ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

ANÁLISIS COMPARATIVO DEL CONSUMO DE RECURSOS EN PROCESOS QUE SIGUEN UNA RUTA TRADICIONAL O BIOTECNOLÓGICA

ANÁLISIS COMPARATIVO DEL CONSUMO DE RECURSOS ENTRE UNA RUTA CLÁSICA Y UNA BIOTECNOLÓGICA, UTILIZADAS PARA LA DESLIGNIFICACIÓN DE PULPAS KRAFT EN LA ETAPA DE BLANQUEO

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO AGROINDUSTRIAL

OSCAR VICENTE CASTRO TORRES

oscarcastrotorres123@gmail.com

DIRECTOR: MARY FERNANDA CASA VILLEGAS

mary.casa@epn.edu.ec

DMQ, Febrero 2022

CERTIFICACIONES

Yo, OSCAR CASTRO declaro que el trabajo de integración curricular 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.

OSCAR CASTRO

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por OSCAR CASTRO, bajo mi supervisión.

MARY CASA VILLEGAS
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

OSCAR CASTRO

MARY CASA VILLEGAS

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES II

DECLARACIÓN DE AUTORÍA III

ÍNDICE DE CONTENIDO IV

RESUMEN V

ABSTRACT VI

1 descripción del componente desarrollado 1

1.1 Objetivo general 2

1.2 Objetivos específicos 2

1.3 Alcance 2

1.4 Marco teórico 2

2 METODOLOGÍA 12

2.1 Consideraciones para la estimación de la demanda de agua y energía para los procesos de blanqueo 12

2.2 Ruta de blanqueo clásica 13

2.3 Ruta de blanqueo biotecnológica 18

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 22

3.1 Resultados 22

3.2 Conclusiones 25

3.3 Recomendaciones 26

4 BIBLIOGRAFÍA 27

5 ANEXOS 31

RESUMEN

La industria de papel es una de las más grandes del mundo y también una industria que genera gran cantidad de efluentes contaminantes. El proceso productivo del papel comprende varias etapas dentro de las cuales, la que más impacto medioambiental genera es la fase de blanqueo puesto que tradicionalmente emplea compuestos clorados para eliminar la lignina residual presente en la pulpa y que es la responsable del color café del papel Kraft. Los compuestos clorados, al reaccionar con la lignina generan compuestos tóxicos poco biodegradables que se desechan en los efluentes del proceso. Una alternativa para reducir o eliminar el uso de Cl_2 y ClO_2 para blanquear la pulpa es la aplicación de enzimas para facilitar la remoción de la lignina (xilanasas) o para degradarla (lacasas). El objetivo de este trabajo fue analizar los recursos utilizados por la ruta clásica DEoDEpD y la ruta biotecnológica LELQPo. El análisis se llevó a cabo mediante revisión bibliográfica y estimaciones que permitieron identificar y comparar los recursos que utiliza cada ruta. La ruta de blanqueo clásica consigue reducir el número kappa en 12,2 unidades sin embargo utiliza ClO_2 lo que genera efluentes tóxicos, mientras que la ruta enzimática reduce el número kappa en 8,19 unidades y usa insumos que elevan el costo del proceso. La ruta clásica consume 43,3 % más de NaOH que la ruta enzimática, que por su parte utiliza el triple de H_2O_2 y un 23,9 % más de energía para el proceso.

PALABRAS CLAVE: pulpa kraft, blanqueo, lignina, kappa, brillo, lacasas.

ABSTRACT

The paper industry is one of the largest in the world and an industry that generates a large amount of polluting effluents. The paper production process comprises several stages within which the one that generates the greatest environmental impact is the bleaching phase, since it traditionally uses chlorinated compounds to eliminate the residual lignin present in the pulp and which is responsible for the brown color of Kraft paper. Chlorinated compounds, when reacting with lignin, generate poorly biodegradable and toxic compounds that are discarded in the process effluents. An alternative to reduce or eliminate the use of Cl_2 and ClO_2 to bleach the pulp is the application of enzymes to facilitate the removal of lignin (xylanase) or to degrade it (laccase). The objective of this work was to analyze the resources used by the classic DEoDEpD route and the biotechnological LELQPo route. The analysis was carried out through bibliographic review and estimates that allowed identifying and comparing the resources used by each route. The classic bleaching route manages to reduce the kappa number by 12,2 units, however it uses ClO_2 which generates toxic effluents, while the enzymatic route reduces the kappa number by 8,19 units and uses inputs that increase the cost of the process. The classical route consumes 43,3% more NaOH than the enzymatic route, which in turn uses three times as much H_2O_2 and 23,9% more energy for the process.

KEYWORDS: kraft pulp, bleach, lignin, kappa, brightness, laccase.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

La industria de pulpa y papel es una de las más grandes del mundo, y también una industria que utiliza gran cantidad de recursos y genera efluentes altamente contaminantes. La fabricación del papel comprende 2 etapas principales, en la primera se obtiene la pulpa (fibras de celulosa y otros componentes minoritarios), mientras que en la segunda se transforma la pulpa en papel (Bajpai, 2014).

La pulpa que se obtiene en un proceso denominado despulpado presenta una coloración café característica del papel Kraft. El biopolímero responsable de este color se llama lignina. Para remover la lignina de la pulpa, ésta se somete a un proceso de blanqueo que involucra el uso de diversos químicos como: cloro, dióxido de cloro, hidróxido de sodio, y algunos otros que después de reaccionar con la pulpa generan efluentes altamente contaminantes (Virk et al., 2012).

Para blanquear la pulpa se realiza una serie de pasos de blanqueo (degradación de lignina) y extracción (retirar la lignina degradada), a esta serie de pasos se la denomina secuencia de blanqueo. No existe una secuencia única para blanquear la pulpa, de hecho, existe una innumerable cantidad de secuencias, desde las que utilizaban cloro molecular (Cl_2), las secuencias libres de cloro elemental (ECF) y las que utilizan mayoritariamente dióxido de cloro (ClO_2) como químico de blanqueo, hasta las secuencias que no utilizan cloro en absoluto (TCF) y que en su lugar utilizan oxígeno (O_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3), etc. (Bajpai, 2012d).

La adopción de secuencias ECF y TCF sin duda han conseguido una significativa reducción en la contaminación de los efluentes del proceso de blanqueo, sin embargo, aún hay espacio para mejorar gracias a nuevas alternativas biotecnológicas (Sharma et al., 2020).

Varias rutas biotecnológicas se han estudiado, estas incluyen el uso de enzimas, microorganismos o una combinación entre ambas. Los mejores resultados se han obtenido con el uso de enzimas lacasas y xilanasas para pre tratar la pulpa antes del proceso de blanqueo. Estas rutas pueden reducir el uso de químicos contaminantes en el proceso de blanqueo, generar efluentes más limpios, e incluso se podría reducir el uso energético (Bajpai, 2012c; Viikari et al., 2009). En este componente se comparará una ruta clásica y una biotecnológica desde el punto de vista del uso de recursos.

1.1 Objetivo general

Analizar los procesos de blanqueo para la remoción de la lignina de la pulpa de papel que siguen una ruta clásica (DE_ODE_PD) y otra secuencia enzimática (LELQPo).

1.2 Objetivos específicos

1. Estimar los principales insumos y cantidades demandadas por la ruta clásica DE_ODE_PD para remover la lignina de una pulpa de eucalipto.
2. Estimar los principales insumos y cantidades demandadas por la ruta biotecnológica (LELQPo) para remover la lignina de una pulpa de eucalipto.
3. Comparar los recursos utilizados por la ruta clásica y la ruta biotecnológica.

1.3 Alcance

Este proyecto pretende analizar los insumos utilizados por un método de blanqueo clásico ECF y por un proceso de blanqueo enzimático. Para ello se realizará una búsqueda bibliográfica de las diferentes operaciones unitarias a las que se somete la pulpa, se identificarán los principales recursos utilizados y se estimarán las cantidades demandadas en cada ruta. Finalmente se comparará la información recogida y estimada para cada ruta.

1.4 Marco teórico

El papel es uno de los productos más conocidos y utilizados en el mundo, es un material versátil con gran cantidad de usos en prácticamente todas las industrias, su uso principal es para empaque, impresión y escritura (Latha et al., 2018). La producción de papel depende de la industria papelera que es una de las más grandes en el mundo y está dominada principalmente por Norte América y el norte de Europa (Bajpai, 2014).

Proceso de fabricación del papel

El papel se obtiene mediante el prensado de fibras húmedas de celulosa obtenidas de la madera y otros productos celulósicos. El proceso de fabricación se divide en dos etapas, la primera consiste en la obtención de la pulpa, y la segunda comprende los procesos de refinado para convertir la pulpa en papel (Brännvall, 2009).

Para recuperar la pulpa a partir de la madera se tienen 4 operaciones principales: descortezado, astillado, despulpado y blanqueo. En el descortezado se elimina la corteza de los troncos generalmente en tambores rotatorios, después en el astillado los troncos atraviesan las astilladoras y se convierten en pequeñas piezas de madera denominadas astillas. Las astillas entran al proceso de despulpado que puede llevarse a cabo con métodos mecánicos (incluye termomecánico), químico-mecánicos y químicos entre los que se destaca el proceso de despulpado Kraft que es utilizado por aproximadamente el 70% de las industrias de papel (Tabla 1.1) (Brännvall, 2009).

