

Parámetro	Método	Observaciones
Poder calórico	ASTM D 240	Calculado
Punto de inflamación	INEN 1493	Experimental
Contenido de azufre	ASTM D-4294	Calculado
Viscosidad	NTE INEN 0810	Experimental

Las Ecuaciones 2.1 y 2.2 se usaron para calcular el poder calórico y el contenido de azufre empleando balances de masa y energía debido a que las proporciones en masa de las mezclas son conocidas.

$$PCS_{Mezcla} = x_f \times PCS_f + x_d \times PCS_d \quad [2.1]$$

$$\%_{Azufre} = x_f \times \%_f + x_d \times \%_d \quad [2.2]$$

Donde:

- x_f = % peso del fondo de destilación
- x_d = % peso del diésel
- $\%_f$ = % de azufre del fondo de destilación
- $\%_d$ = % de azufre del diésel
- PCS_f = poder calórico del fondo de destilación (MJ/kg)
- PCS_d = poder calórico del diésel (MJ/kg)

2.2.3 PARÁMETROS DETERMINADOS EN LOS ENSAYOS DE COMBUSTIÓN

Cuando las mezclas fueron caracterizadas, se realizó un ensayo de combustión para cada una de las líneas de estudio en la fuente fija destinada. En el ensayo se midió la temperatura y la composición de los gases de salida (O_2 , CO_2 , CO , NO_x , SO_2). Se realizó una sola prueba debido a limitaciones técnicas en el quemador de la instalación.

2.2.3.1 Emisiones gaseosas en base seca

Las emisiones gaseosas de interés bajo control regulatorio en el país son el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de azufre (SO_2) (Plan de la calidad del aire-MAE, 2012, p. 28); por lo cual el monitoreo de emisiones gaseosas del estudio se centró en estos compuestos.

La concentración de los compuestos antes mencionados se determinó a través un analizador instrumental de gases según la norma técnica de la calidad del aire (Secretaría de medio ambiente-DMQ, 2014).

Para cada ensayo se realizó una toma de gases de salida, la cual corresponde a una toma de 8 puntos durante 4 minutos, como tiempo mínimo requerido, en el cual cada punto es el promedio de 30 mediciones realizadas cada segundo por el equipo de medición de gases, al final se reporta el promedio de las 8 medidas registradas para cada parámetro medido, la eficiencia reportada es la calculada por el analizador de gases.

Las concentraciones de gases fueron corregidas en mg/m^3 para cumplir con los requisitos de la Ordenanza Metropolitana 138, y comparar los datos obtenidos con los límites máximos permisibles de concentraciones de emisión al aire para fuentes fijas de combustión, expresada en la norma técnica en la Tabla 1.2 (Secretaria de ambiente-DMQ, 2014, 2016)

2.2.3.2 Eficiencia de combustión.

De manera simultánea en la medición experimental de la concentración de las emisiones gaseosas, el analizador de gases mediante relaciones matemáticas basadas en las emisiones gaseosas cuantificadas, se determinó de forma directa el valor porcentual de la eficiencia de combustión de la mezcla empleada como combustible de la fuente (TESTO, 2017)

2.2.3.3 Cálculo del combustible fósil que podría ser sustituido

A partir del dato obtenido de poder calórico de la línea de estudio 1, se calculó la cantidad de combustible fósil que podría ser reemplazado en la combustión, mediante balances de materia y energía tomando como combustible base el diésel, el cual es el comúnmente usado en la industria ecuatoriana (EP-Petroecuador, 2015).

2.2.4 EVALUACIÓN DE LA COMBUSTIÓN DEL RESIDUO COMO COMPONENTE DE MEZCLA COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EN FUENTE FIJA.

Después de los análisis realizados con cada una de las líneas de estudio, se tomó como mejor opción la línea que obtuvo la mejor puntuación ponderada, considerando la cantidad de combustible fósil sustituido por fondo de destilación y poder calórico como parámetros térmicos, y considerando la composición de gases de salida evaluados y la eficiencia de combustión dentro de los parámetros ambientales. Se consideró una ponderación con igual peso para factores ambientales, factores térmicos y porcentaje de sustitución.

Los parámetros térmicos y ambientales tendrán la misma relevancia por lo que cada uno tendrá una ponderación del 50 % sobre la decisión final tomada (Amorós, 2007, p 17).

En la Tabla 2.6 se muestra el detalle de los parámetros que fueron tomados para la decisión de la mejor línea de estudio y su porcentaje de participación.

Tabla 2.6 Valores de ponderación de los parámetros utilizados para la selección de la mejor línea de estudio

Composición de gases	Eficiencia	Poder calórico	Punto de inflamación	Sustitución	Total
50,00 %	12,50 %	12,50 %	12,50 %	12,50 %	100 %

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

Los resultados de los análisis de los parámetros de las características físicas del fondo de destilación de acuerdo a los procedimientos detallados en la Sección 2.1.2 se presentan en la Tabla 3.1, también se incluye el valor calculado de la viscosidad cinemática.

Tabla 3.1 Resultados de la caracterización física del fondo de destilación

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	Desviación	Unidad	Método
Viscosidad Dinámica	2 100	2 090	2 160	2 117	38	cP	ASTM D562
Densidad	1,06	1,06	1,06	1,06	0,00	g/cm ³	ASTM D5057
Viscosidad Cinemática	1 979	1 968	2 035	1 994	36	cSt	Calculado

La densidad del fondo de destilación es mayor que la de combustibles tradicionales como el diésel de densidad 0,84 g/cm³ y que el *Fuel Oil N° 4* con 0,99 g/cm³. La diferencia de viscosidad entre el fondo de destilación y el diésel es de 21 %, y entre el *Fuel Oil* y el fondo de destilación corresponde a un 7 %.

Las diferencias encontradas no representan mayor dificultad al usar el fondo de destilación como un combustible ya que técnicamente la densidad no afecta en la combustión en sí, pero se conoce que los efectos de la densidad se observan en la velocidad con la que ingresan los combustibles a los equipos de inyección controlados mecánicamente (Poma, 2004, p 25).

Para el análisis de viscosidad dinámica de acuerdo al método establecido, se determinó su valor en cP medidos a 25 °C, el mismo que fue de 2 117 cP, a partir de este valor se calculó el valor de la viscosidad cinemática, este resultado fue de 1 994 cSt siendo un valor superior en comparación con combustibles convencionales como el diésel, que posee una viscosidad de 1 000 a 1 400 cSt a 25 °C con una diferencia del 42 % y en relación al *Fuel Oil 4*, que posee una

viscosidad dinámica de 3 906 cP a 25 °C , se tiene una relación en la que el fondo de destilación es 46 % menos viscoso que el *Fuel Oil* N° 4 (Canada Environmental, 1999, p. 3).

En resumen las propiedades físicas del fondo de destilación están dentro del rango de los combustibles fósiles convencionales que son usados en la industria, por lo cual su uso como parte de un combustible alternativo es viable, debido a que no se afectan las condiciones de inyección en instalaciones que usen normalmente uno u otro combustible fósil.

Sin embargo, la viscosidad elevada limita el uso del residuo puro como combustible alternativo por lo cual es necesario disminuir este valor, pudiendose utilizar mezclas con combustibles fósiles de menor viscosidad, por ejemplo el diésel. Otra opción para prescindir de la viscosidad como limitante es el uso de quemadores especializados para el uso de *Fuel Oil*, este tipo de quemadores poseen instalaciones de precalentamiento para disminuir la viscosidad del combustible.

3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

3.2.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL DEL FONDO DE DESTILACIÓN

El resultado del análisis químico elemental realizado al fondo de destilación se presenta en la Tabla 3.2, se visualiza los valores encontrados para carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

Los valores obtenidos del análisis indican los elementos básicos que forman parte de un combustible el cual puede ser de origen fósil o no, es imprescindible que en un residuo o material a ser usado como combustible posea altas cantidades de carbono, ya que será el principal componente en generar energía mediante su combustión.

Tabla 3.2 Análisis elemental del fondo de destilación

Elemento	Cantidad (%)
Carbón	46,41
Hidrógeno	10,38
Nitrógeno	1,68
Azufre	0,49

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)
(INER, 2016)

Por ejemplo en residuos de solventes como el etanol con trazas de metales pesados posee un porcentaje de carbono de 52,2 % y un poder calórico superior de 26,9 MJ/kg, mientras que el etil acetato posee 51,8 % de carbono y un poder calórico superior de 22,1 MJ/kg, (Seyler et al., 2005, p. 127) , mientras que el diésel posee un 84,0 % de carbono aproximadamente y su poder calórico superior es de 41,8 MJ/kg.

Para el residuo se tiene un porcentaje de 46,41 % de carbono, el contenido de carbono se atribuye principalmente a la presencia de compuestos orgánicos, en los componentes de las tintas y en los solventes de impresión. El contenido de carbono será el que de mayor aporte al poder calórico del fondo de destilación, el porcentaje de hidrógeno es de 10,38 % y también aporta energía al poder calórico, el nitrógeno tiene una presencia de 1,68 % y no aporta al poder calórico, el azufre que está presente con 0,49 % tiene aporte en el poder calórico y además será convertido dióxido de azufre principalmente en el proceso de combustión y formará parte de los gases de combustión.

El valor de azufre es inferior en comparación con otros combustibles fósiles como el búnker que llega a tener en su composición hasta un 2,5 % de azufre (NTE INEN 1983, 2015), lo cual es positivo ya que no se tendrá contaminación adicional por su presencia.

A partir de los valores del análisis elemental y una aproximación del valor de oxígeno presente en la muestra analizada correspondiente al fondo de destilación por diferencia del 100 % asumiendo que el valor sobrante únicamente

corresponde al oxígeno (41,04 %), se calculó el poder calórico superior teórico del fondo de destilación, no toda la diferencia corresponde al oxígeno pero no se comete un gran error al realizar esta aproximación. Más adelante se observa que la cantidad de cenizas en el fondo de destilación corresponde a 4,6 %, esta fracción sería la cantidad de materia que no aporta al poder calórico y es el porcentaje error cometido en la aproximación del oxígeno.

El poder calórico superior de un combustible seco se puede calcular mediante la Ecuación 3.1, que es la ecuación de Dulong la cual se calcula en kcal/kg (Fernández, 2009, p 6).

$$PCS = 8,140 \times C + 34,400 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2,220 \times S \quad [3.1]$$

Dónde:

C: porcentaje de carbono en masa

H: porcentaje de hidrógeno total en masa

O: porcentaje de oxígeno en masa

S: porcentaje de azufre en masa

Se obtiene que:

$$PCS = 5\,692,554 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

$$PCS = 23,79 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

El poder calórico superior calculado mediante la Ecuación 3.1 fue de 23,79 MJ/kg, a partir de los valores del análisis químico elemental y de la cantidad de oxígeno aproximada.

El poder calórico del diésel utilizado es de 42,76 MJ/kg el mismo que fue encontrado experimentalmente y se detalla en la Sección 3.4. Al comparar el

poder calórico superior del diésel con el del fondo de destilación, se encontró que el valor del fondo de destilación representa un 55 % del poder calórico del diésel, lo que indica que podría ser usado como un combustible o formar parte de uno.

En comparación a combustibles alternativos como los biocombustibles de cortezas de árboles o residuos agrícolas que poseen valores de poder calórico entre 11 y 22 MJ/kg (Martínez, Pedraza, Apolinar, López y Rutiaga, 2012), el fondo de destilación tiene mayor cantidad de energía que puede ser aprovechada mediante su combustión en una fuente fija, y dejaría de ser incinerado directamente sin aprovechar dicha energía, lo cual es el método actual para su eliminación.

El poder calórico del fondo de destilación está acorde a otros residuos de solventes que tienen valores de poder calórico superior a 22 MJ/kg y que son usados como combustibles sustitutos en hornos de cemento (Seyler et al., 2005, p. 127).

En la Sección 3.3 se analiza el poder calórico experimental del fondo de destilación y se realiza la comparación con el valor del poder calórico teórico, se determina además el porcentaje en el que varían dichos valores.

3.2.2 DETERMINACIÓN DE LOS SOLVENTES PRESENTES EN LOS FONDOS DE DESTILACIÓN

Se recuperaron los solventes presentes en el residuo mediante un ensayo de destilación, en la Tabla 3.3 se muestra las temperaturas y volúmenes de la destilación, los datos se encuentran corregidos a 1,00 atm, ya que los ensayos se realizaron a la presión de Quito que corresponde a 0,72 atm.

En la destilación realizada se observó que la recuperación de líquido comenzó a una temperatura de 78,3 °C, este punto de ebullición es similar a un punto de ebullición de alcoholes como el etanol, en la Figura 3.1 se muestra la tendencia

de la destilación realizada, en la que se observa un aumento progresivo de temperatura hasta el final del ensayo, con una variación entre el punto inicial y el punto final de 3,7 °C, esto indica la presencia de más de un tipo de solvente. Del volumen final destilado 60 mL se recuperaron entre 78,3 y 80,7 °C, 10 mL entre 80,7 y 82,0 °C y solamente 3 mL a los 82,0 °C, las últimas fracciones representan posiblemente un diferente compuesto que estaría presente entre 4 y 17 % del total del solvente recuperado, lo cual fue verificado en la cromatografía de gases.

