
Capítulo 8

Influencia del Pretratamiento Enzimático en la Secuencia TCF Estudiada

RESUMEN

Las presiones medioambientales han provocado que la industria de pasta y papel desarrolle nuevas tecnologías para reducir o eliminar la presencia de varios contaminantes en los efluentes de la planta de blanqueo. Entre las diferentes técnicas introducidas está la biotecnología con la aplicación de enzimas, en concreto de xilanasas. En el presente capítulo se estudia el efecto de la aplicación de un pretratamiento enzimático con xilanasas, en las propiedades de la pasta y de los efluentes, en el contenido de ácidos hexenurónicos y en las propiedades físicas de los papeles obtenidos después de ser refinada la pasta. Los resultados obtenidos son muy positivos y prometedores.

INTRODUCCIÓN

La utilización de la biotecnología en el blanqueo de pasta de papel ha suscitado una gran atención, consiguiéndose en los últimos años resultados de gran interés. La investigación sobre la utilización de enzimas en el blanqueo de pasta kraft empezó a principios de 1980, después de haberse aislado enzimas específicas que se consideraba que estaban relacionadas con la biodegradación de la lignina. La primera publicación de la posibilidad de que la xilanasas pudiera ser beneficiosa para el blanqueo de pasta kraft apareció en 1986. VIIKARI *et al.* (1986) mostraron que el pretratamiento de pastas kraft con xilanasas era efectivo, aumentando tanto la deslignificación como la blancura, además de reducir la cantidad de cloro necesario en los siguientes estadios de blanqueo. Desde entonces se han realizado diversos estudios de la aplicación de xilanasas para el blanqueo de diferentes materias primas madereras (DU MANOIR *et al.*, 1991; PEDERSEN *et al.*, 1991; SKERKER *et al.*, 1991; TURNER *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 1992; NELSON *et al.*, 1995; PHAM *et al.*, 1995; SILES *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997; SHAH *et al.*, 2000) y no madereras (PEKAROVICOVA *et al.*, 1994; POPA y SPIRIDON, 1996; JIMÉNEZ *et al.*, 1997 y 2000; ZHAN *et al.*, 1999; SPIRIDON *et al.*, 2000), así como la aplicación de otras enzimas (celulasas, lacasas, lipasas, mananasas,

manganeso peroxidasa, ...) ya sea para blanquear la pasta o bien para mejorar otros aspectos de la fabricación de pasta y papel como el control del pitch, la mejora del drenaje y del refinado, ... (BHARDWAJ *et al.*, 1995; PAICE *et al.*, 1995; PERE *et al.*, 1995; POTRON y BUBOUT, 1995; TOLAN y FOODY, 1995; GIOVANNOZZI-SERMANNI *et al.*, 1997; BLANCO *et al.*, 1998; POPPIUS-LEVLIN *et al.*, 1998; BAJPAI, 1999; WONG y MANSFIELD, 1999). Además, la aplicación de xilanasas en el blanqueo a escala industrial es simple y económicamente factible, según pruebas industriales que han sido realizadas (TURNER *et al.*, 1992; MADDERN *et al.*, 1993; LUNDGREN *et al.*, 1994; TOLAN *et al.*, 1995; TOLAN y SPENCE, 1997; YEE y TOLAN, 1997).

En un principio, las aplicaciones de enzimas se realizaron a pH ácidos. Durante la cocción kraft o a la sosa y la deslignificación con oxígeno, los pH son alcalinos y las temperaturas elevadas, lo que llevó a los productores de enzimas a desarrollar formulaciones que fueran estables a estos pH y temperaturas para poder ser aplicadas en condiciones más cercanas a las industriales (LOUFTI, 1993).