Tabla 1.1. Métodos de despulpado

Método	Color de la pulpa	Rendimiento %	Usos
Mecánico y temomecánico	Café	>95	Cartón, periódico, bolsas de papel
Químico termomecánico	Café claro	85 – 95	Periódicos, papeles especiales
Químico – Kraft	Café claro	40 – 55	Periódico, papeles finos

Adaptado de (Brännvall, 2009)

La pulpa resultante que consiste en fibras de celulosa y algunos otros componentes minoritarios, que variarán en su composición de acuerdo con el método de despulpado utilizado, pasa al proceso de blanqueo en donde se remueve o enmascara la lignina residual en la pulpa, con el fin de brindar el color blanco característico del papel. Finalmente, en la segunda etapa que consiste en convertir a la pulpa en papel, dependiendo del tipo exacto a fabricar, se tiene una serie de operaciones unitarias como: la producción de aguanieve, el prensado, el secado y la adición de recubrimientos (Latha et al., 2018).

Lignina

La lignina es una sustancia amorfa compuesta por unidades de fenilpropano que forma una matriz junto con celulosa y hemicelulosa, y representa aproximadamente un 12 % – 25 % del peso seco de la madera. Este polímero estructural de las plantas confiere rigidez a la estructura y mantiene unidas a las células de la madera (Ragauskas, 2002). En el papel, la lignina es la responsable del característico color café del papel Kraft y también del amarillamiento del papel con el paso del tiempo (Virk et al., 2012). Por esta razón, la

cantidad de lignina que se remueva de la pulpa determinará en gran medida la calidad de papel que se obtiene. En el método de despulpado mecánico no se remueve la lignina de la madera, mientras que en el despulpado químico Kraft la mayor parte de la lignina es disuelta durante la cocción con hidróxido de sodio y removida de la pulpa. Sin embargo, sin importar qué método de despulpado se utilice, los residuos de lignina hacen que el color de la pulpa sea muy oscuro, lo que limita su uso directo. El blanqueo busca remover o modificar esa lignina residual para tener un color adecuado, sin embargo, el proceso es de gran impacto ambiental (Viikari et al., 2009).

Blanqueo

Generalidades

Como se mencionó antes, el blanqueo remueve la lignina residual, elimina el problema del amarillamiento del papel y además es un proceso de purificación en donde se elimina hemicelulosa y resinas residuales de la madera, todo esto con el objetivo de tener una pulpa blanca. El indicador más importante para determinar qué tan blanco es el papel es el brillo, un parámetro usado para evaluar los procesos de blanqueo. El estándar para medir el brillo fue desarrollado por la Organización Internacional para la Estandarización (ISO), y requiere el uso de un fotómetro con iluminación difusa de muestra. El nivel de brillo de la pulpa puede ir desde 15 % ISO para pulpas Kraft sin blanqueo hasta 93 % ISO para pulpas al sulfito completamente blanqueadas (Bajpai, 2018b).

El blanqueo se lleva a cabo en un proceso de múltiples etapas en las que se alterna la deslignificación y la extracción de los materiales disueltos mediante el uso de químicos. Los principales químicos utilizados son: hipoclorito, cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno y ozono. Sin embargo, el uso de cloro y dióxido de cloro desencadena una serie de reacciones químicas que resultan en compuestos tóxicos poco biodegradables (N. Sharma et al., 2020).

Secuencias de blanqueo

Para reducir el impacto de las operaciones de blanqueo, estas han ido cambiando continuamente desde la secuencia tradicional: cloro → hipoclorito → hidróxido de sodio → dióxido de cloro → hidróxido de sodio → dióxido de cloro, hasta nuevas secuencias que no involucran compuestos clorados (Bajpai, 2012). A las distintas secuencias de químicos utilizados durante el blanqueo se las nombra con letras que hacen referencia a los químicos

y al orden en el que fueron utilizados. En la Tabla 1.2 se enlistan los químicos (incluidas enzimas) con la respectiva letra que los representa, además de sus funciones dentro del proceso de blanqueo.

La implementación de la deslignificación con oxígeno ha permitido disminuir el contenido de lignina (números kappa más bajos) antes de que la pulpa entre al proceso de blanqueo, de esa manera se consigue reducir la cantidad de químicos. Además, gracias a las presiones del mercado y a las regulaciones gubernamentales, la implementación de procesos de blanqueo totalmente libres de cloro (TCF) y libres de cloro elemental (ECF) se ha acelerado (Bajpai, 2012).

Tabla 1.2. Reactivo químicos e implicaciones de su uso en el proceso de blanqueo

Químico	**Letra que representa al químico**	**Función**	**Ventajas**	**Desventajas**
Cl_2	C	Oxida y adiciona átomos de Cl a la lignina.	Efectivo, económico	Pérdida de fuerza de la pulpa / contaminación.
O_2	O	Oxida y solubiliza la lignina.	Efluentes libres de cloro.	Se necesita en grandes cantidades / equipo costoso / pérdida de fuerza de la pulpa.
Ca(OCl)	H	Oxida, abrillanta y solubiliza lignina.	Fácil de preparar y usar	Pérdida de fuerza de la pulpa / costoso.
ClO_2	D	Oxida, abrillanta y solubiliza lignina.	Alto brillo sin degradar la pulpa.	Costoso
Na_2O_2	P	Oxida y abrillanta la lignina.	Fácil de usar, alto rendimiento.	Costoso
O_3	Z	Oxida, abrillanta y solubiliza la lignina.	Efectivo, Efluentes libres de cloro.	Costoso
NaOH	E	Hidroliza y solubiliza lignina.	Efectivo y económico	Oscurece la pulpa
Lacasas	L	Oxida y degrada lignina.	Ahorro energético y químico.	Escasa disponibilidad de enzimas, alto costo de mediadores.
Xilanasas	X	Degrada hemicelulosa y facilita remoción de lignina.	Reduce uso de químicos.	Corrosión de equipos y mayor control de proceso.

Químico	Letra que representa al químico	Función	Ventajas	Desventajas
Agentes Quelantes	Q	Remueven metales de transición.	-	-
Ácidos	A	-	-	-

Adaptado de (Bajpai, 2012)

Las secuencias de blanqueo comienzan con etapas en las que se remueve la mayor parte de la lignina, mientras que en las etapas finales se acentúa el brillo de la pulpa mediante la eliminación de cromóforos. En la tabla Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de secuencias de blanqueo junto con las condiciones que se utilizaron.

Tabla 1.3. Secuencias y condiciones de operación de distintos procesos de blanqueo clásicos

Origen de la pulpa	Secuencia	Condiciones de proceso							Kappa* inicial	Kappa* final	Referencia
		Químico	Concentración del químico	Cst (%)	T (°C)	t (min)	P (kPa)	pH			
Eucalyptus globulus	O	O[1]	1,8 %	10	100	15	500	-	17,4	10,8	(Colodette et al., 2005)
	O/O	O[2]	1,8/0,9 %	10	100	45	500/600	-	17,4	9,5	
	P_{Mo}	H_2O_2	1 %	10	90	180	-	3,2	11	3,3	
		Mo	0,2 %								
Pulpa Kraft blanda	O	O	22 kg/odp	-	100	60	600	-	22,5	10,7	(Gellerstedt, 2007)
	ODE	D	-	-	70	45	-	2 - 3		3,3	
	ODEQP	P	-	-	60-80	-	-	-		1,6	
		Q	-	-	90	60	-	4 - 6			
Abedul	O	O	22 kg/odp	-	100	60	600	-	13,8	9,6	
	OQ(OP)	P	-	-	60-80	-	-	-		7,3	
	OQ(OP)Q(PO)	Q	-	-	90	60	-	4 - 6		4,6	
Eucalyptus globulus	OD(PO)DP	O	20 kg/odp	10	100	120	405	-	14	1,7	(Colodette et al., 2005; Eiras et al., 2005)
		D	19,5	4	50	60		-			
		(PO)[3]	6 kg/odp	10	85	6	304	-			
		D[4]	5	10	70	120	-	-			
		P	8 kg/odp	10	70	120	304	-			
Eucalyptus robusta	(CD)EpPD	CD	Cl_2 2,4 % odp	4,5	60	45	-	1,92	20,31	0,26	(Trujillo, 2006)
			ClO_2 1,25 % odp								
		Ep	NaOH 2 %	12	70	60	-	11,97			
			H_2O_2 1 %								
		P	1,2 %	12	80	120	-	11,5			
		D	0,3 %	12	70	180	-	6,75			

odp: pulpa secada al horno, Cst: consistencia de la pulpa, P_{Mo}: Blanqueo con peróxido y sales de molibdeno

*La cantidad de lignina presente se cuantifica mediante el número kappa, que es el número de mililitros de permanganato de potasio que se consume por la pulpa en presencia de ácido sulfúrico (Bajpai, 2018b).

[1,2,3,4], se añadió NaOH en concentraciones de 1,8; 1,8; 1,3 y 0,2 % respectivamente.

Problemática medioambiental del proceso de blanqueo

Durante el proceso de blanqueo los fenoles, resinas y lignina presentes en la pulpa, reaccionan con el cloro y el dióxido de cloro para formar contaminantes altamente tóxicos y poco biodegradables. Los efluentes del proceso de blanquero tienen demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), derivados de lignina y hálidos orgánicos adsorbibles (AOX) en grandes cantidades (N. Sharma et al., 2020). Se ha reportado que los AOX causan desórdenes genéticos en la fauna terrestre y acuática. Los efluentes del proceso que utiliza dióxido de cloro no pueden ser enviados a un sistema de recuperación debido al problema de corrosión que ocasionan (A. Sharma et al., 2014).