Tabla 3.3 Datos de la destilación del fondo de destilación

Temperatura (°C)	Volumen (mL)
78,3	1
78,7	5
79,0	10
79,0	20
79,3	30
80,3	40
80,3	50
80,7	60
82,0	70
82,0	73

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

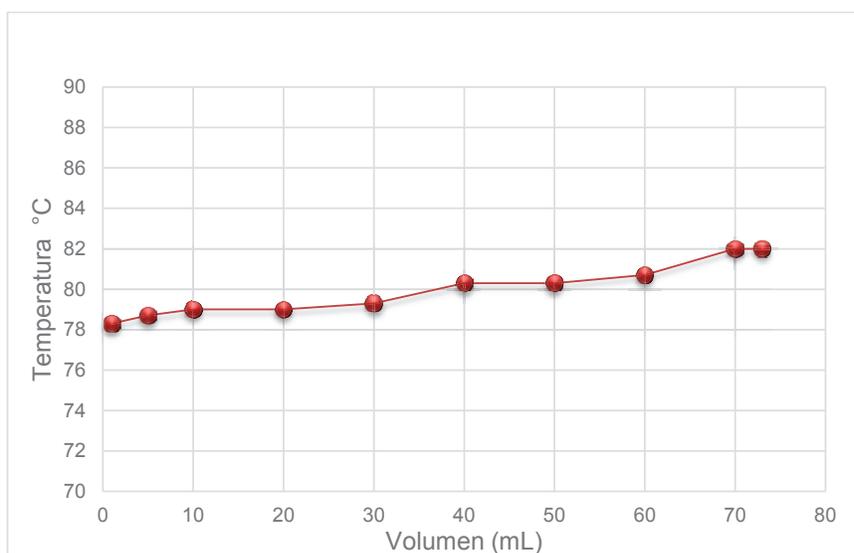


Figura 3.1. Distribución del volumen recuperado vs la temperatura

Según Cusdin (2014) el tipo de solventes usados en la industria flexográfica son en la mayoría de los casos alcoholes de bajo número de carbonos que posean alta volatilidad como el etanol, propanol o iso-propanol, debido a su costo y sus propiedades, de acuerdo a esto es posible que esté presente alguno de estos alcoholes en los solventes destilados, ya que su punto de ebullición no supera los 82 °C.

El volumen no recuperado correspondiente a 27 mL se encuentra como residuo y por pérdidas durante la destilación, el residuo en el fondo del balón de destilación fue un sólido negro como se observa en la Figura 3.2. Este residuo contiene la parte sólida del fondo de destilación, entre posibles compuestos presentes en este residuo están la nitrocelulosa (o compuestos similares) y las resinas que forman parte de la composición de las tintas en la industria flexográfica (Niaounakis, 2014, p. 425).

La nitrocelulosa se obtiene a partir de la celulosa y es un polímero que se disuelve fácilmente en acetona, el cual es usado en la industria de las pinturas debido a que al secarse deja una capa de apariencia plástica que da brillo al producto final, su punto de ebullición es mayor a 300 °C y no es recuperable por destilación simple (Niaounakis, 2014, p. 425), debido a estas propiedades se asume que es el compuesto presente en el residuo.



Figura 3.2 Residuo de la destilación del fondo de destilación

Con el solvente recuperado en la destilación se realizó la cromatografía de gases, en la Figura 3.3 se presenta el cromatograma del solvente recuperado, en el cual se puede observar dos picos muy claros, cada uno de los picos corresponde a un compuesto diferente, entonces la muestra analizada tiene una composición de dos solventes.

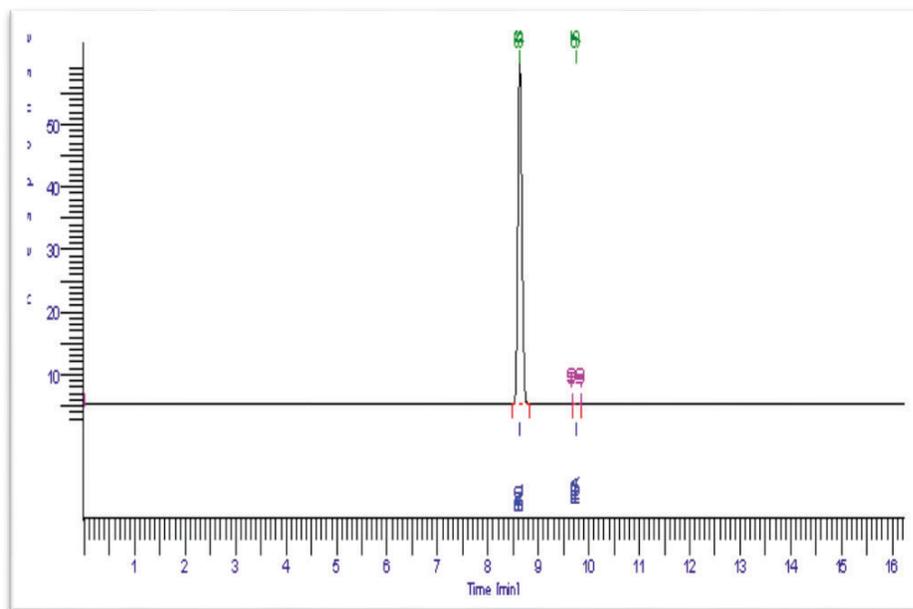


Figura 3.3 Cromatograma del solvente recuperado del fondo de destilación

El tiempo de retención de cada uno de los picos es 8,6 minutos y 9,7 minutos, se aprecia que el tiempo de retención entre los dos picos en la cromatografía es de 1,1 minutos, esto indica que los solventes son afines entre sí, es decir pertenecen a la misma función orgánica.

El tamaño de los picos encontrados representan la cantidad en la que se encuentra cada uno de los compuestos, se observa que el pico que aparece en primer lugar es mucho mayor al segundo, de lo cual se deduce mayor proporción del compuesto perteneciente al primer pico.

En la Tabla 3.4 se muestran las condiciones de operación para la cromatografía de gases, antes de introducir la muestra fue acondicionada mediante filtros para líquidos de 0,5 μm de tamaño de poro.

Tabla 3.4 Condiciones de operación de la cromatografía de gases

Columna	Elite Petro
Longitud	50 m
Gas Portador	Helio
Temperatura de inyección	220 °C
Muestra inyectada	2 µL
Temperatura del horno	50 °C
Aumento de temperatura.	8 °C/min
Temperatura final	180 °C
Split	55 a 1

Para conocer a que solventes corresponden los picos obtenidos en el cromatograma se realizaron curvas de calibración, se tomó etanol, propanol, iso-propanol y butanol, en diferentes concentraciones para obtener las curvas de calibración y determinar la concentración de los solventes pertenecientes a los picos encontrados, las concentraciones utilizadas en la curvas de calibración se muestran en la Tabla 3.5. Debido a que el etanol es el solvente más económico entre los mencionados este será usado en mayor concentración ya que al ser la flexografía una técnica de impresión directa es coherente que use el solvente de menor costo.

Tabla 3.5 Concentraciones de solventes para la curva de calibración

Sustancia	Concentración (%v/v)			
	50	60	70	80
Etanol	50	60	70	80
Propanol	2	3	4	5
Iso-Propanol	2	3	4	5
Butanol	2	3	4	5
Agua	44	31	18	5

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

Las curvas de calibración utilizadas se muestran en el Anexo VI, mediante el área de los picos encontrados en las curvas de calibración y el área que se observa para cada uno de los picos en la cromatografía de gases, se encontró los resultados de la determinación de solventes que se detallan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Composición volumétrica de los solventes presentes en el fondo de destilación

Sustancia	Volumen (%)
Etanol	88,94
Propanol	11,06

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

El etanol está presente en mayor proporción, es una sustancia que en la actualidad es usado en varias aplicaciones industriales, como solvente de varias tintas de la industria gráfica y además es empleada como combustible alternativo o como parte de combustibles alternativos (Fuel Economy, 2015).

La presencia del etanol en el fondo de destilación le concede características del mismo, como es la posibilidad de su uso como combustible alternativo para una fuente fija, con base en lo mencionado se puede afirmar que la presencia de este alcohol es favorable para el objetivo del estudio.

La recuperación del etanol del fondo de destilación no representa beneficios ambientales considerables cuando se aplica un análisis de su ciclo de vida, debido a que no es un solvente que genere alto impacto en su producción, por lo cual se opta por la incineración (Amelio et al., 2014, p 248), de acuerdo a esta afirmación se confirma que no sería relevante tratar de recuperar los solventes presentes en el fondo de destilación, sino más bien optar por aprovechar la energía del fondo de destilación mediante su uso como sustituto de un combustible fósil.

El propanol es uno de los principales solventes usado en el campo de la impresión gráfica por su alta volatilidad, al igual que el isopropanol como se menciona en bibliografía, su presencia afecta principalmente a la volatilidad de la mezcla y tiene influencia sobre el punto de inflamación.

3.2.3 CANTIDAD DE AZUFRE TOTAL Y DE CLORUROS DEL RESIDUO

El resultado del análisis de azufre total presente en el fondo de destilación de la industria flexográfica fue de 0,052 %.

Valores típicos de azufre en combustibles como el diésel están entre 0,02 % hasta un valor máximo de 0,70 %, por lo tanto la concentración de azufre en el fondo de destilación es menor que el límite para el diésel, esto indica que las emisiones de gases de azufre no se verán afectadas por el valor de este parámetro presente en el fondo de destilación.

En relación al *Fuel Oil* la concentración de azufre total del fondo de destilación es menor, para este combustible se tiene una concentración de azufre que esta entre 1,5 % y 2,5 % como máximo.

Es importante recalcar que se realizó este ensayo para conocer el valor de azufre además del ya encontrado en el análisis elemental debido a la sensibilidad de cada una de las técnicas presentes, para cálculos posteriores se utilizará el valor encontrado en esta Sección.

En cuanto a la presencia de cloro en forma de cloruros es 8 mg/L, que realizando las transformaciones pertinentes de acuerdo a los datos del análisis se obtiene una concentración de 0,031 % en el fondo de destilación, el informe de este ensayo se encuentra en el Anexo X. Este valor es bajo respecto al límite en residuos para ser combustionados que está en 1 % (Acuerdo Ministerial 048, MAE, 2011).

3.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL FONDO DE DESTILACIÓN

3.3.1 PODER CALÓRICO Y PUNTO DE INFLAMACIÓN DEL FONDO DE DESTILACIÓN

El punto de inflamación y el poder calórico del fondo de destilación determinados experimentalmente se indican en la Tabla 3.7, estos parámetros son determinantes en la consideración del residuo como posible combustible

alternativo o su uso en mezcla con algún combustible fósil para ser usado en la industria.

Tabla 3.7 Parámetros térmicos del fondo de destilación

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	Desviación	Unidad	Método
Punto de inflamación	24,0	25,0	24,5	24,5	0,50	°C	INEN 1493
Poder calórico	21,9	21,8	21,5	21,7	0,19	MJ/kg	INEN-ISO 1716

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

El punto de inflamación específica que un líquido combustible es aquel que posee un punto de Inflamación igual o superior a 38 °C y como líquido inflamable el que lo tiene inferior a 38 °C (INSHT, 1999), con base en lo citado, el valor del punto de inflamación es bajo para ser considerado combustible por sí solo al fondo de destilación en estudio.

Para que el parámetro de punto de inflamación sea mayor a 38 °C y se encuentre dentro de la condición de líquido combustible necesariamente deberá ser utilizado como parte de una mezcla con otro combustible, y de esta manera buscar el cumplimiento del requisito mencionado.

El poder calórico corresponde a un 51 % del valor del poder calórico del diésel, por lo cual se acepta esta cifra como apta para ser combustible alternativo o parte de uno. Este valor es mayor a cifras reportadas por biocombustibles (entre 11 y 22 MJ/kg), como son las cortezas de árboles y similar a otros residuos de solventes (Martínez, Pedraza, Apolinar, López y Rutiaga, 2012).

Al comparar el valor experimental con el valor teórico calculado, se observa que existe una diferencia de 2 MJ/kg. La variación entre el poder calórico superior teórico y el experimental corresponde a un 4 % de su valor, lo cual no influye en el resultado de la investigación y no afecta su uso como combustible alternativo.

La diferencia se da a causa de que teóricamente se considera que todos los componentes del fondo de destilación aportan en la combustión y no existen

residuos, mientras que experimentalmente se tiene residuos que influyen en la disminución del poder calórico.

Para el cálculo del valor teórico se utilizó la cantidad de oxígeno como un valor supuesto, el cual no necesariamente es el que realmente existe en el residuo, pero para efectos de cálculo teórico no interfiere en los resultados encontrados.

En la industria del cemento son aceptados desechos de solventes que tengan un poder calórico superior a los 18 MJ/kg (Seyler et al., 2005, p. 125), con base en lo citado, se conoce que un tipo de industria que podría utilizar el fondo de destilación como combustible alternativo es la industria del cemento y que también es posible su uso como tal.

Mezclas de residuos de solventes con combustible fósil han sido probadas en hornos de cemento, en los que se ha encontrado que el poder calórico superior medio de los ensayos es igual a 25 MJ/kg, con el reemplazo del combustible convencional no se ha detectado cambios en el producto final obtenido, tampoco se ha reportado cambios considerables en emisiones gaseosas y en presencia de metales pesados (Seyler et al., 2005, p. 126), de acuerdo a esto es posible usar el fondo de destilación de la industria flexográfica como sustituto de combustible fósil en hornos de cemento.