Las enzimas son catalizadores proteínicos producidos a partir de organismos vivos. Aceleran la velocidad de las reacciones químicas y son altamente específicas del tipo de reacción que catalizan. En concreto, las xilanasas son enzimas que catalizan la hidrólisis de xilanos que forman parte de las hemicelulosas presentes en las fibras celulósicas (GRANT, 1992; SENIOR y HAMILTON, 1992). Estas hemicelulosas se encuentran, en cierta manera, en una situación intermedia entre las cadenas ordenadas de celulosa y la fracción amorfa de lignina. El efecto positivo de la xilanasas en general se atribuye a la eliminación de estos xilanos, haciendo que desaparezca la unión existente entre la celulosa y la lignina, por lo que, al encontrarse más libre esta última, se facilita su eliminación en las posteriores etapas de blanqueo (TURNER *et al.*, 1992; PHAM *et al.*, 1995). Existe una segunda teoría que sugiere que las xilanasas, debido a su tamaño molecular, no pueden penetrar en las fibras pudiendo sólo actuar en los xilanos de la superficie de la pasta. Durante el periodo de calentamiento de la cocción kraft, cuando la concentración de álcali es elevada, parte de los xilanos se disuelven en la lejía de cocción. Como durante la cocción la concentración de álcali disminuye así como el pH, cadenas cortas de xilanos precipitan en una forma más o menos cristalina en la superficie de las fibras de celulosa, provocando una disminución de la accesibilidad a la pared de la fibra. Mediante el tratamiento con xilanasas, se hidrolizan parte de estos xilanos precipitados en las fibras, haciendo que la superficie de la fibra sea más permeable y accesible, facilitando así la penetración de reactivos en los siguientes estadios de blanqueo (GRACE y MALCOLM, 1969; GARCÍA y COLOM, 1992; PHAM *et al.*, 1995; VIKARI *et al.*, 1996; ALLISON *et al.*, 1997; SHAH *et al.*, 2000). Como consecuencia de esto, se comprueba que estos pretratamientos permiten aumentar la blancura final de la pasta blanqueada o bien, disminuir el consumo de productos químicos (YANG *et al.*, 1992; SILES *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997; SHAH *et al.*, 2000).

Por otro lado, WONG *et al.* (1997 (a) y (b)) (Ver Figura 1-5, Capítulo1) aportan las siguientes hipótesis de actuación de las xilanasas: 1) Durante las cocciones alcalinas, la xilosa y las macromoléculas de xilanos se modifican dando lugar a estructuras coloreadas y con dobles enlaces. Estos cromóforos que provienen de los xilanos pueden por tanto aparecer durante la cocción kraft y su eliminación puede ser más efectiva si se utiliza un tratamiento X que otro tipo de agentes de blanqueo, debido al carácter altamente específico de las xilanasas. Estudios recientes (VUORINEN *et al.*, 1996; PRESLEY *et al.*, 1997; ELSANDER *et al.*, 2000), muestran que los ácidos metilglucurónicos se convierten en ácidos hexenurónicos durante la cocción kraft los cuales contribuyen al índice kappa y a la reversión de la blancura. 2) Durante la cocción kraft, se conoce que existen enlaces lignina-hidratos de carbono. El tratamiento con xilanasas puede cortar los enlaces xilano-lignina facilitando la deslignificación ya que se liberarían compuestos de lignina o bien se reduciría el tamaño de las macromoléculas que contienen lignina. 3) La precipitación de los xilanos que tiene lugar durante la cocción kraft, podría “atrapar” físicamente lignina residual en la superficie de las fibras. No solamente la eliminación de estos xilanos facilitaría la extracción de la lignina residual de la matriz fibrosa, sino que también podría aumentar la accesibilidad de esta lignina por los agentes de blanqueo. 4) La interacción entre la celulosa y los xilanos cocrystalizados con ella podría contribuir en la integridad de las fibras. La eliminación de xilanos por la xilanasas podría abrir la estructura de la fibra hasta un punto que facilitara la posterior eliminación de la lignina. En esta situación, el hinchamiento de la fibra generaría poros de mayores dimensiones que las macromoléculas de xilanos eliminados. Es decir, al eliminar los xilanos cristalizados sobre la fibra que en cierta manera disminuían la flexibilidad de la misma, aumentará la formación de poros haciéndola así más flexible.

La mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora, sitúan la etapa enzimática (X) después de la deslignificación con oxígeno (O), mientras que son pocas las que la aplican antes del estadio O y además la mayoría son en secuencias ECF (MIKARI *et al.*, 1991; NELSON *et al.*, 1994; CHRISTOV *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997). Desde el principio de la presente tesis se ha tomado como secuencia estándar la XOZP, sobre la que se ha estado trabajando para mejorar la selectividad del proceso, en concreto de la etapa Z (puesto que es la más problemática), llegando finalmente a una secuencia TCF del tipo XOAZRP (Capítulo 6). La razón por la que se ha decidido colocar X antes de O ha sido debida a investigaciones previas realizadas en el laboratorio de la Especialidad Papelera y Gráfica, en las que se llegaba a la conclusión que aplicar el pretratamiento enzimático antes de la etapa O era más efectivo que después, en el caso de la pasta de eucalipto.

Conocido el posible beneficio de la aplicación de un tratamiento enzimático, se decide en el presente capítulo realizar un estudio del efecto de la etapa X en las propiedades de la pasta y de los efluentes, en el contenido de ácidos hexenurónicos y en las propiedades físicas del papel, así como la posibilidad de reducción del consumo de reactivos en los posteriores estadios de blanqueo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

La materia prima empleada en este capítulo es pasta kraft de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) de procedencia industrial, cedida por la empresa ENCE (Pontevedra, España). Las características de esta pasta, medidas en laboratorio, son las siguientes:

Índice kappa: 12,5

Blancura: 35,3% ISO

Viscosidad: 1062 mL/g

Secuencia de blanqueo

Las secuencias de blanqueo TCF estudiadas con y sin tratamiento enzimático han sido XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP, donde:

X: Pretratamiento enzimático con xilanasas.

O: Deslignificación con oxígeno.

A: Aditivo con ácido oxálico.

Z: Blanqueo con ozono.

R: Tratamiento reductor con borohidruro sódico.

P: Blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Las condiciones de los diferentes estadios de blanqueo se muestran en la Tabla 6-I del Capítulo 6, con la diferencia que Z₁ indica una dosis de ozono de 0,4% s.p.s. y Z₂ una dosis de 0,55% s.p.s. El equipo y metodología utilizados para la realización de las diferentes etapas de blanqueo se especifica en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

Caracterización de las pastas y de los efluentes

Para la caracterización de las pastas se han determinado, después de cada estadio de blanqueo, el índice kappa, la blancura y la viscosidad, con objeto de poder observar su evolución durante el proceso de blanqueo y poder comparar las diferentes secuencias TCF con y sin pretratamiento enzimático.

Se han calculado la selectividad referida a la disminución de índice kappa (IK) y la referida a la ganancia de blancura (BI) respecto a la pasta cruda (inicial), según las siguientes expresiones:

$$\text{Selectividad}_{IK} (\text{Slc}_{IK}) = \frac{IK_i - IK_f}{Vis_i - Vis_f} \times 100 \quad \text{Ec. 8-1}$$

$$\text{Selectividad}_{BI} (\text{Slc}_{BI}) = \frac{BI_f - BI_i}{Vis_i - Vis_f} \times 100 \quad \text{Ec. 8-2}$$

También se ha calculado la efectividad de la última etapa P, respecto a la ganancia de blancura (BI) respecto a la etapa anterior, definida según la siguiente ecuación:

$$\text{Efectividad}_{\text{BI}} (\text{Efc}_{\text{BI}}) = \frac{\text{BI}_P - \text{BI}_R}{\text{Consumoperóxido}} \quad \text{Ec. 8-3}$$

Donde “Vis” es el valor de viscosidad, el subíndice “i” hace referencia a la pasta inicial y el “f” a la etapa en la que se da el valor de selectividad, y los subíndices “R” y “P” indican que se toma el valor medido después de la etapa de borohidruro sódico y de blanqueo con peróxido de hidrógeno, respectivamente.

Para la caracterización de los efluentes se ha determinado después de cada etapa de blanqueo, la demanda química de oxígeno (DQO) y el Color, siguiendo las normas ASTM D1252-95 y ASTM D1209-79, respectivamente.