Alternativas biotecnológicas para la remoción de lignina en el proceso de blanqueo

Para remover la lignina en la etapa de blanqueo se utilizan enzimas, principalmente xilanasas (hemicelulasas) y lacasas (ligninasas). Las primeras se usan a escala industrial como un pretratamiento para facilitar la remoción de lignina durante el proceso de blanqueo, mientras que, las segundas se han probado a escala laboratorio con buenos resultados para la remoción directa de la lignina (Bajpai, 2018).

Xilanasas

El blanqueo con xilanasas ha sido el primer método de blanqueo biotecnológico en ser implementado a escala comercial. Las xilanasas modifican la estructura del xilano, un componente mayoritario de la hemicelulosa, presente en las fibras de la pulpa con el fin de facilitar el blanqueo químico (Bajpai, 2018b). La mayor motivación para la implementación de xilanasas en la industria viene dada por la presión de los gobiernos para reducir el uso de compuestos clorados. En el blanqueo clásico, las xilanasas se utilizan para minimizar el uso de cloro y dióxido de cloro, mientras que en procesos de blanqueo TCF se utilizan para mejorar el brillo, que de otra manera no se alcanzaría sin el uso de compuestos clorados (Buchert et al., 1994). La ventaja de incorporar a la secuencia una etapa previa con hemicelulasas es que la descarga de la etapa de extracción con NaOH puede ser enviada al proceso de recuperación sin riesgo de oxidación por compuestos clorados, lo que supone además una reducción en el uso de agua (Bajpai, 2012c). En la Tabla 1.4 se describen varios estudios realizados con el uso de xilanasas donde se puede identificar condiciones de operación y cantidad de lignina removida en términos del número kappa.

Tabla 1.4. Estudios realizados sobre el efecto del tratamiento de la pulpa con xilanasas en el contenido de lignina

Fuente de la enzima	Origen de la pulpa	Secuencia	Condiciones				Kappa inicial	Kappa final	Referencia
			Tratamiento	Concentración o actividad enzimática	T (°C)	Tiempo (min)			
Streptomyces griseorubens LH-3 (Cruda)	*Eucalyptus globulus*	XP	X[1]	20 U g^{-1} odp	-	-	8,3	6,02	(Cheng et al., 2013)
			P[2]	3 % H_2O_2	60	60			
Trichoderma reesei	Kraft de abedul	XQP	X	300 nkat/g	45	-	19,9	10,5	(Buchert et al., 1994)
Bacillus subtilis	Kraft de trigo	X	X	40 U g^{-1} odp	50	360	70	56	(Saleem & Akhtar, 2002)
-	*Eucalyptus globulus*	XLE	X[3]	3 U g^{-1} odp	50	120	8,4	3,6	(Valls et al., 2010)
			L	-	-	-			
			E[4]	1,5 %	-	120			
Bacillus	*Eucalyptus globulus*	XO	X	-	50	30	12,5	7,1	(Roncero et al., 2003)
		XOAZRP	Z	0,4 % odp	-	-		0,7	
Bacillus	*Eucalyptus globulus*	OAZRP	X	-	60	120	12,47	1,28	(Roncero et al., 2000)
			O	-	110	60			
		XOAZRP	A	Ácido oxálico 2 % odp	-	-		0,73	
			Z	0,4 mg/L	-	-			
			P	-	-	-			

Los tratamientos [1], [2], [3] y [4] se realizaron a 10, 3, 10 y 5 % de consistencia respectivamente.

Lacasas

Las lacasas son oxidoreductasas que pertenecen a las oxidasas multinucleares que contienen cobre. El interés en estas enzimas ha crecido durante los últimos años por presentar un alto potencial para reducir los impactos medioambientales causados por los efluentes de la industria del papel. Estas enzimas tienen una amplia especificidad de sustratos, se ha visto que pueden oxidar difenoles, arildiaminas, aminofenoles, etc (Bajpai, 2012). Estas enzimas están presentes en hongos pudrición blanca capaces de degradar lignina, sin embargo, no todos los sustratos de interés pueden ser oxidados directamente, ya sea porque su tamaño es demasiado grande o porque tienen un potencial redox particularmente alto. Por esta razón y para maximizar la efectividad del tratamiento se necesita la presencia de mediadores químicos, que incrementan el rango de sustratos que pueden ser oxidados por las lacasas (Virk et al., 2012).

El sistema lacasas – mediador (LMS) maximiza la remoción de lignina generando una reacción en cadena que no afecta la integridad de la celulosa. Se han estudiado más de 100 diferentes mediadores, sin embargo, los que han demostrado ser más efectivos para degradar lignina son aquellos que llevan N-heterociclos con grupos NaOH como el ácido vilúrico (VA), N-hidroxil-N-fenilacetamida (NAH) o el más usado 1-hidroxibenzotriazol (HBT) (Virk et al., 2012). En la Tabla 1.5 se muestran varios estudios realizados en donde se utilizan lacasas para eliminar la lignina, en la mayoría de estos estudios se utilizan distintos mediadores.

Aún quedan algunos retos por superar para la implementación de LMS a escala comercial, entre ellos está el alto costo de los mediadores sintéticos. Sin embargo, existen también mediadores naturales, que ofrecen una alternativa aún más amigable con el medio ambiente como el siringaldehido (SA) y la acetosiringona (AS) que están disponibles en los licores negros que resultan del proceso de despulpado Kraft (Eugenio et al., 2010). En la Figura 1.1 se muestra un esquema de la degradación de lignina catalizada por un sistema LMS.

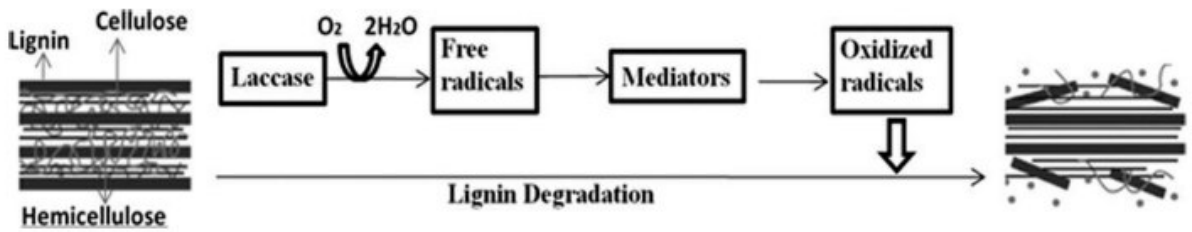

Figura 1.1. Representación esquemática de la degradación de lignina con el uso del sistema LMS. Recuperado de Use of Laccase in Pulp and Paper Industry (p.24), por Virk et al., 2012 *Biotechnology Progress* (28).

Tabla 1.5. Estudios realizados sobre el efecto del tratamiento de la pulpa con lacasas en el contenido de lignina.

Fuente de la enzima	Fuente de la pulpa	Mediador utilizado	Secuencia	Condiciones del proceso					Kappa inicial	Kappa final	Referencia
				Tratamiento	Cst (%)	T (°C)	t (min)	Actividad lacásica (U g^{-1} odp)			
Trametes villosa	*Eucalyptus globulus*	Control HBT VA SA	LQP	L*	10	50	120	17,5	12,75	6,5 5,6 5,5 6,7	(Moldes & Vidal, 2011)
				Q	10	85	60				
				P	10	105	140				
Trametes villosa	*Eucalyptus globulus*	HBT SA VA	LELQPo	L	10	50	120	17,5	12,75	4,57 4,34 5,58	(Moldes et al., 2010)
				E	5	90	120				
				Q	10	85	60				
				Po	10	105	140				
Trametes villosa	*Eucalyptus globulus*	HBT SA VA V PZ	LP	L	5	50	240	17,5	12,75	7,01 9,28 7,39 10,96 10,63	(Moldes et al., 2008)
				P	5	90	120				
Trametes harzianum (cruda)	Papel de desecho	Álcali	L LP LEDED	L	-	35	120	40	22,5	18,4 13,8 8,7	(Sadhasivam et al., 2010)
				P	-	-	60				
Trametes versicolor	*Eucalyptus globulus*	VA	LE	L	-	45	120	20	15,5	7	(Oudia et al., 2008)
				E	10	70	60				
P. sanguineus	*Eucalyptus globulus*	HBT ASG	LEP	L	10	-	60	2,4	14,2	7,5 7,2	(Eugenio et al., 2010)
				E	5	90	120				
				P	5	90	90				
Streptomyces cyaneus CECT 3335	*Eucalyptus globulus*	ABTS	LEP	L	-	45	180	0,1	12,5	7,3	(Arias et al., 2003)
				E	-	80	180				
				P	-	-	-				
Trametes villosa	*Eucalyptus globulus*	HBT	LE XLE	X	10	50	120	3	8,4	4,7 3,6	(Valls et al., 2010)
				L	-	-	-				
				E	5	-	120				

Mediadores: ABTS: 2,20-azinobis (3-ethylbenzothiaz- oline-6-sulfonate), VA: ácido vilúrico, PZ: Promazina, V: vainillina, SA: siringaldehido. ASG: aceto - siringona.

*Los efluentes del tratamiento LMS que contenían HBT, VA y SA fueron usados como mediadores.

2 METODOLOGÍA

Para realizar este proyecto se utilizó el método de investigación inductivo, es decir, se revisaron varios artículos científicos, tesis y patentes con el objetivo de comparar información y obtener los detalles más relevantes de cada documento para de esa forma sacar conclusiones de acuerdo con los objetivos planteados en la introducción. Esta investigación tuvo un enfoque tanto cualitativo como cuantitativo. En los siguientes apartados se detallan consideraciones para estimar la cantidad de agua y energía necesaria para el proceso de blanqueo.