3.3.2 DETERMINACIÓN DEL MATERIAL VOLÁTIL, MATERIAL COMBUSTIBLE Y CENIZAS.

La cantidad de sólidos totales, sólidos orgánicos, cenizas y material volátil fueron determinados mediante termogravimetría, de esta manera los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.8.

Los sólidos totales corresponden a la suma de los sólidos orgánicos y cenizas, los sólidos totales se encontraron una vez que los solventes fueron evaporados mediante exposición a calor, también de este proceso se determinó la fracción

volátil de los fondos de destilación que coincide con el volumen recuperado en el ensayo de destilación.

Para determinar los sólidos orgánicos del fondo de destilación, se registró el peso de los sólidos totales, se los calcinó y se encontró la cantidad de cenizas, que corresponde a la fracción que queda luego del proceso, la diferencia corresponde a los sólidos orgánicos que en el proceso fueron convertidos en CO₂ y agua por efecto de la calcinación, este proceso se da a una temperatura de 750 °C en una mufla.

Tabla 3.8 Composición proximal del fondo de destilación

Parámetro	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio	Desviación
Sólidos totales (%)	27,79	28,46	28,26	28,17	0,3
Sólidos orgánicos (%)	23,04	23,77	23,68	23,49	0,4
Cenizas (%)	4,75	4,69	4,58	4,67	0,1
Volátiles (%)	72,21	71,54	71,74	71,82	0,3

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

La composición proximal es importante para determinar la cantidad de cenizas presente en el residuo y además de estos datos se desglosa el porcentaje del fondo de destilación que será combustionado.

Dentro de los sólidos orgánicos se puede sospechar la presencia de celulosa o alguna variación de la misma como la nitrocelulosa y resinas que son componentes de las tintas flexográficas y que deben formar parte del fondo de destilación, de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, indicando que no se evaporan en procesos de recuperación de solventes debido a su alto punto de ebullición (mayor a 300 °C).

Para ampliar el análisis del tipo de material sólido presente en el fondo de destilación, se realizó un ensayo de termogravimetría a esta fracción, las muestras fueron sometidas a un secado a 90 °C durante dos horas antes de ser analizadas, debido a que en el equipo que se realizó los ensayos no se pudo

analizar la muestra líquida directamente. En cada uno de los análisis se utilizaron muestras previamente tratadas, las muestras analizadas correspondieron a tomas de diferentes tanques de almacenamiento del fondo de destilación.

Para analizar las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 que representan termogramas del fondo de destilación provenientes de la recuperación de solventes de la industria flexográfica, se presenta la Tabla 3.9 en la cual se especifica los rangos de temperatura a analizar con su respectiva descripción de los compuestos químicos que están dentro de cada rango y sus características, con lo cual se comprende mejor la composición del fondo de destilación.

Tabla 3.9. Rangos de temperatura de los segmentos del termograma

T. Inicial (°C)	T. final (°C)	Segmento	Descripción
0	150	Altamente volátiles	Humedad, plastificante, residual u otro disolvente de bajo punto de ebullición (200 ° C) o menos componentes
150	600	Medianamente volátiles	Tales como petróleo y productos de degradación del polímero. En general, estos materiales se degradan o volatilizan en el intervalo de temperatura de 200 a 750 ° C.
600	850	Combustible	Material oxidable no volátil (en forma oxidada) a 750 ° C, o alguna temperatura estipulado según el material, por ejemplo el carbono.
850		Cenizas	Residuos no volátiles en una atmósfera oxidante que puede incluir componentes de metal, contenido o material de carga inerte, materiales de refuerzo.

(ASTM E1131, 2011)

En la Figura 3.4, se presenta el termograma correspondiente a una muestra de la fracción sólida del fondo de destilación, se observa una serie de intervalos, cada intervalo marcado indica un tipo de compuesto que se descompone de acuerdo al incremento de temperatura y en cada descomposición se pierde cierta cantidad de peso, los valores para cada uno de los segmentos se presenta en la Tabla 3.10.

En los dos primeros intervalos marcados se pierde un 4 % de peso aproximadamente en cada uno, en el tercer intervalo se pierde un 10 % y en el cuarto un 25 %, todos estos intervalos están dentro del rango de temperatura de 150 °C a 600 °C y se considera que el material que se combustiona en cada uno de ellos es distinto molecularmente, pero todos son considerados compuestos medianamente volátiles. El quinto intervalo comprende compuestos del rango de los combustibles y representa un 5 % del material analizado.

En la Figura 3.5 se presenta un termograma del fondo de destilación en el cual se puede observar cual es la pérdida de peso de toda la muestra en el intervalo total de temperatura analizada, esto indica cual es la cantidad de masa que se ha convertido en gases por efecto de la temperatura y cuanta masa queda como sobrante del ensayo, en otras palabras es un indicativo de la cantidad de material que se descompone a mayores temperaturas y el material que no combustiona.

Las cenizas corresponden al material que no combustiona, ya que éstas representan compuestos inorgánicos y posiblemente algunas cargas metálicas que están presentes en los pigmentos que dan color a las tintas en la industria flexográfica.

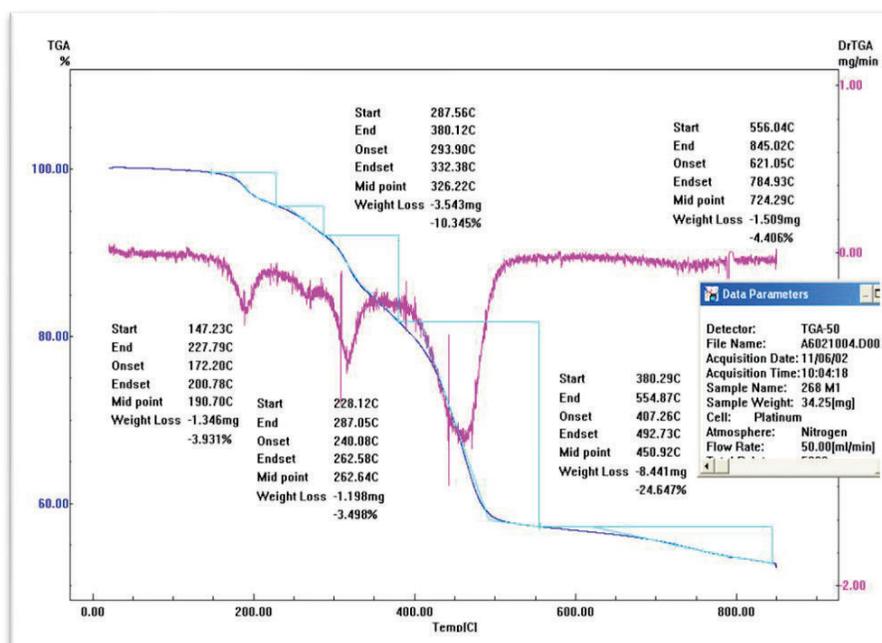


Figura 3.4. Termograma del fondo de destilación (intervalos de temperatura)

El termograma de la Figura 3.5 fue realizado en atmósfera de nitrógeno por lo cual la pérdida de peso no representa la cantidad de cenizas, el valor de cenizas fue determinado mediante la calcinación de la muestra a 750 °C, la cantidad de cenizas no presentó mayor variabilidad en el ensayo de calcinación para las diferentes muestras tratadas.

En la Figura 3.6 se indica la tendencia de dos muestras analizadas mediante termogravimetría las cuales han sido expuestas al mismo ensayo en los mismos intervalos de temperatura, la tendencia de pérdida de peso en cuanto a la temperatura es constante en las dos muestras, lo cual indica que los compuestos en las dos muestras se descomponen a la misma temperatura. Sin embargo la muestra representada por la línea de color rojo pierde menos cantidad de peso en cada intervalo, esto sucede debido a que las muestras analizadas aún a pesar de ser de la misma procedencia, su proporción en cada una no es la misma, esto no influye en el análisis del tipo de material que está presente en las muestras ya que claramente se observa que corresponden a los mismos compuestos en todos los casos, sino que puede ser una afectación del tamaño de la muestra analizada o de la zona del crisol de la cual fue tomada la muestra para el ensayo, en la que puede influir la densidad de las fracciones al instante de ser tratadas mediante secado.

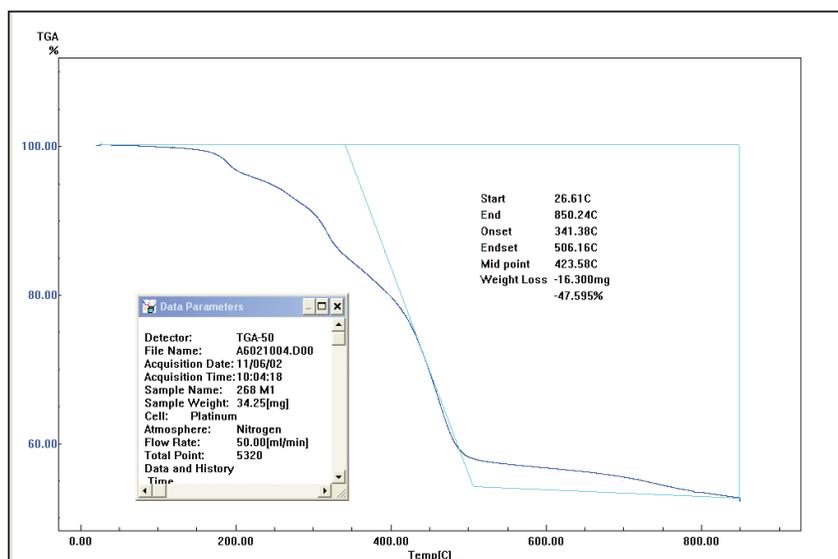


Figura 3.5. Termograma del fondo de destilación (pérdida de peso en todo el rango de temperatura)

De los ensayos de termogravimetría se concluye que al ser expuesta a combustión el fondo de destilación, éste será descompuesto en un porcentaje de al menos el 85 % en temperaturas mayores a 150 °C y sobre los 600 °C se combustionara más del 85 % del residuo.

La composición de cada tinta flexográfica puede ser variable, el color o el uso específico de cada una de ellas puede ser una de las razones por lo cual difiere la presencia de uno u otro elemento en dicha composición, sin embargo la composición proximal total del fondo de destilación obtenida no varía por estas variaciones.

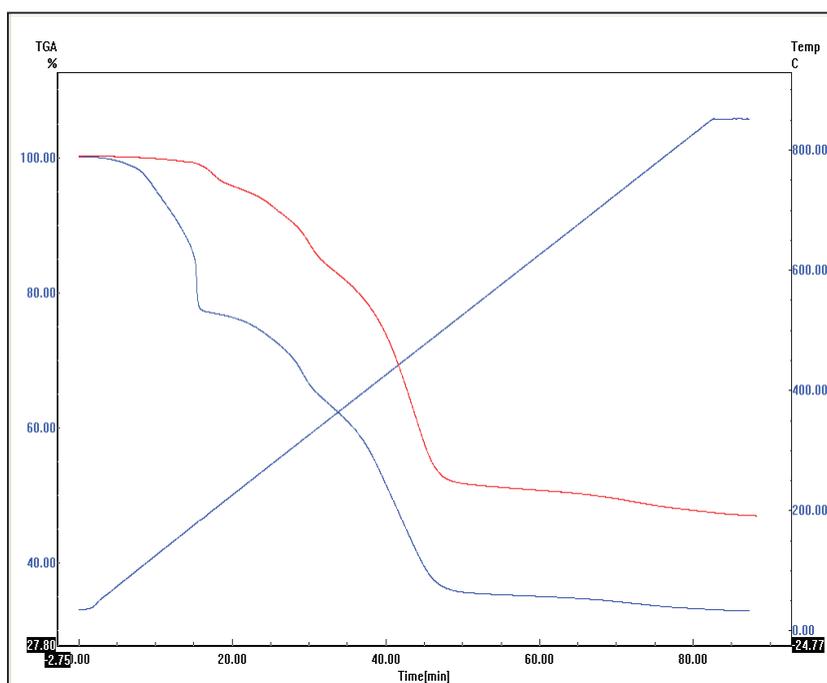


Figura 3.6. Termograma comparativo de dos muestras de fondo de destilación

Al unir los resultados obtenidos mediante termogravimetría de la fracción sólida y los de la composición proximal obtenida mediante secado y calcinación se obtienen resultados finales correspondientes al fondo de destilación como tal. El detalle de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 3.10.

De la Tabla 3.10 se afirma que la fracción altamente volátil es la que está presente en mayor cantidad en el fondo de destilación, lo cual puede indicar un

proceso de destilación no adecuado, ya que aún queda solvente por recuperar, pero a su vez esto concede propiedades de fluido al fondo y como se conoce esta fracción volátil está formada por etanol y propanol.

En cuanto a los medianamente volátiles, en esta fracción se encuentran los aditivos de las tintas que no son destilados debido a sus características químicas como son los aglutinantes, plastificantes, estabilizantes entre otros, estos tienen estructuras orgánicas poliméricas, como es el caso de la celulosa o la nitrocelulosa. Esta fracción presenta la mayor desviación en los ensayos analizados, afirmando que cada muestra analizada tiene una composición diferente de estos compuestos como fue mencionado anteriormente

Tabla 3.10. Resultados totales de termogravimetría

Segmento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Promedio	Varianza (%)
Altamente volátiles (%)	77,3	77,5	72,0	69,5	74,1	4,0
Medianamente volátiles (%)	10,7	12,2	19,7	22,3	16,2	5,6
Combustible (%)	7,3	5,6	3,7	3,6	5,0	1,8
Cenizas (%)	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	0,0
Total (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

El material combustible en las muestras es bajo, representa aproximadamente un 5,0 %, la baja presencia de material combustible da una idea de por qué su poder calórico no es elevado como el de un combustible fósil. También indica que la cantidad de carbono presente no se encuentra libre sino formando compuestos orgánicos propios de la composición de las tintas flexográficas.