Determinación del contenido de ácidos hexenurónicos

En la determinación cuantitativa del contenido de ácidos hexenurónicos (HexA) se siguió la metódica propuesta por GELLERSTEDT y LI (1996) basado en el análisis por espectroscopía UV, que resulta ser más sencilla que las propuestas por otros autores y que además da lugar a resultados perfectamente comparables. La metódica aparece detallada en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

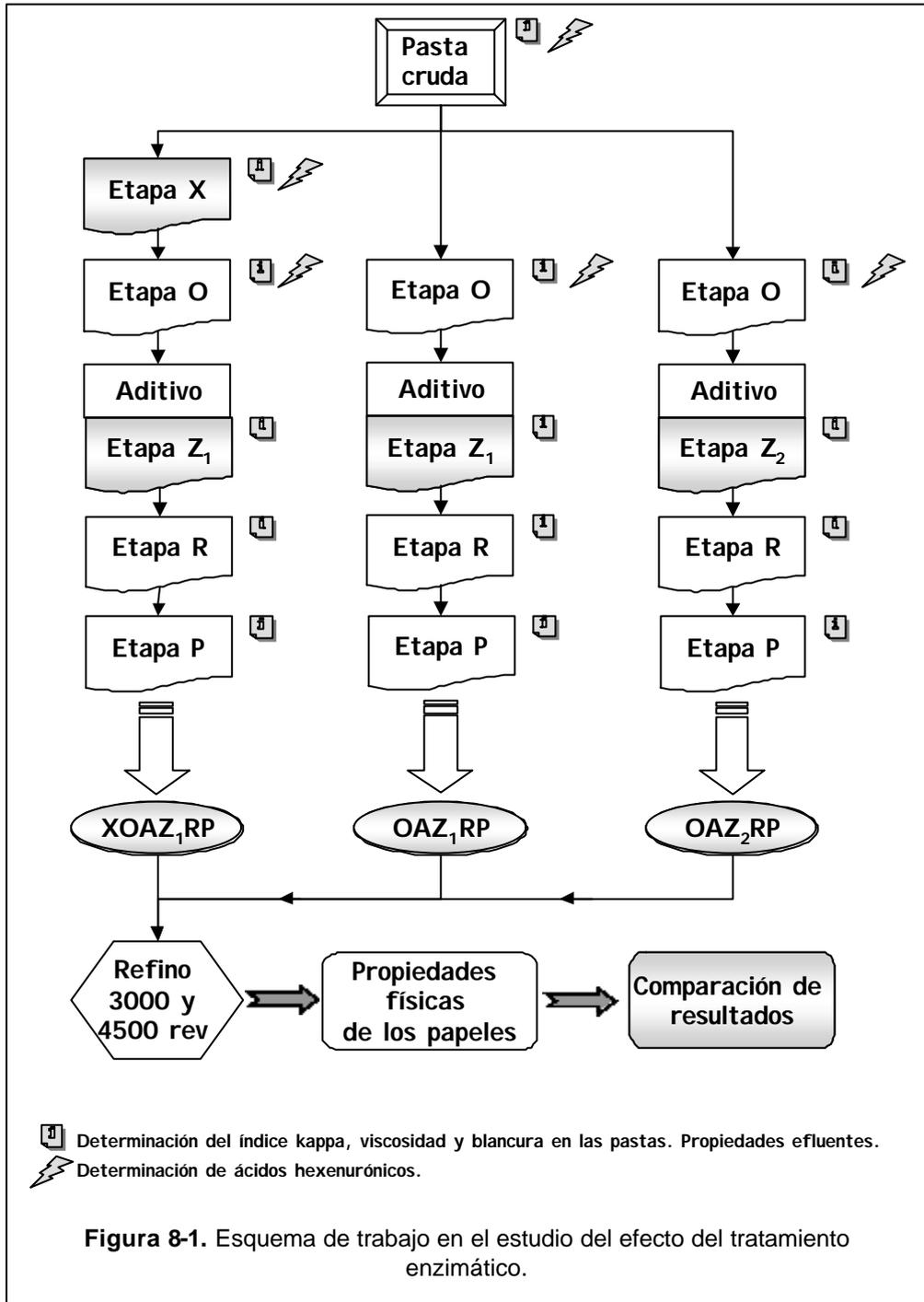
Refino y propiedades físicas de los papeles.