2.1 Consideraciones para la estimación de la demanda de agua y energía para los procesos de blanqueo

El proceso de blanqueo consume una gran cantidad de agua. Para analizar los recursos demandados por cada proceso, se asumirá que se utiliza agua no recirculada tanto para el proceso clásico como para el biotecnológico. El agua que se emplea en cada etapa del proceso de blanqueo fue calcula de acuerdo con la consistencia de la pulpa de acuerdo con la Ecuación 2.1 (Bajpai, 2018a). En el Anexo I se tiene un ejemplo de este cálculo.

$$w = \frac{100 - c}{10}$$

Ecuación 2.1. Cantidad de agua necesaria según la consistencia de la pulpa

Donde:
w: masa de agua fresca por masa de pulpa seca (kg/kg)
c: consistencia de la pulpa (%)

Otro dato que se analizó es la energía necesaria para llevar a cabo tanto el proceso clásico como el enzimático. Los datos para este análisis fueron calculados en términos de la energía necesaria para elevar la temperatura del proceso desde una temperatura ambiente de 20°C hasta la temperatura de operación de cada una de las etapas y la energía necesaria para mantener la temperatura de operación durante el tiempo de proceso de cada etapa. Para calcular la elevación de temperatura se asumió un sistema adiabático y además un Cp de mezcla que no varía con la temperatura. La Ecuación 2.2 fue la utilizada para determinar el consumo energético para elevar la temperatura de cada etapa.

$$Q = m * Cpm * \Delta T$$

Ecuación 2.2. Energía necesaria para alcanzar la temperatura de operación

Donde:
Q: energía necesaria para elevar la temperatura del proceso (kJ)
m: Masa de la mezcla (kg)
Cpm: Calor específico de la mezcla de pulpa con agua (kJ / kg °C)
ΔT: Diferencia entre la temperatura inicial y la final (°C)

Para estimar la energía necesaria para mantener la temperatura de operación se asumió que el sistema pierde energía únicamente por la convección del aire circundante al reactor. Debido a la naturaleza comparativa del proyecto, se utilizó un valor típico de coeficiente de convección natural del aire igual a 5 W/(m^2 * K) (Kosky et al., 2021). Para el cálculo del área en contacto con el aire se consideraron las paredes laterales de reactores de 15 L, 25 L y 35 L que se utilizan de acuerdo con la consistencia que tenga la pulpa en cada etapa. La ecuación 2.3 fue utilizada para determinar la energía necesaria para mantener la temperatura de operación. Ejemplos de los cálculos energéticos se encuentran en el Anexo I.

$$Q_{conv} = h * A * t * \Delta T$$

Ecuación 2.3. Energía necesaria para mantener la temperatura de operación

Donde:
Q_{conv}: energía necesaria para mantener la temperatura (kJ)
h: Coeficiente de convección (W/(m^2 * K))
A: Superficie del reactor en contacto con el aire (m^2)
t: Tiempo de proceso (s)
ΔT: Diferencia entre la temperatura del reactor y la del aire circundante (°C)

A continuación, se describe la información en la que se basó el análisis de ambas rutas.

2.2 Ruta de blanqueo clásica

Existen innumerables secuencias dentro de la ruta clásica, desde la tradicional CHEDED, hasta modificaciones que retiran al cloro y/o al dióxido de cloro de la secuencia. Sin embargo, para este proyecto se analizará una ruta ECF, ya que este tipo de rutas son las más utilizadas hoy en día por la industria papelera (Bajpai, 2012b). La cuota de mercado mundial en 2007 fue del 89% para pulpas ECF. Las secuencias ECF no incluyen al cloro molecular (Cl_2), pero si a otros compuestos clorados, en su mayoría dióxido de cloro para

las etapas de blanqueo. Ejemplos de secuencias ECF pueden ser: DE_ODE_PD, DE_PD, ODED, etc. (Kumar et al., 2017).

El dióxido de cloro es un excelente oxidante que reacciona con la lignina presente en la pulpa sin degradar significativamente la celulosa, así se consigue tener una pulpa fuerte y además con un brillo estable. El poder oxidativo del dióxido de cloro es 2,63 veces más alto que el del cloro molecular, y la cantidad de ClO_2 utilizada en los proceso de blanqueo usualmente se la representa en equivalentes de Cl_2 (aCl), así, 1 kg de ClO_2 es equivalente a 2,63 kg de Cl_2 (Bajpai, 2012a).

Etapas de Blanqueo con ClO_2 (D)

En esta etapa se oxida a la lignina gracias a la adición de dióxido de cloro. El ClO_2 es un compuesto más amigable con el medio ambiente que el cloro molecular, ya que las propiedades químicas entre las dos sustancias son muy diferentes y como resultado, el dióxido de cloro produce menos compuestos organoclorados. El dióxido de cloro reacciona con las estructuras fenólicas y olefínicas de la lignina, como resultado, el dióxido de cloro se reduce a clorito y ácido hipocloroso. Los compuestos organoclorados se forman después mediante la reacción del ácido hipocloroso con la lignina (Brage et al., 1991).

Para la etapa de dióxido de cloro se necesitan reactores en los cuales se mezclan los químicos de blanqueo. Para incrementar la eficiencia del proceso, se deben aplicar las condiciones de operación adecuadas que son: cantidad de químicos, pH final, temperatura, tiempo de reacción y consistencia de la pulpa (Bajpai, 2012a).

La cantidad de dióxido de cloro que debe ser aplicada depende de la cantidad de lignina inicial (representada con el número kappa) y el brillo deseado. La cantidad de dióxido de cloro utilizada para obtener un brillo entre 88 y 91 % ISO está entre 40 y 50 kg aCl/ t odp, siempre y cuando el kappa inicial de la pulpa no sea mayor a 15. A la razón entre la cantidad de dióxido de cloro utilizada en el proceso (expresada en aCl) y el número kappa inicial se la conoce como factor kappa (Bajpai, 2012a, 2018b; Colodette et al., 2005; Kumar et al., 2017; Lennart et al., 2003).

Cuando la pulpa se pone en contacto con el dióxido de cloro, el brillo se incrementa rápidamente, pero luego se ralentiza hasta detenerse, incluso si se añade más ClO_2. Sin embargo, si después de cada etapa D se efectúa una extracción alcalina (E), es posible incrementar el brillo de la pulpa en la siguiente etapa con dióxido de cloro. La cantidad de ClO_2 que se recomienda aplicar en la primera etapa D está entre 70 y 80 % de la cantidad total que se usará en el proceso, en la segunda entre 20 y 30 %, mientras que en la tercera entre 0,2 y 0,5 % (Bajpai, 2012a).

Cuando la pulpa reacciona con el dióxido de cloro se forman ácidos que reducen rápidamente el pH. Este parámetro debe ser controlado, de lo contrario la eficiencia de deslignificación disminuye. Por esta razón se incluye NaOH en la mayoría de los procesos de blanqueo con dióxido de cloro. En la primera etapa D, el pH final óptimo está entre 2,8 y 3,5. Las dos siguientes etapas D se usan con el fin de incrementar el brillo y no tanto para remover la lignina residual. Para la segunda y tercera etapa D, el pH final óptimo está entre 3,5 y 5,5 (Hart & Connell, 2008).

La temperatura y el tiempo en esta etapa son directamente proporcionales a la cantidad de brillo alcanzada, es decir, a mayor tiempo y temperatura, mejores resultados se obtienen (Sezgi et al., 2015). La consistencia de la pulpa para las etapas de blanqueo con dióxido de cloro se lleva a cabo entre 9 y 15 %, a lo que se denomina una consistencia media. Dentro de este rango no se observan diferencias significativas entre los resultados (Bajpai, 2012a).

Etapas de extracción alcalina (E)

En la etapa de extracción se retira la lignina que fue degradada en la etapa de blanqueo (D) anterior con el uso de una solución de NaOH. Es importante retirar la lignina degradada ya que de no hacerlo el requerimiento de químicos para conseguir un mayor brillo se incrementa. En la primera extracción, la concentración de NaOH suele aplicarse entre 2 y 3 %, debido a la mayor cantidad de lignina degradada que en las siguientes etapas, en las cuales se utiliza una solución de NaOH al 1 % o menor (Bajpai, 2018b).

La lignina degradada es removida gracias a que un grupo OH reemplaza al cloro que está enlazado con la lignina y de esta manera la vuelve soluble, como se muestra en la siguiente reacción de ejemplo (Bajpai, 2018b):

$$Lignina - Cl + NaOH \rightarrow Lignina - OH + NaCl$$

Ecuación 2.3. Reacción de sustitución de la lignina en la etapa de extracción (E)

Lo que ocurre exactamente y con detalle durante el proceso de extracción es poco conocido, de hecho, en muchos casos a este proceso no se le da importancia, sino que se lo toma como una parte del proceso anterior (Brogdon & Lucia, 2005).

Con el fin de mejorar el proceso de extracción, desde 1980 se ha introducido oxígeno a esta etapa (E_O) gracias a su facilidad de utilización y su capacidad para reducir el costo en el proceso de blanqueo. La acción del oxígeno se evidencia en una rápida caída del número kappa, de 2 a 4 unidades más que el proceso de extracción sin oxígeno (E). La presión del oxígeno aplicada es de aproximadamente 0,21 MPa (Brogdon & Lucia, 2005).

La etapa de blanqueo con ClO_2 degrada la lignina y además da paso a la generación de quinonas y estructuras mucónicas. Durante la etapa de extracción alcalina, además de remover la lignina degradada, las quinonas son convertidas en polifenoles. El oxígeno que se añade a la etapa de extracción sirve para oxidar los polifenoles y convertirlos en hidroxiquinonas. Si no se usa oxígeno en esta etapa, en la siguiente etapa de blanqueo se requerirá una mayor cantidad de ClO_2 para formar las hidroxiquinonas (Brogdon & Lucia, 2005).