Las cenizas tienen una presencia menor al 5 % y principalmente se atribuyen a compuestos inorgánicos y a trazas metálicas las cuales están presentes en la formulación de las tintas en la industria flexográfica.

Con base en la composición del fondo de destilación analizada en esta Sección, se observa que un 95,30 % de la misma se descompone en un rango de

temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta los 850 °C. El uso del fondo de destilación en similares temperaturas o superiores asegura la descomposición del 95,3 % de la matriz del residuo, lo cual es favorable para ser utilizado como un combustible alternativo o parte de uno.

3.4 ANÁLISIS DE LA COMBUSTIÓN EN UNA FUENTE FIJA DE LOS FONDOS DESTILACIÓN COMO SUSTITUTO DE COMBUSTIBLE FÓSIL

3.4.1 ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE DIÉSEL y *FUEL OIL* N° 4 EN UNA FUENTE FIJA

3.4.1.1 Caracterización del diesel y *Fuel Oil* N° 4

Los resultados de los parámetros analizados para los combustibles fósiles se presentan en las Tablas 3.11 y 3.12. Los valores de los parámetros expuestos están dentro de los requisitos solicitados por la norma ecuatoriana INEN 1489 (NTE-INEN, 2012) para el diésel y por la norma INEN 1483 (NTE-INEN, 2015) para el *Fuel Oil*, que expresan los requisitos, sus mínimos y máximos valores permitidos.

Tabla 3.11. Propiedades del diésel

Parámetro	Valor	Unidad
Poder calórico	42,76 ± 0,95	MJ/kg
Cantidad de azufre	0,028	%
Punto de inflamación	66,0	°C
Viscosidad dinámica	4,7	cP
Densidad	0,846	g/cm ³

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

El informe de los resultados de la caracterización del diésel se muestra en el Anexo XI.

Tabla 3.12 Propiedades del Fuel Oil N° 4

Parámetro	Valor	Unidad
Poder Calórico	42,82	MJ
Cantidad de azufre	1,59	%
Punto de Inflamación	92,00	°C
Viscosidad dinámica	3907	cP

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

3.4.1.2 Parámetros de combustión

El caldero del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la EPN, se muestra en la Figura 3.7, el mismo que se utilizó para realizar la combustión de las líneas de estudio a evaluar.



Figura 3.7 Fuente fija de combustión: Caldero del Laboratorio de operaciones unitarias de la FIQA de la EPN

Las especificaciones de la fuente fija se establecen en la Tabla 3.13 Los parámetros medidos en la combustión fueron la temperatura de los gases de salida y la composición de los gases de chimenea (O_2 , CO_2 , CO , NO_x , SO_2).

Tabla 3.13. Características de la fuente fija utilizada

Equipo	Caldero pirotubular vertical
Combustible	Diésel 2
Capacidad	20,00 BHP
Altura de chimenea	7,85 m
Diámetro interno de chimenea	28,0 cm

3.4.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS LÍNEAS DE ESTUDIO

Se utilizaron 4 mezclas como líneas de estudio, la viscosidad y el punto de inflamación fueron determinados experimentalmente. En poder calórico y el contenido de azufre total se calculó a partir de los datos encontrados en las caracterizaciones del fondo de destilación, del diésel y *Fuel Oil* N° 4.

Los datos experimentales y calculados de las propiedades de las mezclas se presentan en las Tabla 3.14 y 3.15. Los ejemplos de cálculo se muestran en el Anexo VIII. Los valores de punto de inflamación reportados fueron corregidos a 1,00 atm, debido a que los ensayos para su determinación fueron realizados a 0,72 atm.

Tabla 3.14. Propiedades de las líneas de estudio con diésel

Línea de estudio	Diésel (% p/p)	Fondo de destilación (% p/p)	Poder calórico (MJ/kg)	Cantidad de azufre (%)	Punto de inflamación (°C)	Viscosidad dinámica (cP)
1	0,00	100,00	21,75	0,052	24,50	2 117,0
2	25,00	75,00	27,00	0,046	27,00	98,4
3	50,00	50,00	32,25	0,040	36,00	127,8
4	75,00	25,00	37,50	0,034	40,00	57,9

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

Las líneas de estudio corresponden a mezclas de diferentes composiciones de combustible fósil tradicional, en este caso diésel, y del residuo en estudio correspondiente a los fondos de destilación, desde una concentración de 0 %, con variación de 25% hasta llegar al 100 % en peso, para las transformaciones de

volumen a masa se utilizó la densidad tanto del fondo de destilación como del diésel.

A partir de los parámetros medidos en las líneas de estudio, se evaluaron las características finales de cada mezcla, de acuerdo a ellas se considera o no como un combustible alternativo.

Referente a cada uno de los parámetros citados, se analizó cada una de las líneas de estudio, para la primera línea en la cual su único componente es el fondo de destilación, se observa que el valor de poder calórico es el más bajo con 21,75 MJ/kg, lo cual haría el combustible menos apreciado.

La segunda línea de estudio presenta un 75 % de fondo de destilación y un 25 % de diésel, se observa que el poder calórico aumenta a 27,00 MJ/kg lo cual mejora su calidad de combustible, la tercera línea compuesta por una mezcla 50 % residuo y 50 % diésel su poder calórico aumenta su valor hasta 32,25 MJ/kg lo que también conlleva a que las propiedades de combustible sean mejores, en la última línea de estudio en la que está presente 25% de fondo de destilación y 75 % de diésel posee el mayor valor de poder calórico reportado que es 37,50 MJ/kg

La primera línea de estudio tiene un punto de inflamación de 24,5 °C que se consideraría como líquido inflamable mas no combustible, lo mismo sucede con las líneas de estudio dos y tres aunque su punto de inflamación aumente a 27 y 36 °C respectivamente, la única línea que se considera como un líquido combustible sería la línea 4, la cual tiene un punto de inflamación de 40 °C.

La cantidad de azufre en el fondo de destilación está dentro de los límites permisibles para el diésel según la norma INEN 1489, pero es mayor que la cantidad presente en el diésel utilizado y analizado, con 0,052 % en masa.

Para las líneas de estudio el valor de azufre se encuentra dentro del límite permisible para diésel que es de 0,7 %, el menor valor encontrado fue para la línea 4, que contiene en mayor porcentaje diésel con un valor de 0,034 %.

La viscosidad de la primera línea de estudio que abarca un 100 % de fondo de destilación, fue determinada a 25 °C debido a la cantidad de compuestos volátiles que posee, éste valor es el más grande dentro de las líneas de estudio lo cual influye de manera negativa en su selección como combustible ya que es un parámetro importante cuando se debe bombear el fluido para ser inyectado en la instalación.

Las otras líneas de estudio poseen valores de viscosidad menores a 500 cP, este parámetro fue determinado a 40 °C, la mejor línea de acuerdo a este parámetro sería la mezcla de 75 % diésel y 25 % residuo ya que tiene 57,9 cP y representa el menor valor.

De acuerdo a los parámetros analizados el fondo de destilación solo no puede ser considerado como combustible, debido a su bajo punto de inflamación, de manera similar sucede con las líneas de estudio 2 y 3, únicamente la línea 4 cumple las condiciones de un combustible líquido.

Tabla 3.15 Propiedades de las líneas de estudio con *Fuel Oil* N° 4

Línea de estudio	<i>Fuel Oil</i> N° 4 (%)	Fondo de destilación (%)	Poder calórico (MJ/kg)	Cantidad de azufre (%)	Punto de inflamación (°C)	Viscosidad dinámica (cP)
1	0,00	1,00	21,75	0,05	24,50	2 047
2	0,25	0,75	27,05	0,44	31,00	3 174
3	0,50	0,50	32,31	0,82	37,50	2 093
4	0,75	0,25	37,56	1,21	43,80	2 468

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

De las líneas de estudio evaluadas con *Fuel Oil* N° 4 se observa que el poder calórico de todas las mezclas es similar a las líneas evaluadas con diésel, en cuanto al azufre se tiene mayor presencia en todas las líneas debido a que el *Fuel Oil* tiene una alta concentración de azufre, los puntos de inflamación tienen un comportamiento similar, de igual manera solamente la línea 4 logra cumplir con el requisito para ser considerado como combustible. En cuanto a la viscosidad para ningún caso se tiene un valor menor a 500 cP para que pueda ingresar en el quemador de la fuente fija, por lo cual las pruebas de combustión con estas líneas no fue posible.

Las pruebas no fueron posibles debido a limitaciones técnicas en el quemador de la fuente fija, cuando las mezclas fueron inyectadas mediante el acoplamiento de un tanque alerno de alimentación el quemador no permitió el paso del fluido, con la finalidad de disminuir la viscosidad de la mezcla se procedió a realizar un precalentamiento de las mezclas antes de ser inyectadas al quemador, pero de manera similar el quemador no pudo pulverizar el fluido que fue inyectado y se dió el taponamiento del mismo.

Si se compara la evaluación de las líneas de estudio a partir de diésel y *Fuel Oil* N°4 se tiene que en el primer caso, el diésel se considera un combustible limpio y al mezclarlo con el fondo de destilación se está afectando esta condición, aunque al parecer se mejora las propiedades del residuo. En la segunda opción se tiene que el poder calórico disminuye y no es favorable dicha variación, pero la cantidad de azufre y la viscosidad al disminuir mejoran las propiedades del *Fuel Oil* N° 4 inicial, el cual es considerado como un combustible fósil no totalmente limpio, por lo cual si es factible la mezcla con el residuo.

Para realizar las pruebas de combustión con las mezclas de *Fuel Oil* se necesita una instalación adecuada con precalentamiento, lo cual no está disponible en la presente investigación, por lo que se continuó con la evaluación de las líneas de estudio con diésel.

3.4.3 PARÁMETROS DETERMINADOS EN LOS ENSAYOS DE COMBUSTIÓN

Cada una de las líneas de estudio se utilizó como combustible, esto corresponde a un ensayo de combustión en fuente fija en la instalación destinada con este fin anteriormente mencionada, para realizar estas pruebas se construyó un recipiente de alimentación de combustible alerno al existente. En la Figura 3.8 se presenta la imagen del tanque utilizado, el cual está compuesto por un recipiente de 5 galones, una salida en su parte inferior controlada por una válvula de paso y posterior a ello una conexión de salida con una manguera de presión de ½ pulgadas

La alimentación fue conectada a la entrada de combustible del quemador el cual es el encargado de pulverizar el combustible y encenderlo en la cámara de combustión del caldero, el quemador es el equipo que tiene como limitante la viscosidad del combustible a ingresar, debido a esta propiedad la línea 1 correspondiente al fondo de destilación al 100 % no pudo ser combustionada.



Figura 3.8 Tanque alerno de alimentación

Para las líneas de estudio restantes se realizaron los ensayos sin mayor inconveniente con respecto a la viscosidad.

En cada ensayo se tomaron las medidas de acuerdo a la normativa ambiental vigente, de acuerdo a la norma técnica emitida por la secretaría de ambiente del DMQ en enero de 2014 en su resolución 002. La temperatura de los gases y la composición de los gases de salida fueron medidas en la parte superior de la chimenea del caldero, cuando se alcanzó un estado de operación de equilibrio, mediante el uso del analizador de gases.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.16 en la que se detallan las concentraciones de los gases de chimenea, la temperatura ambiente y de salida y la eficiencia de combustión en cada ensayo, además se incluye valores de la combustión de diésel como línea base del estudio.

Tabla 3.16 Composición de gases de salida y eficiencia de combustión sin corregir para las líneas de estudio.

Línea de Estudio	Diésel (% p/p)	Fondo de Destilación (%p/p)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	CO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NO (ppm)	NO _x (ppm)	T _f (°C)	T _a (°C)	Eff (%)
Base	100	0,00	11,60	5,47	10,00	237,00	0,90	34,00	35,00	175,50	22,00	87,30
2	25,00	75,00	10,51	7,83	22,00	294,00	0,20	229,00	230,00	201,90	20,50	84,80
3	50,00	50,00	9,04	8,88	11,00	67,00	0,10	257,00	257,00	204,50	21,10	83,80
4	75,00	25,00	9,25	9,19	11,00	11,00	1,09	130,00	132,00	157,60	27,60	84,60

Los valores reportados son los tomados directamente del equipo analizador de gases a las condiciones de la ciudad de Quito, presión atmosférica de 0,72 atm, en secciones posteriores se indican los valores corregidos a 1,00 atm para ser comparados con la normativa ambiental vigente según el tipo de combustible y el tipo de fuente fija de combustión.

3.4.3.1 Emisiones gaseosas en base seca

El caldero del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIQA utilizado es considerado una fuente fija generadora de vapor, que está en funcionamiento antes del año 2013 y el combustible que utiliza en su operación normal es diésel, bajo estas condiciones se tomaron los valores de referencia para realizar las comparaciones pertinentes, con los valores corregidos para cada una de las mediciones.

Los valores corregidos se presentan en la Tabla 3.17, se corrigieron los valores para una fuente fija con un porcentaje de oxígeno del 7 %.

Tabla 3.17. Composición de los gases de salida corregidos al 7 % de oxígeno

Línea de Estudio	Base	2	3	4	Norma
Diésel (% p/p)	100,0	25,0	50,0	75,0	
Fondo de destilación (% p/p)	0,0	75,0	50,0	25,0	
CO ₂ (%)	10,5	11,2	10,4	11,0	-
O ₂ (%)	5,5	7,8	8,9	9,2	-
SO ₂ (mg/m ³)	25,8	66,9	36,3	37,3	1 650
CO (mg/m ³)	267,1	390,7	96,7	16,3	250
NO _x (mg/m ³)	64,7	501,2	608,6	320,8	500
Eficiencia (%)	87,3	84,8	83,8	84,6	-

Los valores reportados para la línea base, que es del 100 % de diésel, no fueron realizados en el estudio, fueron tomados de la última medición de gases de chimenea realizados para el caldero en el año 2017, correspondiente al mes de enero. Estos valores indican la composición de gases de chimenea del caldero cuando se usa el combustible fósil solo, estos datos sirven para comparar con los valores obtenidos en los ensayos con las líneas de estudio y verificar como se afecta la composición de gases de chimenea al usar el residuo como sustituto parcial del diésel. En el Anexo IX se encuentra el ejemplo de cálculo para realizar las transformaciones.

De la comparación entre la Tabla 3.14 y la Tabla 1.2 en cuanto a los límites permisibles de los contaminantes en las emisiones gaseosas y considerando como combustible diésel y como fuente fija existente antes de 2013, se puede observar algunas situaciones.

El dióxido de azufre (SO₂) cumple la normativa en todos los casos, siendo el valor más elevado el de la línea dos con 66,9 mg/m³ y la menor concentración presente en la línea base con 25,8 mg/m³, lo que deja en evidencia que realmente existe mayor cantidad de azufre que la que fue reportada por el análisis de fluorescencia de rayos X, pero sin embargo el parámetro controlado no supera la norma lo cual se convierte en un dato favorable.

La línea base y la línea 2 superan el valor permitido de monóxido de carbono (CO), con un valor de 267,1 mg/m³ y 390,7 mg/m³ este valor indica que la combustión efectuada en la fuente no fue completa y como resultado de ello el valor de monóxido de carbono supera la norma. Entre las posibles causas de mayor presencia de óxidos de nitrógeno se tiene una mala relación en el ingreso de aire/combustible, además otra causa podría ser que la temperatura alcanzada por la fuente no fue la suficiente para que se dé una combustión completa.

Las líneas dos y tres no están dentro de los límites permisibles para NO_x en ambos casos superan la norma con valores de 501,2 mg/m³ y 608,6 mg/m³ respectivamente, los altos valores de óxidos de nitrógeno se deben a una mala relación de aire en la entrada de combustible, debido a que un exceso de aire provoca un aumento en la presencia de estos compuestos.

Los óxidos de nitrógeno son los que tienen mayor variación en comparación a la línea base, mientras que el dióxido de azufre se duplica para la línea dos, y aumenta en un 50 % para las otras dos líneas.

3.4.3.2 Cálculo del combustible fósil que podría ser sustituido

A partir del dato obtenido de poder calorífico superior de la línea de estudio 1, se calculó la cantidad de combustible fósil que podría ser reemplazado en la combustión, utilizando la Ecuación 3.2 que se obtiene mediante balances de materia y energía tomando como combustible base el diésel. Conociendo los parámetros energéticos del fondo de destilación y del diésel y tomando como base de cálculo 1 kg de fondo de destilación se tiene:

$$M_f \times PCS_f = M_{\text{diésel}} \times PCS_{\text{diésel}} \quad [3.2]$$

$$M_{\text{diésel}} = \frac{M_f \times PCS_f}{PCS_{\text{diésel}}}$$

$$M_{\text{diésel}} = \frac{1\text{kg} \times 21,5 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}{43,00 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}$$

$$M_{\text{diésel}} = 0,5 \text{ kg}$$

Por cada kilogramo de fondo de destilación se puede reemplazar hasta 0,5 kg de diésel si se utilizaría el residuo puro como combustible, pero no es posible debido a que el residuo no se considera como un líquido combustible de manera pura, sino como un líquido inflamable.

La cantidad de combustible realmente reemplazado utilizando la mejor línea de estudio encontrada en la investigación se calcula en la Sección 3.5.

3.5 EVALUACIÓN DE LA COMBUSTIÓN DEL RESIDUO COMO COMPONENTE DE MEZCLA COMBUSTIBLE ALTERNATIVO EN FUENTE FIJA.

Después de realizar los análisis y ensayos con cada una de las líneas de estudio y con base en los resultados obtenidos, se determinó la mejor mezcla diésel/lodo de destilación, como combustible de la fuente fija en función de parámetros energéticos y ambientales. Dentro de los parámetros energéticos se consideró la línea que sustituya la mayor cantidad de diésel, y que a la vez presente mayor poder calórico y mayor eficiencia de combustión. También se considera la sustitución de cada línea, de fondo de destilación por diésel.

Los parámetros térmicos y ambientales tendrán la misma relevancia por lo que cada uno tendrá una ponderación del 50 % sobre la decisión final tomada (Amorós, 2007, p 17), como se indican en la Tabla 2.6

Para poder obtener una cuantificación dentro de cada parámetro se considera la eficiencia de combustión, poder calórico, punto de inflamación y sustitución como

parámetros energéticos con una ponderación conjunta del 50 % y los gases de combustión el 50% restante.

Al ser tres líneas de estudio las que entran en análisis, a cada parámetro se lo calificó de acuerdo a su comparación entre sí, así el que posea la mejor condición dentro de cada parámetro tendrá una valoración de 3, el intermedio 2 y el menor 1, para cada uno de los parámetros evaluados.

El resultado final sobre una puntuación de 3, se obtiene al multiplicar las valoraciones por su ponderado, estos valores y sus resultados se presenta en la Tabla 3.18

Sobre la base del resultado de la calificación de cada línea de estudio se toma la decisión de la mezcla que presenta las mejores condiciones de combustible y que puede ser utilizada para una fuente fija.

Tabla 3.18 Puntuaciones ponderadas de las líneas de estudio

Línea de Estudio	Diésel (%)	Fondo de destilación (%)	Composición	Eficiencia	Poder calórico	Punto de inflamación	Sustitución	Total
1	0	1						
2	0,25	0,75	1	2	1	1	3	1,40
3	0,50	0,50	2	1	2	2	2	1,90
4	0,75	0,25	3	3	3	3	1	2,80

De acuerdo al valor obtenido en la Tabla 3.18 la mejor línea de estudio evaluada correspondería a la línea 4, la cual está conformada por 25 % fondo de destilación y 75 % de diésel, además de tener las mejores propiedades térmicas y ambientales, esta línea posee una viscosidad baja (57,9 cP) en comparación al fondo de destilación solo (2117 cP), lo cual indica que su inyección a la fuente fija por medio de un quemador no tendrá mayores problemas.

Se debe apreciar que el combustible alternativo constituido por la mezcla no es totalmente homogénea y necesita de agitación constante en su ingreso al quemador, además se debe citar que al poseer contaminantes como sólidos suspendidos los filtros de las instalaciones deberán ser cambiados con mayor frecuencia.

El presente estudio no abarca las condiciones técnicas y mecánicas del ingreso de combustible alternativo a través del quemador, pero se debería considerar las mismas para su uso en la industria.

Para calcular la cantidad de combustible real reemplazado, se utiliza la mejor línea de estudio y se emplea la Ecuación 3.3.

$$M_{real\ diésel} = \% \text{ de sustitución} \times M_{diésel} \quad [3.3]$$

$$M_{real\ diésel} = 0,25 \times 0,5 \text{ kg}$$

$$M_{real\ diésel} = 0,125 \text{ kg}$$

En función de 1 kg de diésel usado, se calcula el porcentaje de reemplazo en la Ecuación 3.4

$$\% \text{ de reduccion} = \frac{M_{real\ diésel}}{1\text{kg}} \times 100 \% \quad [3.4]$$

$$\% \text{ de reduccion} = \frac{0,125 \text{ kg}}{1,000 \text{ kg}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ de reduccion} = 12,5 \%$$

Se observa que al utilizar la mejor línea de estudio, se puede reducir el consumo de combustible fósil en una operación normal en 12,5 % en relación de masa, lo cual indica un ahorro de combustible fósil y una reducción de gases de combustión.

Para solventes de desecho se ha encontrado que su uso como combustible sustituto pueden reemplazar combustibles fósiles como el carbón y el *Fuel Oil*, el

tolueno puede reemplazar a 1,22 kg de carbón y 0,22 kg de *Fuel Oil*, el etanol con trazas de metales pesados 0,81 kg de carbón y 0,15 kg de *Fuel Oil*, la mezcla de 95 % etil acetato y agua, 0,67 kg de carbón y 0,12 kg de *Fuel Oil* y finalmente la mezcla 99 % butanol y cloruro de metileno 1,00 kg de carbón y 0,18 kg de *Fuel Oil* (Seyler et al., 2005, p. 127), tomando como referencia estos datos, se observa que el fondo de destilación en estudio está dentro de los rangos reportados por otros autores para similares tipos de residuos de solventes.

Para transformar la relación de masa en volumen se tiene que la mejor línea es la 4, la cual está compuesta por 75 % diésel y 25 % fondo de destilación.

Para base 1 000 kg de mezcla y utilizando las Ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.7 se tiene

$$m^3 \text{ fondo} = \frac{250 \text{ kg}}{1062 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \quad [3.5]$$

$$m^3 \text{ fondo} = 0,23$$

$$m^3 \text{ diésel} = \frac{750 \text{ kg}}{846 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \quad [3.6]$$

$$m^3 \text{ diésel} = 0,88$$

$$m^3 \text{ totales} = 0,88 + 0,23 \quad [3.7]$$

$$m^3 \text{ totales} = 1,12$$

$$\% \text{ fondo} = 21$$

$$\% \text{ diésel} = 79$$

Volumen sustituido de diésel utilizando la Ecuación 3.8:

$$V_{\text{reaL}_{\text{diésel}}} = 1 * 0,21 * 0,5 \quad [3.8]$$

$$V_{\text{reaL}_{\text{diésel}}} = 0,105 \text{ L}$$

$$\% \text{ de reduccion} = \frac{0,105}{1} \times 100 \%$$

% de reducción = 10,5 %

Se logra sustituir un 10,5 % en volumen al utilizar la línea de estudio 4.

La sustitución del combustible fósil por el fondo de destilación contribuye a un ahorro de combustible fósil en el porcentaje que ha sido reemplazo, lo que se transforma en un ahorro económico para la industria que posee la fuente fija, y de igual manera para la empresa generadora del desecho.

La empresa generadora del desecho gasta anualmente un rubro importante por cada kilogramo de fondo de destilación que debe ser enviado a tratamiento con gestores ambientales autorizados, por los resultados obtenidos en la presente Sección se podría eliminar el gasto de tratamiento de los residuos mediante su uso como combustible de sustitución parcial, como se ha demostrado que es posible, de esta manera la rentabilidad de la empresa tendría un incremento.

Debido a las condiciones de evaluación, no se puede concluir favorablemente con la línea de estudio seleccionada porque es necesario realizar más análisis de caracterización del residuo, por ejemplo metales pesados en el residuo puro y en las emisiones gaseosas. Una mayor cantidad de pruebas de combustión en fuentes fijas con condiciones de operación diferentes a las usadas en esta investigación podrían ayudar a dar un mejor enfoque del posible uso del residuo como sustituto parcial de un combustible fósil.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- El fondo de destilación de la recuperación de solventes de la industria flexográfica no puede ser usado como un combustible, el punto de Inflamación es de 24 °C y se considera como líquido inflamable.
- La densidad relativa del fondo de destilación es de 1,06; no está dentro del rango de combustibles fósiles que va de 0,84 en diésel a 0,99 en *Fuel Oil N° 4*, pero no afecta a la inyección del fluido en fuentes fijas.
- La viscosidad del fondo de destilación es 2 117 cP a 25 °C y está dentro del rango de combustibles fósiles que va de 2,5 cP en diésel a 3 907 cP en *Fuel Oil N° 4*.
- El fondo de destilación tiene un poder calórico superior teórico que equivale al 56 % del poder calórico del diésel y su poder calórico superior experimental representa el 52 % del valor del diésel, lo cual lo ubica como potencial sustituto parcial en un combustible.
- La recuperación de los solventes del fondo de destilación no es viable económicamente y tampoco ambientalmente debido a que su composición corresponde al 73% solventes, (88,0 % etanol y 11,1 % propanol), 22 % a sólidos orgánicos (celulosa, resinas y otros componentes de tintas flexográficas) y 5 % corresponden a cenizas inorgánicas.
- El fondo de destilación puede ser utilizado como parte de un combustible alternativo debido a su alto poder calórico, la mejor opción para esto es la mezcla con un combustible fósil, al utilizarlo en mezcla se mejora el punto de inflamación propio del residuo, que se considera como limitante.