Efluentes del proceso

Los efluentes del proceso de blanqueo tienen demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), color, compuestos derivados de la lignina y hálidos orgánicos adsorbibles (AOX), de los cuales, los AOX son los más controversiales en cuanto a problemática ambiental.

Los compuestos tóxicos en los efluentes de blanqueo se clasifican como de alto peso molecular (APM) y bajo peso molecular (BPM), los cuales se encuentran en una proporción de 80 % y 20 % respectivamente. Los APM contribuyen a la demanda química de oxígeno, a la toxicidad y al cloro contenido en el efluente, mientras que los BPM contienen compuestos fenólicos acídicos que son responsables de la demanda biológica de oxígeno y también de la toxicidad del efluente (N. Sharma et al., 2020).

Como se mencionó anteriormente, los procesos en los que no se utiliza cloro molecular presentan una significa reducción en los compuestos clorados presentes en los efluentes del proceso, sin embargo, aún están presentes, tal y como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de los efluentes del proceso de blanqueo de diferentes secuencias

Secuencia	Kappa inicial	DBO	DQO	AOX	aCl	Referencia
DE_ODE_PD	13	11	29	1	45	(Lennart et al., 2003)
$DE_{OP}D$	12	-	21	0,8	42,2	(Karim, 2006)
DE_PDD	11,9	17,7	41,1	0,56	-	(Colodette et al., 2005)
DE_PD	15	6,5	24,6	0,55	45	(Kumar et al., 2017)

Las características de los efluentes varían entre una y otra de acuerdo con el brillo final alcanzado, el origen de la pulpa, las condiciones del proceso y los químicos utilizados. Sin

embargo, la Tabla 2.1 permite tener una idea de las características de los efluentes de los proceso de blanqueo ECF clásicos.

El blanqueo de papel es el proceso que mayor cantidad de agua utiliza y también el que mayor descarga de efluentes genera, el volumen de descarga de efluentes del proceso de blanqueo está entre 80 y 100 m^3/t de papel producido (Sridhar et al., 2011).

En la **Figura 2.1** se muestra un diagrama de bloques que representa la secuencia DE_ODE_PD empleada para el proceso de blanqueo de una pulpa de eucalipto (Lennart et al., 2003), así como la cantidad de insumos demandados por el proceso para blanquear 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto.

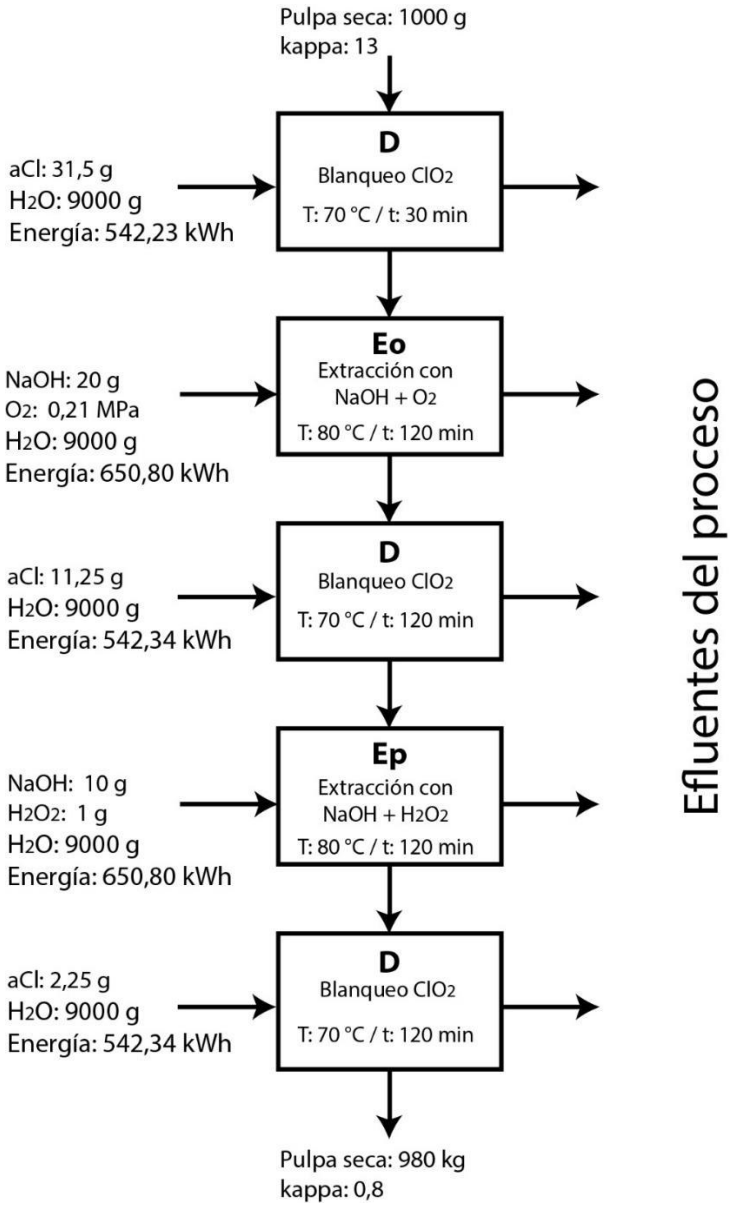

Figura 2.1. Diagrama de bloques de la secuencia de blanqueo DE_ODE_PD aplicada a una pulpa de eucalipto en la que se aplicó 45 g/t odp de aCl, y que generó una mezcla de efluentes (AOX: 1 kg/t; DBO: 11 kg/t; DQO: 29 kg/t; Lignina: 11,31 kg/t)

2.3 Ruta de blanqueo biotecnológica

Al igual que en la ruta clásica, la ruta enzimática también tiene varias secuencias y combinaciones. Hay secuencias enzimáticas ECF y también las hay TCF, las primeras buscan reducir aún más el consumo de ClO_2 de las secuencias ECF tradicionales, mientras que las segundas buscan mejorar el rendimiento de las secuencias TCF tradicionales mediante el uso de enzimas. Las etapas de blanqueo con dióxido de cloro, extracción con hidróxido de sodio y demás procesos que no involucran enzimas, constituyen la etapa de blanqueo químico y se llevan a cabo de la misma manera que se describió en el apartado 2.2.

Tratamiento con Lacasas (L)

Las lacasas son enzimas ligninolíticas que son producidas principalmente por hongos de pudrición blanca. Estas enzimas pertenecen a las metaloenzimas por tener en su estructura cuatro átomos de cobre que lo más probable es que estén en un estado Cu(II). El mecanismo de reacción de las lacasas es la oxidación de compuestos fenólicos, compuestos aromáticos y aminas alifáticas, al mismo tiempo que reducen el oxígeno molecular a agua, para esto se llevan a cabo cuatro ciclos de oxidación de un solo electrón formando radicales libres para luego reducir una molécula de oxígeno a dos moléculas de agua, esto quiere decir que la enzima tendrá que almacenar cuatro electrones antes de reducir el oxígeno molecular (Viikari et al., 2009).

Para ampliar el rango de compuestos que pueden ser oxidados, las lacasas utilizan mediadores químicos. Esto se fundamenta en que la capacidad que tiene la enzima para oxidar compuestos depende de la diferencia entre el potencial redox del sustrato y uno de los átomos de cobre de la enzima. Sin el uso de mediadores, la enzima es capaz de oxidar solamente compuestos fenólicos debido al bajo potencial oxidativo de los átomos de cobre, esto último se traduce en una deslignificación ineficiente, mientras que, si se utiliza un mediador, se incrementa el poder oxidativo del sistema y más compuestos pueden ser oxidados (Moldes et al., 2008).

El mediador que se debe utilizar para mejorar el proceso de blanqueo tiene que constituir un sustrato adecuado para lacasas y que además forme un complejo enzima sustrato estable capaz de oxidar la lignina con un alto poder oxidativo (Xu et al., 2000). Para este análisis comparativo se analizará un sistema que utiliza HBT como mediador químico por ser uno de los más estudiados y que mejores resultados ha producido (Sigoillot et al., 2005). El HBT hace que el número kappa disminuya rápidamente y el brillo aumente

inmediatamente después de la etapa enzimática. El número kappa se reduce aún más en la etapa de extracción que debe ir a continuación (Virk et al., 2012).

El procedimiento de degradación de lignina en la etapa enzimática se lleva a cabo en un reactor que permite establecer las condiciones de operación idóneas para cada enzima, en el caso de las lacasas, los parámetros que mayor importancia tienen en la reacción de deslignificación son: temperatura, pH, consistencia y tiempo de proceso. La temperatura puede estar entre 40 °C y 65 °C de acuerdo con el origen de la enzima y su temperatura óptima, las temperaturas más altas pueden desnaturalizar la enzima y las más bajas pueden causar reducción de la actividad enzimática. El pH óptimo para las lacasas se encuentra entre 4 y 7, la consistencia de la pulpa suele ir de 1 a 20 % mientras que el tiempo del tratamiento puede ir desde 1 hora hasta 4 horas (Bajpai, 2012c).

Etapa de quelado (Q)

Los iones de metales de transición presentes en la pulpa como hierro, cobre y manganeso pueden causar la descomposición del peróxido de hidrógeno en la etapa de blanqueo (Po) lo que resulta en un blanqueo menos eficiente y más costoso (Moldes et al., 2010). Para remover los iones de estos metales de transición se emplean compuestos orgánicos que tengan en su estructura aminas y ácidos carboxílicos. Los compuestos más utilizados en la etapa de quelado son: pentaacetato de dietilentriamina (DTPA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Bajpai, 2018b). En esta etapa la pulpa es mezclada con el agente quelante antes del proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno durante aproximadamente una hora (Moldes et al., 2010).

Etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno (Po)

La etapa enzimática se usa para remover buena parte de la lignina contenida en la pulpa, sin embargo, aún no es posible llegar a números kappa lo suficientemente bajos para tener un brillo adecuado para entrar a la etapa de formación de papel. En una secuencia TCF se utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para completar el blanqueo de la pulpa. La especie responsable de la reacción blanqueadora del peróxido de hidrógeno es el anión hidroperoxi (HOO^-) que se forma gracias a la ionización del H_2O_2 como se muestra en la ecuación 2.5 (Potůček & Milichovský, 2000).

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HOO^-$$

Ecuación 2.5. Reacción de ionización del peróxido de hidrógeno

De la ecuación se deriva que un pH alto favorecerá la presencia del ion HOO^-, de ahí que casi siempre se adiciona hidróxido de sodio a esta etapa con el fin de mantener el pH en valores entre 10,5 y 11. El ion HOO^- tiene baja incidencia en la celulosa, pero si reacciona con los grupos carbonilos de la lignina (Bajpai, 2018b).

En este proyecto se analizará una secuencia TCF que incluye dos etapas de tratamiento enzimático con lacasas, una etapa de quelado y una etapa final de blanqueo con peróxido de hidrógeno: LELQPo (Moldes et al., 2010).

Secuencia LELQPo

Esta secuencia incluye dos etapas enzimáticas separadas por una etapa de extracción con hidróxido de sodio que buscan remover una mayor cantidad de lignina. Posterior al segundo tratamiento enzimático se realiza una etapa de quelado y una etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno. Esta secuencia no involucra a ningún compuesto clorado, por lo que es una secuencia TCF. La enzima utilizada es una lacasa (EC 1.10.3.2) producida por el hongo *Trametes villosa*. El mediador químico empleado en esta secuencia es HBT. En la figura 2.2 se encuentra un diagrama de bloques en el que se detallan las entradas al proceso y las condiciones de operación de cada una de las etapas para procesar 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto (Moldes et al., 2010).

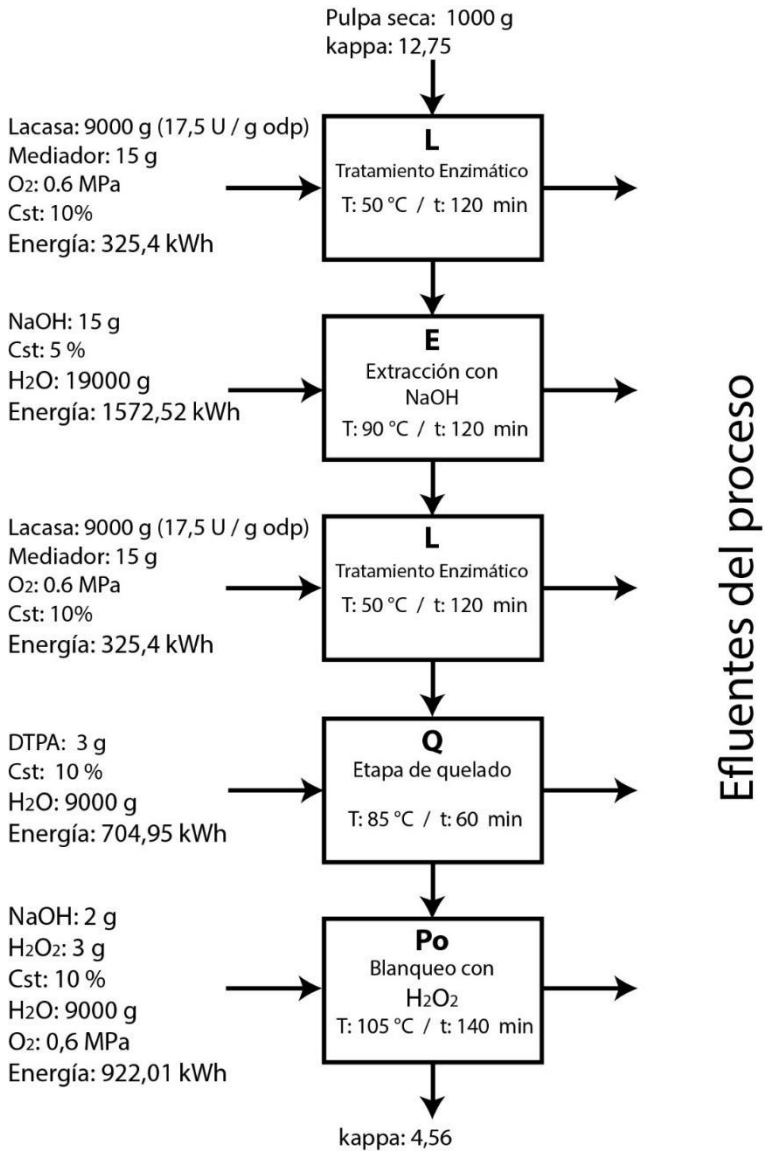

Figura 2.2. Diagrama de bloques de la secuencia de blanqueo LELQPo aplicada a una pulpa de eucalipto.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

En la tabla 3.1 se resume la información recopilada relacionada con los recursos que emplea la secuencia de blanqueo clásica como la secuencia enzimática.

Tabla 3.1. Tabla comparativa entre los recursos que utiliza cada una de las secuencias de blanqueo analizadas para blanquear 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto

		Clásica	**Enzimático**
		DE_ODEpD	**LELQPo**
Kappa inicial		13	12,75
Recursos Utilizados			
ClO_2	g	45	0
NaOH	g	30	17
H_2O_2	g	1	3
O_2	MPa	0,21*	0,6 – 0,6 – 0,6**
Lacasa	L	0	18
HBT	g	0	15
DTPA	g	0	3
H_2O	L	45	36
Energía	kWh	2928,51	3850,28
Características de la Pulpa después del Blanqueo			
Rendimiento	g	980	-
Kappa Final		0,8	4,56
Brillo Final	% ISO	89,3	86,4

*Presión de O_2 utilizada en la primera etapa de extracción de la secuencia clásica.

** Presión de O_2 utilizada en las etapas: L,L y Po de la secuencia enzimática.

Como se aprecia en la tabla 3.1, ambas pulpas de eucalipto parten con características similares en cuanto al contenido de lignina, los números kappa son muy similares con un valor en torno a 13 (Moldes et al., 2010; A. Sharma et al., 2014). En cuanto al consumo de recursos, en la ruta clásica destaca el dióxido de cloro, reactivo que no es ocupado en la ruta biotecnológica, mientras que el hidróxido de sodio se utiliza en ambas rutas para los procesos de extracción, siendo la ruta clásica la que consume un 43,3 % más que la ruta enzimática como se puede apreciar figura 3.1. Este es un resultado esperado ya que la ruta clásica comprende dos etapas de extracción.

Por otra parte, en la misma figura se ve que la cantidad de peróxido de hidrógeno que emplea la ruta enzimática es el triple de la utilizada por la ruta clásica, la diferencia en cantidades se explica con el motivo del uso del H_2O_2 en el proceso, en la ruta clásica se utiliza como un aditivo en el proceso de extracción para incrementar ligeramente el brillo de

la pulpa mientras que en el proceso enzimático se utiliza como agente blanqueador en una etapa de blanqueo libre de dióxido de cloro.

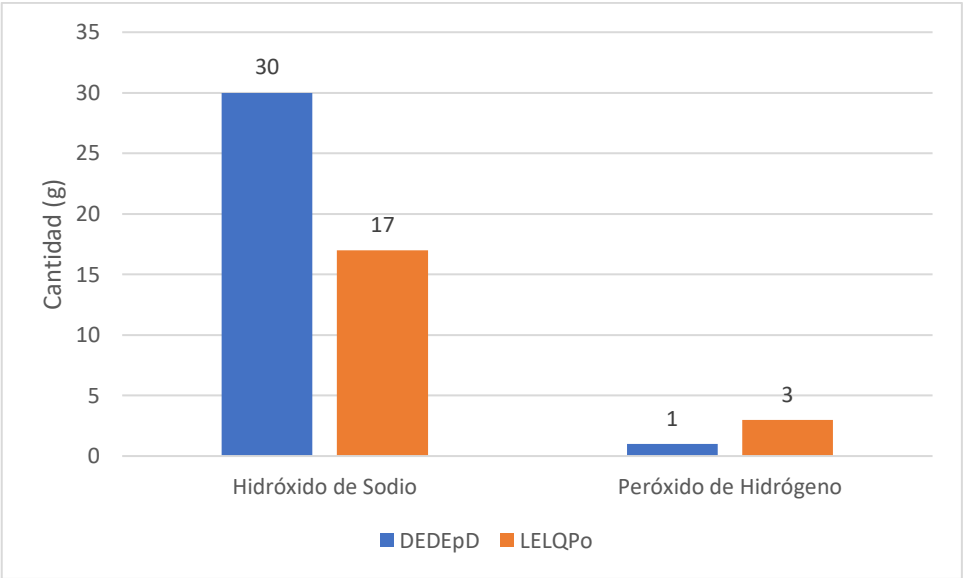

Figura 3.1. Cantidad de NaOH y H_2O_2 utilizadas por la ruta DE_ODEpD y la ruta LELQPo para blanquear 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto

El oxígeno molecular se utiliza en ambos proceso, sin embargo, al igual que el caso del peróxido de hidrógeno, las etapas en las que se implementa son distintas. En el caso de la ruta clásica, se utiliza oxígeno en la primera etapa de extracción alcalina para mejorar su eficiencia, mientras que en la ruta enzimática se adiciona en tres etapas distintas: en los dos tratamientos enzimáticos y en la etapa de blanqueo con H_2O_2. Además, la presión de O_2 aplicada en la ruta clásica es 65 % inferior a la aplicada en la ruta enzimática que claramente consume una mayor cantidad de oxígeno (Moldes et al., 2010; A. Sharma et al., 2014). Este elevado consumo de O_2 se debe a que este debe contribuir al blanqueo de la pulpa oxidando los grupos fenólicos de la lignina, una función que se tiene cubierta en la ruta clásica por parte del dióxido de cloro.