- La línea de estudio correspondiente al fondo de destilación puro y las mezclas con *Fuel Oil* N° 4 no pudieron ser combustionadas en la fuente fija del estudio, debido a que sus viscosidades están fuera del rango para el quemador de la instalación, con un valor superior a 500 cP que es el máximo permisible. Las líneas de estudio 2, 3 y 4 con diésel fueron combustionadas sin mayor complicación y se obtuvo las medidas correspondientes a los gases de chimenea y las medidas de eficiencia de combustión.
- La composición de gases únicamente se cumple para la línea 4, para las demás líneas de estudio los valores de CO y NO_x superan los límites permisibles por la autoridad ambiental para fuentes fijas de combustión antes del año 2013, según esta condición la línea 4 es la mejor opción de sustitución.
- La mejor línea de estudio fue la mezcla correspondiente a 25 % fondo de destilación y 75 % diésel, de acuerdo a la ponderación utilizada mediante parámetros térmicos y emisiones gaseosas.
- La cantidad de combustible fósil sustituido al utilizar la mejor línea de estudio corresponde a un 12,5 % en relación en masa, y a un 10,5 % en volumen.
- Esta investigación aporta a un avance en el análisis del uso del residuo como un sustituto de un combustible fósil, pero no es concluyente debido a la falta de una caracterización más profunda del residuo en cuanto a metales pesados se refiere, se afirma que es posible su uso pero es necesario realizar mayor cantidad de pruebas de combustión en instalaciones de distintas características a la utilizada en la presente investigación.

4.2 RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de combustión variando la composición de la mezcla de fondo de destilación y combustibles fósiles en proporciones de 10 % en masa para encontrar mejores valores de sustitución de combustible fósil y alcanzar el mayor beneficio de la presente investigación.
- Realizar análisis del uso del combustible alternativo y su relación con los quemadores de las fuentes fijas, determinar diferentes mezclas para diferentes quemadores.
- Analizar metales pesados en la composición de las cenizas inorgánicas y en las emisiones gaseosas para determinar niveles de contaminación de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amelio, A., Genduso, G., Vreysen, S., Luis, P. & Van der Bruggen, B. (2014). *Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives*. The Royal Society of Chemistry-Green Chemistry, 3045-3063. doi: 10.1039/c3gc42513d.
2. Amorós, F. (2007). *Plataformas de Adecuación de residuos para su valorización energética*. Recuperado de: http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:45563/componente/45561.pdf. (Agosto 2016).
3. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2001). *D1078-01 Standard Test Methods for Distillation Range of Volatile Liquids*.
4. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2007). *D240 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. Recuperado de: <http://www.neft-standart.ru/images/standards/astm.d240.pdf> (Agosto del 2016).
5. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2010a). *D5057-10 Standard Test Method for Screening Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Waste*.
6. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2014a). *E1131-08 (Reapproved 2014) Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*.
7. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2014b). *D562-10 (Reapproved 2014) Standard Test Method for Consistency of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using a Stormer-Type Viscometer*.

8. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2014c). *D5830–14 Standard Test Method for Solvents Analysis in Hazardous Waste Using Gas Chromatography*.
9. ASTM-American Society for Testing and Materials. (2016). *D4294–16 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
10. BS EN ISO. (2015). *1694 8-2015 Solid biofuels. Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen*.
11. Canada Environmental (1999). Bunker C Fuel Oil. Recuperado de: http://www.etccte.ec.gc.ca/databases/oilproperties/pdf/web_bunker_c_fuel_oil.pdf (Enero, 2017)
12. Castells, X. (2005). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Cataluña, España: DíazSantos.
13. Cedano D. 2012. Valorización energética de residuos como combustibles alternativos en plantas cementeras (Tesis previo a la obtención de Master en seguridad industrial y medio ambiente). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. Recuperado de: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/27246/VALORIZACION%20ENERGETICA%20DE%20RESIDUOS%20COMO%20COMBUSTIBLES%20ALTERNATIVOS%20EN%20PLANTAS%20CEMENTERAS.pdf?sequence=1>(Enero,2017).
14. CONAMA. (1999). *Guía para el control y prevención de la contaminación Industrial-Industria Gráfica*. (pp. 7,8). Recuperado de: http://www.sinia.cl/1292/articles-37620_pdf_grafica.pdf

15. CONAMA. (2009). *Guía para el control y prevención de la contaminación industrial, Recuperación de Solventes*. Santiago, Chile. Recuperado de: http://www.sinia.cl/1292/articulos-26263_pdf_recuperacion_solventes.pdf
16. Consejo Nacional de Energía. (2014). *Combustibles Alternativos*. Recuperado de: http://www.cne.gob.sv/?option=com_content&view=article&id=125&Itemid=1(Febrero, 2017)
17. Córdova, A., Bedón, O. (2013). *Estudio para implementar un equipo dispensing en la empresa sunchemical ecuador S.A.* Tesis de maestría. Escuela Superior Politécnica del Ejército. Sangolquí.
18. Cusdin G. (2014). *Flexography: Principles & practices*. (6th edition). United States, New York: Foundation of Flexographic Technical Association Inc.
19. EP-Petroecuador. (2015). *Informe Cifras Petroleras Periodo Enero- Noviembre 2014*. Recuperado de: <http://eppintranet.eppetroecuador.ec/idc/groups/public/documents/archivo/ep002703.pdf>
20. EPA. (2003). *Combustion Source Evaluation*. Recuperado de: www.4cleanair.org/APTI/427combined.pdf
21. Fernández, J. (2009) *Maquinas térmicas. Poder calorífico*. Recuperado de: http://www.edutecne.utn.edu.ar/maquinas_termicas/01-poder_calorifico.pdf (Enero, 2017)
22. Fondo Social Europeo (2006). *Guía de buenas prácticas ambientales en el sector de Artes Gráficas*. Recuperado de: http://www.omaaragon.org/riesgos/ficheros/_3460.pdf.

23. Fuel Economy (2015). Combustibles Alternativos. Recuperado de: <https://www.fueleconomy.gov/feg/esethanol.shtml>
24. Fullana, D. (2010). *Reciclado de tinta de impresión Sello de sostenibilidad*. Suplemento de Actualidad de la Universidad de Alicante. Recuperado de: <https://iipq.ua.es/es/documentos/-gestadm/medios-de-comunicacion/reciclado-de-tinta-de-impresion.pdf>
25. IGNOU (2010). Types of Fuels and their Characteristics. Recuperado de: <http://www.ignou.ac.in/upload/unit-3.pdf> (Enero 2017).
26. INSHT. (1999). Productos inflamables: variación de los parámetros de peligrosidad. Recuperado de: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/Fichas Tecnicas/NTP/Ficheros/301a400/ntp_379.pdf
27. Johansson, K., Lundberg, P., Ryberg, R. (2012). *A GUIDE TO GRAPHIC PRINT PRODUCTION*. (3rd Edition). United States, New Jersey: John Wiley and sons.
28. López, A., Cobo, C., Blanco, F., Gutiérrez, M. (2012). *Mejora del rendimiento de una cementera mediante el empleo de combustibles alternativos*. Revista electrónica de medio ambiente 12, pp. 47-61.
29. Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V. & Van der Bruggen, B. (2012). *Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: batch and continuous distillation vs incineration*. The International Journal of Life Cycle Assessment–Springer. pp. 1048-1061. Doi: 10.1007/s11367-012-0539-z.
30. MAE. (2011). *Acuerdo 48. Norma Técnica para el coprocesamiento de desechos peligrosos en hornos cementeros. Registro Oficial*.

31. MAE. (2012). *Acuerdo 142. Listados Nacionales de Sustancias Químicas Peligrosas, Desechos Peligrosos y Especiales*. Registro Oficial.
32. MAE. (2012). *PLAN NACIONAL DE LA CALIDAD DEL AIRE*. (pp. 20-28). Recuperado de: <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/10/libro-calidad-aire-1-final.pdf> (Agosto de 2016).
33. MAE. (2015). *Acuerdo ministerial 061. Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Registro Oficial.
34. Márquez, M. (2005) *COMBUSTIÓN Y QUEMADORES* Marcombo, España. Recuperado de: https://books.google.com.ec/books/about/Combusti%C3%B3n_y_quemadores.html?id=ROxTLLeRA7NsC&redir_esc=y
35. Martínez, R., Pedraza, F., Apolinar, J., López, J., Rutiaga, J. (2012) Poder calorífico y material inorgánico en la corteza de seis árboles frutales. "*Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente*" vol.18 no.3 pp.375-384 Doi: <http://dx.doi.org/10.5154/r.rchscfa.2011.05.039>
36. Meyer, R., Figueroa, D., Fuentes, M., Amelio, A., Morero, B., Luis, L., Van der Bruggen, B & Espinosa, J. (2015). *Conceptual model-based optimization and environmental evaluation of waste solvent technologies: Distillation/incineration versus distillation/pervaporation*. Separation and Purification Technology 158 pp. 238-249. Doi: 10.1016/j.seppur.2015.12.024.
37. Niaounakis, M. (2014). *Biopolymers: Processing and Products*. NETHERLANDS, William Andrew.

38. NTE INEN- Instituto Ecuatoriano de normalización. (2012) NTE INEN 1489:12 Productos derivados del petróleo. Diésel requisitos. Séptima Revisión. Quito, Ecuador: INEN
39. NTE INEN-Instituto Ecuatoriano de normalización. (1987). *NTE INEN 0810 Productos de petróleo. Determinación de la viscosidad cinemática y dinámica en líquidos transparentes y opacos.* Recuperado de: <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.0810.1987.pdf> (Agosto del 2016).
40. NTE INEN-ISO 5667-13, (2014). *CALIDAD DEL AGUA. MUESTREO. PARTE 13:GUÍA PARA EL MUESTREO DE LODOS (ISO 5667-13:2011, IDT).*Primera Edición, Quito, Ecuador: INEN
41. NTE INEN-Norma Técnica Ecuatoriana, Instituto Ecuatoriano de Normalización. (2013). *NTE INEN 1493-2013 Productos de Petróleo. Determinación del Punto de Inflamación de Copa Cerrada.* Segunda Revisión. Quito, Ecuador: INEN.
42. NTE INEN-Instituto Ecuatoriano de normalización. (2015). PRODUCTOS DERIVADOS DE PETRÓLEO. FUEL OIL. REQUISITOS Segunda Edición, Quito, Ecuador: INEN
43. ONU. (2011). *Recomendaciones Relativas al Transporte de Mercancías Peligrosas.* Volumen I y II. Decimoquinta edición revisada. New York.
44. Poma, K. (2004) Evaluación de la Calidad del Diésel 2 Basado En Sus Propiedades Cetánicas, Tesis previo a la obtención del título de Ingeniero Petroquímico, Universidad Nacional de Ingenierías, Perú, Lima. Recuperado de: http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/970/1/poma_fk.pdf (Febrero, 2017)

45. Secretaria de Ambiente –DMQ (2016). Acuerdo 138. Distrito Metropolitano de Quito, Registro Oficial.
46. Secretaria de Ambiente –DMQ. (2014). Resolución 002-Normas Técnicas de Calidad de Ambiente.
47. Seyler, C., Hellweg, S., Monteil, M &Hungerbuhler, K. (2005). *Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry A Multi-Input Allocation Model*. The International Journal of Life Cycle Assessment, pp. 120-130. Doi: 10.1065/lca2004.08.173.
48. Shapiro, F. (2006). Manejo del flujo de residuos peligrosos. Recuperado de:<http://www.elempaque.com/temas/Manejo-del-flujo-de-residuos-peligrosos+5050947?pagina=3>. (Enero, 2017)
49. TESTO. (2017). *Analizadores de combustión*. Recuperado de: <http://analizador-gases.es/test-3-2/> (Agosto de 2016).
50. WayneCombustions. (2017). Oil Burners. Recuperado de: <http://waynecombustion.com/products/oil-burners>

ANEXOS

ANEXO I

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL RESIDUO: RESUMEN DE LA NORMA DE LA NORMA ASTM D5057-10

El procedimiento seguido para determinar la densidad relativa del residuo fue:

- Tomar las medidas con la misma sensibilidad de 0,01 g
- Pesar el recipiente vacío (probeta) registrar el peso como **W**.
- Llenar la probeta con agua, remover el exceso de agua y pesar. Grabar el peso de la probeta llena de agua como **R** para líquidos que fluyen libremente.
- Llenar la probeta con la muestra
- Colocar en una superficie plana y remover el exceso o completar el recipiente.
- Pesar y registrar el peso como **S**.

Posterior a ello se aplica la Ecuación AI.1:

$$ASG = \frac{S - W}{R - W} \quad [AI. 1]$$

Donde:

W=peso del contenedor vacío (con tapa)

R=peso del contenedor con agua (con tapa)

S=peso del contenedor con muestra (con tapa)

Para obtener la densidad con unidades se emplea la Ecuación AI.2

$$\text{Densidad} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = (y) \frac{S - W}{R - W} \quad [AI. 2]$$

Donde

y= 1 g/mL, la conversión de masa volumen a 4 °C.

DATOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS PARA EL FONDO DE DESTILACIÓN

En la Tabla AI.I se presentan los datos para la determinación de la densidad.

Tabla AI.1 Datos de los ensayos de densidad relativa del fondo de destilación

	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	Peso 3 (g)
Peso Probeta	111,985	115,191	111,986
Peso Probeta-agua	210,864	214,443	208,644
Peso Probeta-muestra	217,075	220,587	214,569
Densidad Relativa	1,061	1,062	1,061
Densidad Relativa Promedio			1,061
Desviación			0,0004
Error			0,034%

La densidad en unidades es:

$$\text{Densidad} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) = 1,06$$

ANEXO II

RESULTADO DEL ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL DEL FONDO DE DESTILACIÓN

El análisis elemental del fondo de destilación de la recuperación de solventes de la industria flexográfica realizado en el Instituto Nacional De Energías Renovables (INER) se presenta en la Figura AII.1

Te envío los resultados de análisis elemental de la muestra volátil

El ensayo fue realizado por triplicado te enviamos la media.

Disculpa por la tardanza, cualquier duda nos comentas

	ANÁLISIS ELEMENTAL			
	Carbón	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre
Muestra volátil	46,41	10,38	1,68	0,49

Saludos Cordiales,

Paola Cuji

Analista Técnico

**Instituto Nacional de Eficiencia
Energética y Energías Renovables**

• Calle Iñaquito N35-37 y Juan Pablo
Sanz, Edificio Colegio de Economistas
de Pichincha, 4to Piso.

• Telf.: (593 2) 3931390 •Ext.: 2084

www.iner.gob.ec

Quito-Ecuador.



Figura AII.1. Resultado del análisis elemental enviado por el INER

ANEXO III

PROCEDIMIENTO PARA LA DESTILACIÓN DE SOLVENTES: RESUMEN DE LA NORMA ASTM D1078 – 11

Usando un recipiente graduado de 100 mL \pm 0,5 mL transferir la muestra directamente al balón destilación y esperar que drene toda la muestra.

Conectar el balón de destilación al condensador insertando el tubo de vapor del balón en el condensador, haciendo una conexión segura con *well rolled cork* o un material similar. Ajustar la posición del calentador hasta que el cuello del balón esté vertical y el tubo del vapor extendido dentro del condensador esté a una distancia de 25 a 50 mm. Asegurar que el fondo del balón esté estable e insertar el termómetro.

Para materiales que tienen un punto de destilación inicial debajo de 150 °C se establecen las siguientes condiciones:

- *Heat Shield hole size* 32 mm de diámetro
- *Heating rate* para el tiempo de aplicación de calor hasta la primera gota de destilado de 5 a 10 min y el tiempo para cada aumento 2,5 a 3,5 min.
- Ajustar el calor a un flujo de 4 a 5 mL/min y mover la probeta de recepción después de la primera gota de destilado de tal manera que el tubo de condensado toque la probeta. Registrar las lecturas de destilación del termómetro a 5, 10, 20, 30, 40, 60, 70, 80, 90 y 95 mL de destilado.
- Sin cambiar la posición del calentador destilar hasta observar el punto seco y registrar esa temperatura.
- Leer y registrar la temperatura barométrica
- Después de que se haya drenado todo del tubo del condensador, anotar este volumen como el total destilado.
- El residuo que se quede en el balón se considera como no destilado, si este valor más el volumen total destilado no completa 100 mL, la diferencia se considera como pérdidas de destilación.

DATOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS DE DESTILACIÓN

En la Tabla AIII.1 se presentan los datos del ensayo de destilación.

Tabla AIII.1. Datos sin corregir de los ensayos de destilación de solventes del fondo de destilación

Destilación 1			Destilación 2			Destilación 3		
T °C	Vol. (ml)	Obs.	T °C	Vol. (ml)	Obs.	T °C	Vol. (ml)	Obs.
69	1	claro	70	1	claro	69	1	claro
69	5	claro	70	5	claro	70	5	claro
70	10	claro	70	10	claro	70	10	claro
70	15	claro	70	15	claro	70	15	claro
70	20	claro	70	20	claro	70	20	claro
70	25	claro	71	25	claro	70	25	claro
70	30	claro	71	30	claro	70	30	claro
70	35	claro	71	35	claro	70	35	claro
71	40	claro	72	40	claro	71	40	claro
71	45	claro	72	45	claro	71	45	claro
71	50	claro	72	50	claro	71	50	claro
71	55	claro	72	55	claro	72	55	claro
71	60	claro	72	60	claro	72	60	claro
73	65	claro	73	65	claro	73	65	claro
73	70	claro	73	70	claro	73	70	claro
73	73	claro	73	73	claro	73	73	claro

Corrección de las temperaturas de acuerdo a la presión

Para corregir la temperatura de destilación se usa la ecuación AIII.1

$$\text{Corrección} = K(760 - P) \quad [\text{AIII. 1}]$$

K= factor de corrección específico en °C/mmHg

P= presión del ensayo en mmHg

K= 0,042 para solventes

P= 547 mmHg para Quito

$$\text{Corrección} = 0,042 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{mmHg}} (760 - 547) \text{ mmHg}$$

$$\text{Corrección} = 8,95^{\circ}\text{C} \cong 9^{\circ}\text{C}$$

ANEXO IV

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN EN VASO CERRADO (PENSKY-MARTENS): RESUMEN DE LA NORMA NTE INEN 1493:2005

Procedimiento para rango de temperatura de -5 °C a 110 °C

- Se debe tomar una muestra de 75 cm³ para cada ensayo.
- Colocar el equipo manual o automático Pensky-Marytens sobre un nivel fijo, el que puede ser una mesa.
- Los ensayos deben realizarse en locales libres de corrientes de aire. Análisis realizados en laboratorios abiertos o en cualquier otro lugar donde ocurran corrientes de aire no son confiables.
- Limpiar completamente y secar todas las partes de la copa de ensayo y sus accesorios antes de comenzar el ensayo para tener la seguridad de que todos los solventes utilizados para limpiar el equipo ya han sido removidos.

Procedimiento B.

Determinación de puntos de inflamación de líquidos que tiendan a formar una película superficial, líquidos con suspensión de sólidos y líquidos no homogéneos.

Equipo manual.

- Llenar la copa con la muestra de ensayo hasta el nivel indicado por la marca de llenado; la temperatura de la copa de ensayo y la de la muestra deben ser de por lo menos 18°C o 32°F bajo el punto de inflamación esperado.
- Si varias muestras de análisis han sido añadidas a la copa, remover el exceso usando una jeringuilla o un equipo similar para remover el fluido. Colocar la tapa de análisis sobre la copa de análisis y colocar lo ensamblado dentro del equipo. Asegurarse de que todos los mecanismos funcionen correctamente.
- Introducir el equipo de medición de temperatura dentro del sostenedor. Encender la llama de ensayo y ajustar el diámetro de 3,2 a 4,8 mm o

encender el interruptor eléctrico y ajustar la intensidad de calor de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

- Girar el dispositivo de agitación a 250 rpm \pm 10 rpm, agitando en dirección hacia abajo.
- Aplicar el calor a una velocidad a la cual la temperatura indicada por el dispositivo de medición se incrementa de 1,0 a 1,6°C /min
- Registrar como punto de inflamación observado la lectura de la temperatura observada en el equipo al momento en que la fuente de encendido ocasiona un punto distinto en el interior de la copa de ensayo.
- Cuando la fuente de encendido es una llama de ensayo, la aplicación de ésta puede causar un halo azul o una llama ampliada antes del verdadero punto de inflamación. Este no es el punto de inflamación por lo que debe ser ignorado.

Cálculo

Observar y registrar la presión barométrica ambiental al momento del ensayo. Cuando la presión difiera de 101,3 kPa, corregir el punto de inflamación como se indica en la Ecuación AVIII.1:

$$\text{Punto de inflamación corregido} = C + 0,033 (760 - P) \quad [\text{AIV. 1}]$$

En donde:

C = punto de inflamación observado, °C

P = presión barométrica de ensayo, mm Hg,

Después de la corrección para presión barométrica, redondear la temperatura cada 0,5°C y registrar.

ANEXO V

DETERMINACIÓN DEL PODER CALÓRICO: RESUMEN DE LA NORMA ASTM D-240

El análisis del poder calórico se evaluó empleando una bomba calorimétrica del Laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la EPN y el procedimiento resumido fue el siguiente

- Se pesó aproximadamente 1 g de fondo de destilación y se colocó en el crisol de la bomba calorimétrica que a su vez se coloca en el soporte, el cable de ignición fue colocado de manera que este sumergido en la muestra.
- El soporte con el crisol se colocan dentro del recipiente donde ocurre la reacción, se agregó 5 mL de agua destilada y se cerró la cubierta de la bomba.
- Se ingresó oxígeno del tanque de durante 5 minutos, la presión se reguló a 15 bares, la bomba se coloca en una jarra con agua hasta que sobrepase el recipiente.
- La camisa adiabática fue equilibrada con la jarra que contiene el recipiente, hasta que alcanzo una temperatura cercana a 20 °C
- Una vez alcanzada esta temperatura se procedió a la ignición, que se identificó con un aumento de temperatura, hasta que la temperatura permaneció constante y este valor fue reportado por un termómetro digital.
- Se registró este valor y se apagó el equipo, luego se removió la muestra y posteriormente se pesó

Con estos datos se calculó el poder calórico en una tabla de Excel que contiene la fórmula empleada, se realizaron 3 repeticiones

En la Tabla AV.1 se presenta un ejemplo de cálculo del poder calórico para el fondo de destilación.

Tabla AV.1 Matriz de cálculo de poder calórico de fondo de destilación.

Lo (cm)	M (g)	Ti (°C)	Tf (°C)	Delta T	Lf (cm)	m residuo (g)	Qc (J/g)	qc (MJ/kg)
10,00	1,1336	19,9	21,7	1,80	0	0,5057	21 900,88	21,9
10,00	1,1651	20,4	22,2	1,80	0	0,5345	21 807,10	21,8
10,00	0,9744	20,5	22,3	1,80	0	0,3359	21 537,29	21,5

qc (MJ/kg)	21,7
DESVIACIÓN	0,2

ANEXO VI

CURVAS DE CALIBRACIÓN EMPLEADAS EN LA CROMATOGRAFÍA DE GASES

En la Tabla AVI.1 se presenta los datos de la curva de calibración del etanol

Tabla AVI.1 Datos curva de calibración etanol

Etanol	Promedio	
Área	Concentración	Error
89,72	79,992	0,09
79,20	69,993	0,57
56,38	49,995	2,56

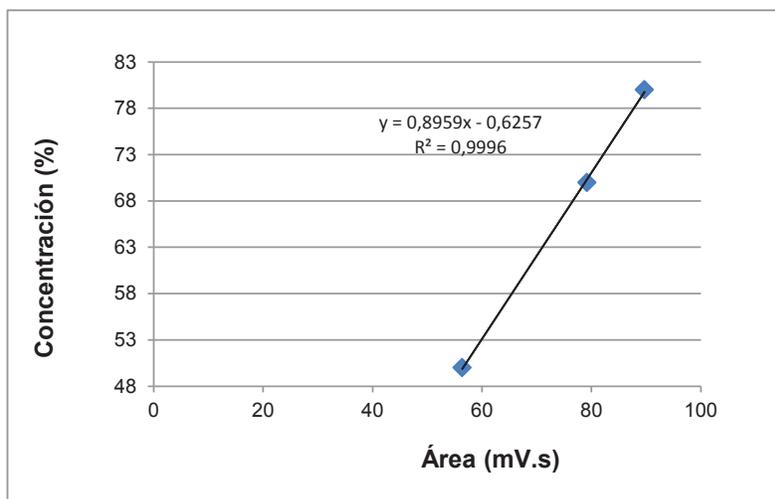


Figura AVI.1 Curva de calibración etanol

En la Tabla AVI.2 se presenta los datos de la curva de calibración del isopropanol

Tabla AVI.2 Datos curva de calibración isopropanol

IPA	Promedio	
Área	Concentración	Error
2,955	79,92	-1,02
6,345	69,93	-1,11
7,655	59,94	1,43
12,225	49,95	2,98

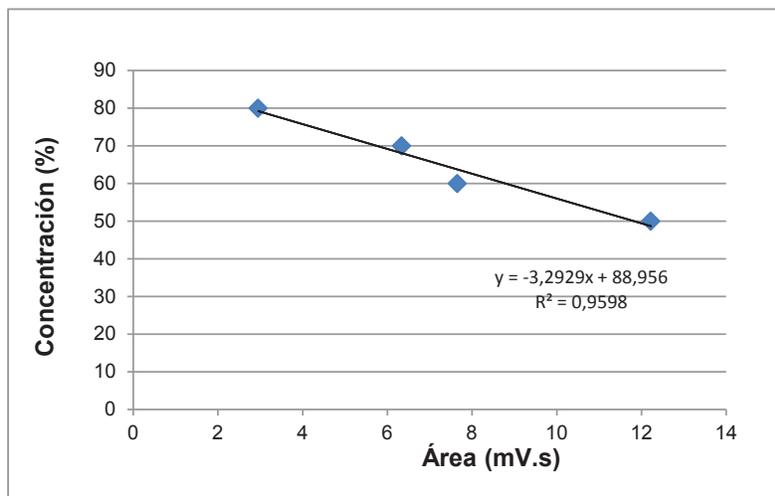


Figura AVI.2 Curva de calibración isopropanol

En la Tabla AVI.3 se presenta los datos de la curva de calibración del propanol

Tabla AVI.3 Datos curva de calibración propanol

Propanol	Promedio		
	Área	Concentración	Error
	3,51	40,795	-0,57
	6,57	36,815	-1,84
	14,29	27,86	-2,41