Otro recurso que se utiliza en ambas rutas es el agua. En la figura 3.2 se muestra la cantidad de agua que utiliza cada ruta. En el caso de la ruta clásica, esta requiere 45 L de agua, mientras que la ruta enzimática solamente 36 L, es decir 20 % menos.

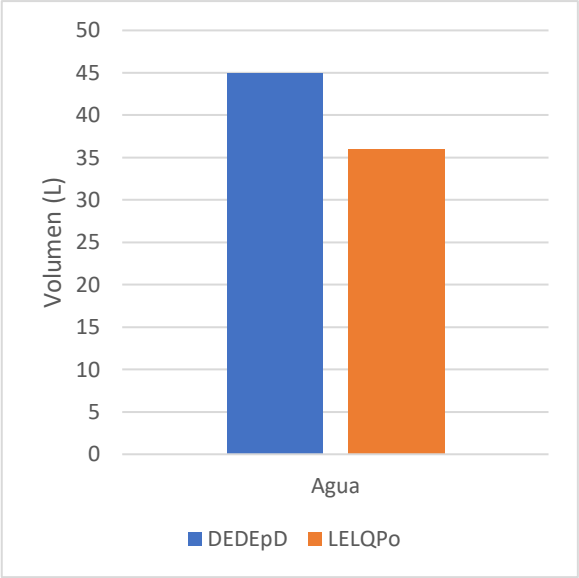

Figura 3.2. Volumen de agua requerido por la ruta DE_ODEpD y la ruta LELQPo para blanquear 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto

La figura 3.3 muestra la energía que requieren tanto la ruta clásica como la enzimática. El uso de este recurso es mayor en la ruta enzimática con un 23,9 % por encima de a la ruta clásica. Varios factores contribuyen al mayor consumo energético de la secuencia LELQPo, los más importantes son: el tiempo de proceso que es superior al de la ruta clásica con 50 minutos y la masa procesada en la etapa de extracción alcalina que representa el doble de la masa procesada en la etapa de extracción equivalente en la ruta clásica debido a la consistencia de la pulpa en esa etapa (Moldes et al., 2010; A. Sharma et al., 2014).

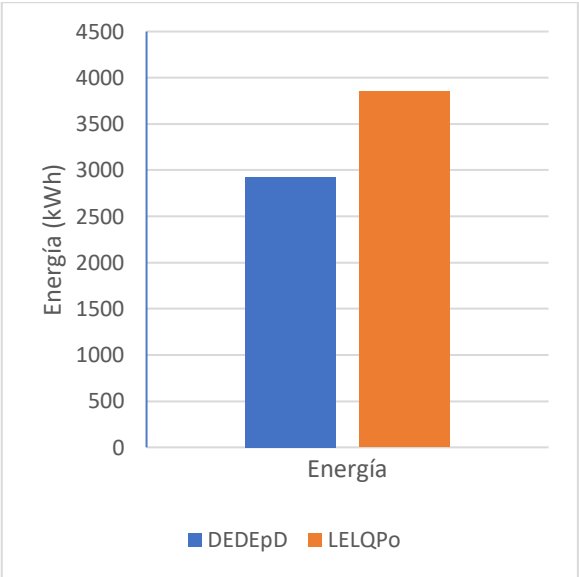

Figura 3.3. Energía demandada por la ruta DE_ODEpD y la ruta LELQPo para blanquear 1000 g de pulpa Kraft de eucalipto

En la ruta enzimática además de los recursos ya mencionados también se requiere el uso de enzima, mediador y DTPA. La cantidad total de enzima que se emplea en 1000 g de pulpa es de 18 L con una actividad de 17,5 U/g odp, la cantidad de HBT que cumple la función de mediador químico es de 15 g y, por último, del agente quelante (DTPA) se requieren 3 g.

Los dos parámetros más importantes que determinan la eficiencia del proceso de blanqueo son el brillo y el número kappa al final del proceso. La ruta clásica alcanza un brillo de 89,3 % ISO y una reducción del número kappa de 12,2 unidades, mientras que la ruta enzimática alcanza un brillo de 86,4 % ISO con una reducción del número kappa de 8,19 unidades. La ruta clásica con tres etapas de blanqueo con dióxido de cloro consigue un brillo 2,9 unidades mayor al de la ruta enzimática, y una reducción del número kappa que supera al de la ruta enzimática en 4,01 unidades. Si bien se alcanzan mejores resultados con la ruta clásica, esta emplea una gran cantidad de dióxido de cloro e involucra dos etapas de extracción alcalina, lo que resulta en efluentes que contienen compuestos clorados tóxicos y una mayor cantidad de lignina disuelta que la ruta enzimática (A. Sharma et al., 2014). La ruta enzimática por otro lado no generará ningún compuesto clorado y el contenido de lignina en los efluentes es menor.

3.2 Conclusiones

- La ruta de blanqueo clásica consigue una reducción del número kappa de 12,2 unidades sin embargo emplea dióxido de cloro para blanquear la pulpa, lo que conlleva a tener efluentes tóxicos.
- La ruta enzimática genera efluentes menos contaminantes, reduce el número kappa en 8,19 unidades, sin embargo, utiliza lacasas, HBT y DPTA que elevan el costo del proceso.
- La ruta clásica utiliza 43,3 % más NaOH que la ruta enzimática ya que ejecuta dos etapas de extracción alcalina. Por otra parte, la ruta enzimática emplea el triple de H_2O_2 que la ruta clásica ya que en la ruta enzimática el H_2O_2 es usado como agente de blanqueo.
- Debido a la duración del proceso y a la consistencia de la pulpa en la etapa E de la ruta enzimática, el consumo energético es 23,9 % mayor en la ruta enzimática.

3.3 Recomendaciones

- Ampliar el análisis hacia el manejo de los residuos generados durante el proceso de blanqueo de la pulpa de papel y el impacto ambiental que estos tendrían tanto si se utiliza una ruta clásica como una biotecnológica.

- Validar los datos presentados a partir de experimentaciones en las que se midan todos los recursos utilizados con especial cuidado en el consumo energético, cantidad de agua empleada y cantidad de enzima utilizada.

- Llevar a cabo un análisis de costos teniendo en cuenta la cantidad de recursos que se requieren para el proceso, así como el costo del tratamiento de los efluentes generados.

4 BIBLIOGRAFÍA

Arias, M. E., Arenas, M., Rodríguez, J., Soliveri, J., Ball, A. S., & Hernández, M. (2003). Kraft pulp biobleaching and mediated oxidation of a nonphenolic substrate by laccase from Streptomyces cyaneus CECT 3335. *Applied and Environmental Microbiology*, *69*(4), 1953–1958. https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.1953-1958.2003

Bajpai, P. (2012a). Chlorine Dioxide Bleaching. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper* (pp. 67–71). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59421-1.00006-5

Bajpai, P. (2012b). ECF and TCF Bleaching. *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*, 263–286. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59421-1.00011-9

Bajpai, P. (2012c). Enzymatic Pre-bleaching. In *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*. Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59421-1.00008-9

Bajpai, P. (2012d). General Background. In *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching* (pp. 5–18). https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59421-1.00002-8

Bajpai, P. (2014). Recycling and Deinking of Recovered Paper. In *Recycling and Deinking of Recovered Paper*. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-416998-2.00001-5

Bajpai, P. (2018a). Bleaching and Pulp Properties Calculations. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 509–525. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814240-0.00021-5

Bajpai, P. (2018b). Pulp Bleaching. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 465–491. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814240-0.00019-7

Brage, C., Eriksson, T., & Gierer, J. (1991). Reactions of Chlorine Dioxide with Lignins in Unbleached Pulps. *Holzforschung*, *45*(2), 147–152. https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.2.147

Brännvall, E. (2009). Overview of pulp and paper processes. *Pulping Chemistry and Technology*, 1–11. https://doi.org/10.1515/9783110213423

Brogdon, B. N., & Lucia, L. A. (2005). New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (III): The impact of modifications in the (EO) versus E stage on the D1 stage. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *25*(3), 133–147. https://doi.org/10.1080/02773810500191690

Buchert, J., Tenkanen, M., Kantelinen, A., & Viikari, L. (1994). Application of xylanases in the pulp and paper industry. *Bioresource Technology*, *50*(1), 65–72. https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90222-4

Cheng, X., Chen, G., Huang, S., & Liang, Z. (2013). Biobleaching effects of crude xylanase from Streptomyces griseorubens LH-3 on eucalyptus kraft pulp. *BioResources*, *8*(4), 6424–6433. https://doi.org/10.15376/biores.8.4.6424-6433

Colodette, J., Gomes, C., Rabelo, M., & Eiras, K. (2005). Progress in Eucalyptus Kraft Pulp Bleaching. *Angewandte Chemie International Edition, 6(11), 951–952.*

Eiras, K. M., Colodette, J. L., & Carvalho, A. M. (2005). Investigation on the Causes of Eucalyptus Kraft Pulp Brightness Reversion. *Cerne*, *11*(4), 354–368.