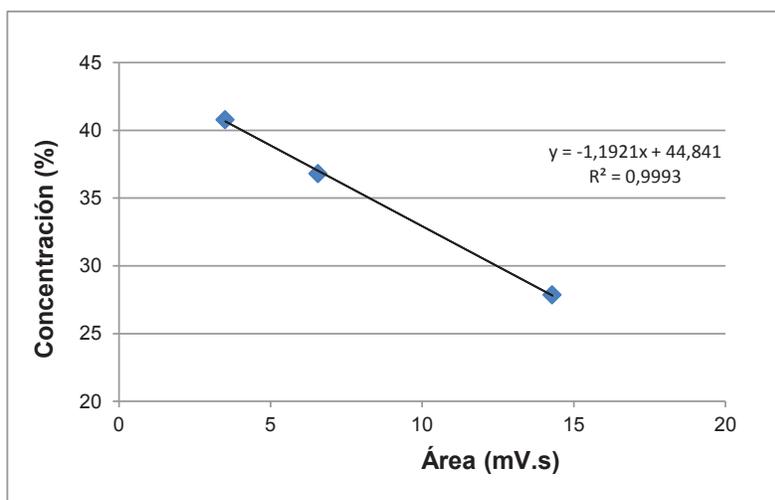


Figura AVI.3 Curva de calibración propanol

En la Tabla AVI.4 se presenta los datos de la curva de calibración del butanol

Tabla AVI.4 Datos curva de calibración butanol

Butanol	Promedio	
	Concentración	Error
3,82	79,6	-1,05
7,88	69,65	-3,35
10,845	59,7	-5,98
17,105	49,75	-9,11

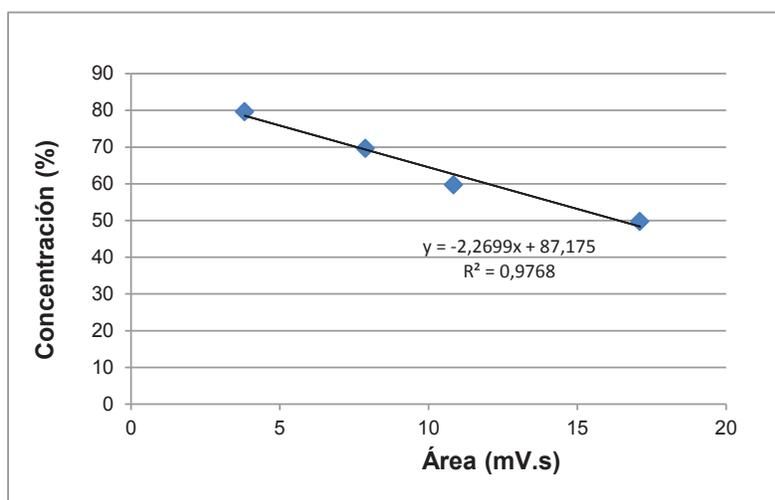


Figura AVI.4 Curva de calibración butanol

En la Tabla AVI.5 se presenta los datos de concentración de la muestra

Tabla AVI.5 Áreas del cromatograma y sus concentraciones

Sustancia	Área	Concentración (% v/v)
Etanol	99,97	88,94
Propanol	0,03	11,06

ANEXO VII

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIAL VOLÁTIL, MATERIAL COMBUSTIBLE Y CENIZAS: RESUMEN DE LA NORMA ASTM E1131-08

- Establecer el gas inerte (nitrógeno) en el flujo deseado. En la mayoría de análisis suele estar entre 10 a 100 mL/min, para este caso particular se utilizó 50 mL/min.
- Se encendió la purga del gas inerte y se colocó en cero la señal de medida de masa
- Se colocó la muestra en el equipo, la masa de la muestra debe estar entre 10 a 30 mg. Se utilizó 20 mg de muestra aproximadamente.
- Se cierra el equipo y se coloca el ciclo de calentamiento de 20 °C/min desde la temperatura ambiente a la que se encuentra la muestra hasta 850 °C.
- Se obtiene un termograma en el que se puede analizar el cambio de peso con la temperatura y aplicar la primera derivada para analizar los puntos de cambio de pendiente.
- Se realizaron 4 ensayos con la muestra del fondo de destilación.

ANEXO VIII

CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE LAS LÍNEAS DE ESTUDIO

El poder calórico y el contenido de azufre se calculara empleando balances de masa y energía, ya que se conoce las proporciones en masa de las mezclas, se aplica las Ecuaciones 2.1 y 2.2

$$PCS_{Mezcla} = x_f \times PCS_f + x_d \times PCS_d$$

$$\%_{Azufre} = x_f \times \%_f + x_d \times \%_d$$

Donde:

x_f = % peso del fondo de destilación

x_d = % peso del diésel

$\%_f$ = % de azufre del fondo de destilación

$\%_d$ = % de azufre del diésel

PCS_f = poder calórico del fondo de destilación

PCS_d = poder calórico del diésel

Para la línea de estudio 4 compuesta por 75 % diésel y 25 % de fondo de destilación:

Poder calórico:

$$PCS_{Mezcla} = x_f \times PCS_f + x_d \times PCS_d$$

$$PCS_{Mezcla} = (0,25 \times 21,75 + 0,75 \times 42,76) \frac{MJ}{kg}$$

$$PCS_{Mezcla} = 37,50 \frac{MJ}{kg}$$

Azufre total:

$$\%_{Azufre} = x_f \times \%_f + x_d \times \%_d$$

$$\%_{Azufre} = (0,25 \times 0,052 + 0,75 \times 0,028) (\%)$$

$$\%_{Azufre} = 0,034 \%$$

ANEXO IX

CÁLCULOS PARA CORRECCIONES DE LAS EMISIONES GASEOSAS

La fuente fija utilizada corresponde a un caldero generador de vapor por lo tanto la corrección de las emisiones gaseosas se realizaron utilizando 7 % de oxígeno para la corrección, mediante la Ecuación AIX.1 (Secretaria de Ambiente-DMQ, 2014)

$$Ec = \frac{21 - Oc}{21 - Om} \times Em \quad [\text{AIX. 1}].$$

Donde:

Ec: concentración de emisión corregida en base seca [ppm]

Em: concentración de emisión emitida por el analizador en base seca [ppm]

Oc: concentración de oxígeno de corrección [ppm]

Om: concentración de oxígeno medido en la fuente [ppm]

Para el CO en la línea 4 se tiene:

$$Ec = \frac{21 - Oc}{21 - Om} \times Em$$

$$Ec = \frac{21 - 7}{21 - 9,25} \times 11 \text{ ppm}$$

$$Ec = 13 \text{ ppm}$$

Transformación a mg/m^3

Tabla AIX.1 Factor de corrección

Emisión	Densidad (mg/m^3)
Monóxido de carbono (CO)	1,25
Dióxido de azufre (SO ₂)	2,86
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	2,05
Material Particulado (PM)	1,00

$$Ec = 13 \text{ ppm} \times 1,25 = 16,25 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

ANEXO X

INFORMES DEL ANÁLISIS REALIZADO PARA EL FONDO DE DESTILACIÓN EN EL CICAM PARA DETERMINACIÓN DE CLORUROS

	ESCUELA POLITECNICA NACIONAL CENTRO DE INVESTIGACIONES Y CONTROL AMBIENTAL <small>Campus Politécnico "José Rubén Orellana Ricaurte" • Calle Ladrón de Guevara E. 11-253 Tel.: (00593-2) 2976300 / 3938780 Ext.: 2151 • Línea directa: (00593-2) 3938864 • Apartado 17-01-2759 • E-mail: cicameps@gmail.com Quito – Ecuador</small>			
INFORME DE RESULTADOS Quito, 27 de junio de 2016 No. IR16-781				
DATOS DE CLIENTE Ref. ST16-129				
Solicitado por: DARWIN NÚÑEZ Atención: Dirección: El Dorado		Teléfono: 0982420939		
Identificación de la muestra: ninguna Fecha de recolección: 01/06/2016 Responsable de toma de muestra: Cliente		Cenizas de lodo de fondo de Origen: destilación de la industria flexográfica Tipo de muestra: Otros Tipo de envase: Vidrio Llegó refrigerada: No Se utilizó preservante: No		
LABORATORIO Número de ingreso al laboratorio: M- 781 Fecha de ingreso al Laboratorio: 16/06/2016				
PARAMETRO	UNIDAD	RESULTADO	FECHA DEL ANÁLISIS	PROCEDIMIENTO
(*) Cloruros	mg/L	8	17/06/2016	APHA 4500 - Cl B
<small>NOTA: ESTE INFORME SOLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO</small> <small>(*) Laboratorio de ensayo acreditado por el OAE con acreditación N° OAE LE 2C 06-012</small> <small>Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación</small>				
 Realizado por: Quim. Pablo Saavedra ANALISTA RESPONSABLE		 Revisado por: Ing. Carola Fierro DIRECTORA DE CALIDAD		
F-MC-23-01	Página 1 de 1			

Figura AX.1. Informe de cloruros realizado por el CICAM

ANEXO XI

INFORMES DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS PARA EL FONDO DE DESTILACIÓN Y PARA EL DIÉSEL EN EL LABORATORIO DE PETRÓLEOS

RESULTADOS DEL FONDO DE DESTILACIÓN

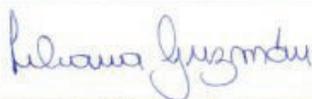
	ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA LABORATORIO DE PETRÓLEOS		Página 2 de 2		
			HI01		
REPORTE DE ANÁLISIS N°. ALPEP 077-016 ORDEN DE TRABAJO 5029					
INFORMACIÓN GENERAL:					
CLIENTE	DARWIN NUÑEZ (TESIS)				
MUESTRA	FUEL OIL 4	NÚMERO DE MUESTRAS	5		
FECHA RECEPCIÓN	21-11-2016	FECHA DE ENTREGA INFORME	22-12-2016		
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:					
IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD	
FONDO DE DESTILACIÓN	LP540-DIC	Fuel Oil	Vidrio	1 L	
RESULTADOS OBTENIDOS:					
MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTODO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO	
LP540-DIC	Punto de inflamación	INEN 1493:2013 (2R)	°C	24.5	
	Ensayo de destilación:	Temperatura del 20%	ASTM D86-15	°C	79
		Temperatura del 50%		°C	80
		Punto final		°C	82
	Contenido de azufre	ASTM D4294-16	%	0.052	
	Densidad Relativa a 15.6 °C/15.6°C	ASTM D5057-10	g/cm ³	1.066	
	Contenido Cenizas	INEN 1492:2013 (1R)	%	4.68	
	Contenido de Volátiles	ASTM E1131-08	%	71.83	
Contenido de Sólidos Totales	ASTM E1131-08	%	28.17		
INFORMACIÓN ADICIONAL:					
FONDO DE DESTILACIÓN					
					
					
Ing. Liliana Guzmán Jefe del Laboratorio de Petróleos		Ing. Tania Parra Analista del Laboratorio de Petróleos			
Ladrón de Guevara E11-255-Edif. Eléctrica Química - 5to piso 024976-300 Ext. 4328/4329/4317 lab.petroleos_ing.quimica@epn.edu.ec					

Figura AXI.1. Informe de la caracterización del fondo de destilación

RESULTADOS DEL DIÉSEL

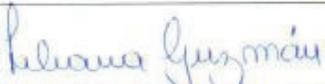
	ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA LABORATORIO DE PETRÓLEOS			Página 1 de 1
				HI01
REPORTE DE ANÁLISIS Nº. ALPEP 011-017 ORDEN DE TRABAJO 5085				
INFORMACIÓN GENERAL:				
CLIENTE	DARWIN NUÑEZ (TESIS DIQ)			
MUESTRA	DIÉSEL	NÚMERO DE MUESTRAS	2	
FECHA RECEPCIÓN	17-02-2017	FECHA DE ENTREGA INFORME	07-03-2017	
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:				
IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD
DIESEL	LPM029-FEB	Diésel	Vidrio	1 L
RESULTADOS OBTENIDOS:				
MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTODO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
LPM029-FEB	Punto de inflamación	INEN 1493:2013 (2R)	°C	66
	Contenido de azufre	ASTM D4294-16	%	0.028
	Viscosidad cinemática a 40 °C	INEN 810:2013 (1R)	mm ² /s	4.666
	Densidad Relativa a 15.6 °C/15.6°C	ASTM D1298-12b	g/cm ³	0.846
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:				
IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD
75D	LPM030-FEB	Diésel	Vidrio	1 L
RESULTADOS OBTENIDOS:				
MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTODO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
LPM030-FEB	Punto de inflamación	INEN 1493:2013 (2R)	°C	33
	Viscosidad dinámica a 40 °C	INEN 810:2013 (1R)	cP	57.88
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:				
IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD
50D	LPM031-FEB	Diésel	Vidrio	1 L
RESULTADOS OBTENIDOS:				
MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTODO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
LPM031-FEB	Punto de inflamación	INEN 1493:2013 (2R)	°C	29
	Viscosidad dinámica a 40 °C	INEN 810:2013 (1R)	cP	127.8
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:				
IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD
25D	LPM032-FEB	Diésel	Vidrio	1 L
RESULTADOS OBTENIDOS:				
MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTODO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
LPM032-FEB	Punto de inflamación	INEN 1493:2013 (2R)	°C	20
	Viscosidad dinámica a 40 °C	INEN 810:2013 (1R)	cP	98.32
 Ing. Liliana Guzmán Jefe del Laboratorio de Petróleos		 Ing. Tania Parra Especialista de Laboratorio de Petróleos		
<small>NOTA: El muestreo es responsabilidad del cliente, la Escuela Politécnica Nacional no responde por posibles variaciones ocasionadas por la toma de muestra</small>				
<small>Ladrón de Guevara E11-253-Edif. Eléctrica Química - 5to piso 022976-300 Ext. 4329/4317/4328 lab.petroleos_ing.quimica@epn.edu.ec</small>				

Figura AXI.2. Informe de la caracterización del Diésel