Eugenio, M. E., Santos, M., Carbajo, J. M., Martín, J. A., Martín-Sampedro, R., González, A. E., & Villar, J. C. (2010). Kraft pulp biobleaching using an extracellular enzymatic fluid produced by Pycnoporus sanguineus. *Bioresource Technology*, *101*(6), 1866–1870. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.084

Gellerstedt, G. (2007). THE CHEMISTRY OF BLEACHING AND POST-COLOR FORMATION IN KRAFT PULPS. *3rd International Colloquium on Eucalyptus Kraft Pulp*.

Hart, P., & Connell, D. (2008). IMPROVING CHLORINE DIOXIDE BLEACHING EFFICIENCY. *TAPPI JOURNAL*, *7*(7).

Karim, R. (2006). Effluent Loads From Different ECF Bleaching Sequences Used In Hardwood Kraft Pulp Bleaching. *Current World Environment*, *6*(2), 201–206. https://doi.org/10.12944/cwe.6.2.01

Kosky, P., Balmer, R., Keat, W., & Wise, G. (2021). Chapter 14 - Mechanical Engineering. *Exploring Engineering (Fifth Edition)*, 317–340. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415891-7.00012-1

Kumar, S., Bhardwaj, N. K., & Kumar, P. (2017). Pollution reduction from pulp bleaching effluents by process change. *IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, *29*(2), 68–73.

Latha, A., Arivukarasi, M. . C., Keerthana, C. M., Subashri, R., & Vishnu, V. (2018). Paper and Pulp Industry Manufacturing and Treatment Processes A Review. *International Journal of Engineering Research And*, *V6*(02). https://doi.org/10.17577/ijertcon011

Lennart, M., Jiri, B., Lillemor, H., & Gerd, W. (2003). ECF Bleaching of Softwood and Eucalyptus Pulps - a Comparative Study. *Journal of the Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. https://doi.org/10.2524/jtappij.57.788

Moldes, D., Cadena, E. M., & Vidal, T. (2010). Biobleaching of eucalypt kraft pulp with a two laccase-mediator stages sequence. *Bioresource Technology*, *101*(18), 6924–6929. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.127

Moldes, D., Díaz, M., Tzanov, T., & Vidal, T. (2008). Comparative study of the efficiency of synthetic and natural mediators in laccase-assisted bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Bioresource Technology*, *99*(17), 7959–7965. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.002

Moldes, D., & Vidal, T. (2011). Reutilization of effluents from laccase-mediator treatments of kraft pulp for biobleaching. *Bioresource Technology*, *102*(3), 3603–3606. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.109

Oudia, A., Queiroz, J., & Simões, R. (2008). The influence of operating parameters on the biodelignification of eucalyptus globulus kraft pulps in a laccase-violuric acid system. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *149*(1), 23–32. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8138-y

Potůček, F., & Milichovský, M. (2000). Kraft pulp bleaching with hydrogen peroxide and peracetic acid. *Chemical Papers*, *54*(6), 406–411.

Ragauskas, A. J. (2002). Biotechnology in the pulp and paper industry. A challenge for change. *Progress in Biotechnology*, *21*(C), 7–12. https://doi.org/10.1016/S0921-0423(02)80003-X

Roncero, M. B., Torres, A. L., Colom, J. F., & Vidal, T. (2000). Effects of xylanase treatment on fibre morphology in totally chlorine free bleaching (TCF) of Eucalyptus pulp. *Process Biochemistry*, *36*(1–2), 45–50. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00178-3

Roncero, M. B., Torres, A. L., Colom, J. F., & Vidal, T. (2003). Effect of xylanase on ozone bleaching kinetics and properties of Eucalyptus kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *78*(10), 1023–1031. https://doi.org/10.1002/jctb.893

Sadhasivam, S., Savitha, S., & Swaminathan, K. (2010). Deployment of Trichoderma harzianum WL1 laccase in pulp bleaching and paper industry effluent treatment. *Journal of Cleaner Production*, *18*(8), 799–806. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.11.014

Saleem, M., & Akhtar, M. (2002). Biobleaching of kraft pulp by xylanase produced by Bacillus subtilis. *Int. J. Agric. Biol*, 242–244. http://www.fspublishers.org/ijab/past-issues/IJABVOL_4_NO_2/14.pdf

Sezgi, U., Resende, J., Shackford, L., & Colodette, J. (2015). The Effect of D0 - Stage Temperature , pH and Kappa Factor on Chlorine Dioxide Decompositon and D - (Ep) - D Bleaching Performance for Eucalypt pulp. *7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*.

Sharma, A., Thakur, V. V., Shrivastava, A., Jain, R. K., Mathur, R. M., Gupta, R., & Kuhad, R. C. (2014). Xylanase and laccase based enzymatic kraft pulp bleaching reduces adsorbable organic halogen (AOX) in bleach effluents: A pilot scale study. *Bioresource Technology*, *169*, 96–102. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.066

Sharma, N., Bhardwaj, N. K., & Singh, R. B. P. (2020). Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production*, *256*, 120338. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120338

Sigoillot, C., Camarero, S., Vidal, T., Record, E., Asther, M., Pérez-Boada, M., Martínez, M. J., Sigoillot, J. C., Asther, M., Colom, J. F., & Martínez, A. T. (2005). Comparison of different fungal enzymes for bleaching high-quality paper pulps. *Journal of Biotechnology*, *115*(4), 333–343. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.09.006

Sridhar, R., Sivakumar, V., Prince Immanuel, V., & Prakash Maran, J. (2011). Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. *Journal of Hazardous Materials*, *186*(2–3), 1495–1502. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.028

Trujillo, U. (2006). OBTENCIÓN DE PULPA KRAFT Y A LA SOSA Y SU BLANQUEO, A PARTIR DE MADERA DE Eucalyptus robusta Sm. *Universidad Michoacana De San Nicolás De Hidalgo*.

Valls, C., Vidal, T., & Roncero, M. B. (2010). *The role of xylanases and laccases on hexenuronic acid and lignin removal*. *45*, 425–430. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.10.015

Viikari, L., Suurnäkki, A., Grönqvist, S., Raaska, L., & Ragauskas, A. (2009). Forest Products: Biotechnology in Pulp and Paper Processing. *Encyclopedia of Microbiology*, 80–94. https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00123-1

Virk, A. P., Sharma, P., & Capalash, N. (2012). Use of laccase in pulp and paper industry. *Biotechnology Progress*, *28*(1), 21–32. https://doi.org/10.1002/btpr.727

Xu, F., Kulys, J. J., Duke, K., Li, K., & Krikstopaitis, K. (2000). *Redox Chemistry in Laccase-Catalyzed Oxidation of N-Hydroxy Compounds Redox Chemistry in Laccase-Catalyzed Oxidation of N-Hydroxy Compounds*. *June 2000*, 2–7. https://doi.org/10.1128/AEM.66.5.2052-2056.2000

5 ANEXOS

ANEXO I. Cálculos realizados para estimar la cantidad de agua y energía necesaria para los procesos.

Cálculo para estimar la cantidad de agua

Para la primera etapa D de la ruta clásica se utilizó una consistencia de 10%, así el requerimiento de agua se determinó de la siguiente manera:

$$W = \frac{100 - c}{10} = \frac{100 - 10}{10} = \frac{9\ g\ H_2O}{1\ g\ odp} * 1000\ g\ odp = 9000\ g\ H_2O$$

Cálculo para estimar la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura del proceso

Este cálculo toma en cuenta la energía necesaria para elevar la temperatura de la mezcla de agua y pulpa desde 20 °C hasta la temperatura de operación.

El cálculo se realizará para la primera etapa con dióxido de cloro en la ruta clásica. Los datos para este proceso son:

Temperatura de operación: 70 °C

Consistencia de la pulpa: 10 % w/w

Cp H_2O: 4,182 kJ/kg °C

Cp celulosa: 1,400 kJ/kg °C

$$Cpm = 0{,}9 * Cp_{H_2O} + 0{,}1 * Cp_{celulosa} = 3{,}9 \frac{kJ}{kg\ °C}$$

$$Q = m * Cpm * \Delta T$$

$$Q = 10000\ g\ pulpa\ (10\%\ cst) * 3{,}9 \frac{kJ}{kg\ °C} * (70\ °C - 20\ °C) = 1951900\ kJ$$

La energía necesaria para llevar de 20 °C a 70 °C diez mil gramos de pulpa con una consistencia de 10 % es de 1951900 kJ o 542,19 kWh.

Cálculo para estimar la cantidad de energía necesaria para mantener la temperatura de operación

Para este ejemplo se calculará la energía necesaria para mantener a 70 °C 10000 g de pulpa a una consistencia de 10 %. Estas son las condiciones de operación de la primera etapa D de la ruta clásica. La temperatura del aire circundante al reactor en todos los casos fue de 20 °C.

h: 5 W / m^2 °C
A: 0,282 m^2
t: 234,23 s
Temperatura de operación: 70 °C
Temperatura del aire circundante: 20 °C

$$Q_{conv} = h * A * t * \Delta T$$

$$Q_{conv} = 5\frac{W}{m^2\ °C} * 0{,}282\ m^2 * (234{,}23\ s) * (70°C - 20°C) * \frac{1\ kJ}{1000\ J} = \ 127{,}26\ kJ$$

La energía necesaria para mantener a 70 °C diez mil gramos de pulpa con una consistencia de 10 % es de 127,26 kJ.