Las pastas XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP se refinaron a 3000 Y 4500 revoluciones mediante un molino PFI y se midieron la resistencia al desgote de la pasta (°SR), el índice de retención de agua (IRA) y la longitud de la fibra. Con las pastas sin refinar y refinadas se realizaron 10 hojas con el fin de determinar su gramaje, espesor y volumen específico, así como las siguientes propiedades físicas de los papeles: permeabilidad Bendtsen, índice de tracción, resistencia al plegado, índice de desgarro y índice de estallido, según normativa (ver Capítulo 2). De las medidas obtenidas se realizó el tratamiento de resultados discrepantes mediante la prueba de Grubbs (GRUBBS y BECK, 1972) con objeto de dar resultados más fiables.

La Figura 8-1 muestra el esquema de trabajo seguido en este capítulo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el efecto del pretratamiento enzimático se comparan los resultados entre dos secuencias realizadas con las mismas condiciones (XOAZ₁RP y OAZ₁RP), pero una de ellas con pretratamiento enzimático. Además, también se ha realizado una secuencia sin pretratamiento enzimático, con las mismas condiciones pero con una dosis mayor de ozono en la etapa Z (OAZ₂RP), lo que permitirá efectuar una comparación de las propiedades finales obtenidas y de consumos de reactivo.



Efecto del pretratamiento enzimático en las propiedades de la pasta

En la Tabla 8-1 aparecen los valores de las propiedades de la pasta medidas después de cada estadio de blanqueo de las tres secuencias estudiadas.

Comparación resultados X-XO

Después de la aplicación de la xilanasa se obtiene un punto menos de índice kappa y casi un punto más de blancura, sin afectar la viscosidad de la pasta (Tabla 8-I). Por tanto, el tratamiento X por sí mismo provoca una ligera deslignificación que además se traduce en un incremento de la blancura. SHAH *et al.* (2000) también obtuvieron una ligera disminución del índice kappa, que comentan que podría ser atribuida a una eliminación de grupos hexenurónicos y que posiblemente se pueda corroborar en el siguiente apartado. Una vez realizada la deslignificación con oxígeno (O), y comparando los resultados de O y de XO, se observa como de nuevo el índice kappa es un punto menor, la blancura es casi dos puntos mayor y la viscosidad es también ligeramente mayor cuando se aplica un tratamiento enzimático con xilanasa. Este incremento de viscosidad en realidad podría ser debido a una eliminación de hemicelulosas, que son hidratos de carbono de cadena corta, dando lugar a un valor medio de viscosidad superior.

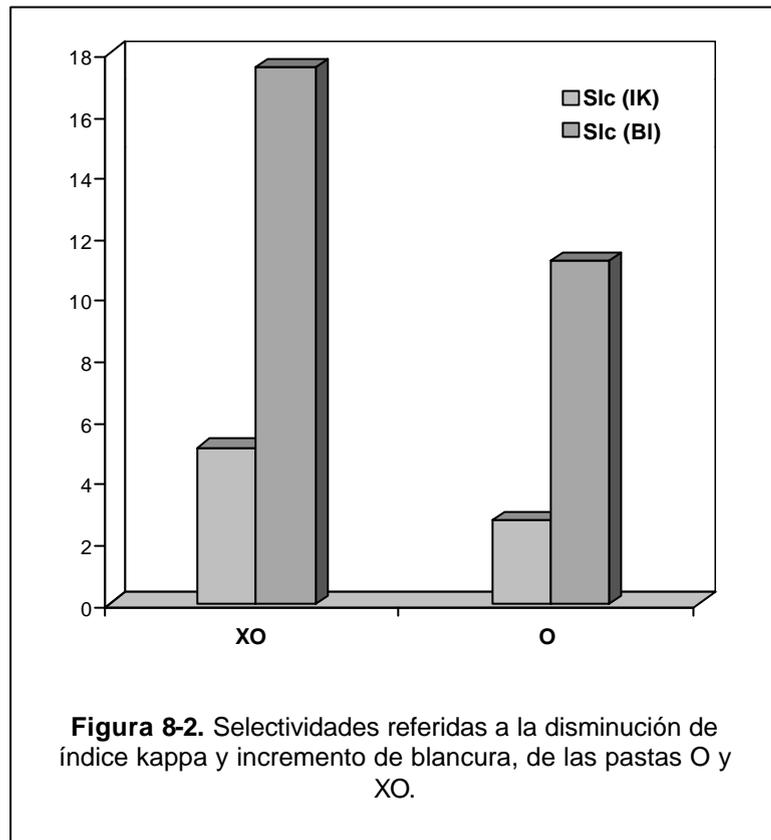
Tabla 8-I

Propiedades de las pastas después de cada etapa de blanqueo de las secuencias XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP

	pH final	Índice kappa	Blancura (% ISO)	Viscosidad (mL/g)	Peróxido residual (%)	Slc _{IK}	Slc _{BI}	Efc _{BI}
CRUDA		12,5	35,3	1062				
X	7,6	11,2	36	1066				
XO	10,4	7,1	53,9	956		5,1	17,5	
XOAZ₁		4,3	72,4	768				
XOAZ₁R	9,5	1,3	77,4	865				
XOAZ₁RP	5,5	0,7	90	807	0,99	4,6	21,5	12,5
O	10,8	8,4	52,1	912		2,7	11,2	
OAZ₁		4,7	70,5	740				
OAZ₁R	9,4	2,1	73,5	877				
OAZ₁RP	5,7	1,3	87,3	813	0,6	4,5	20,9	9,9
OAZ₂		3,6	77	700				
OAZ₂R	9,4	1,1	80,7	865				
OAZ₂RP	5,6	0,6	90,3	793	0,6	4,4	20,5	6,9

La Figura 8-2 muestra los valores de selectividad referidas a disminución de índice kappa e incremento de blancura, respecto a los valores de la pasta cruda (Ecuaciones 8-1 y 8-2). Ambas selectividades son superiores en el caso de la pasta XO, indicando que con el

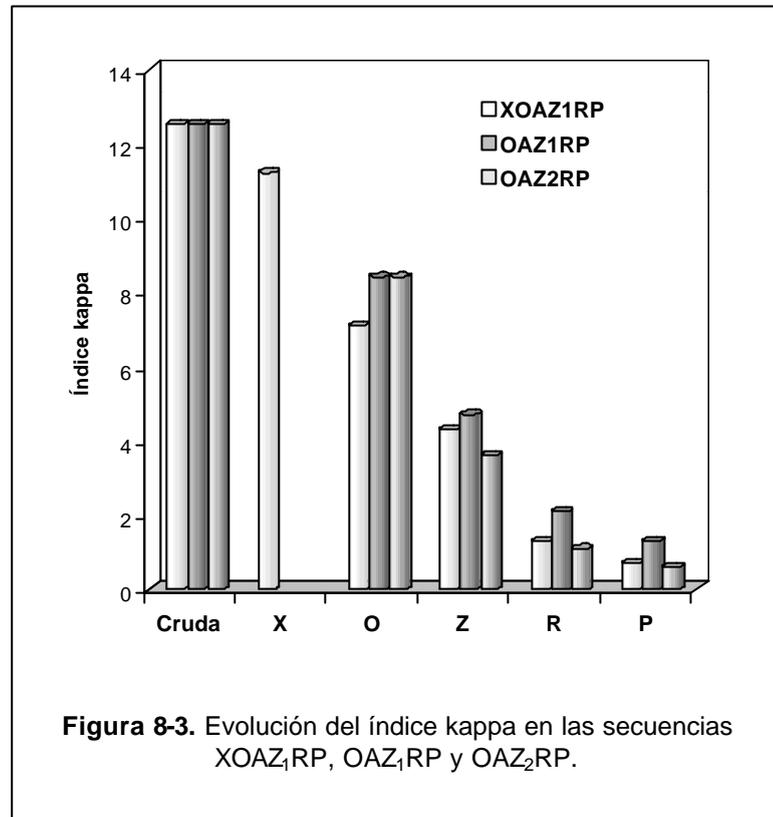
tratamiento enzimático se incrementa la facilidad de blanquear y deslignificar la pasta, con una misma degradación de la celulosa. Lo interesante será que esta mejora sea transferida e incluso incrementada a lo largo de la secuencia de blanqueo, lo cual se estudia en el siguiente apartado.



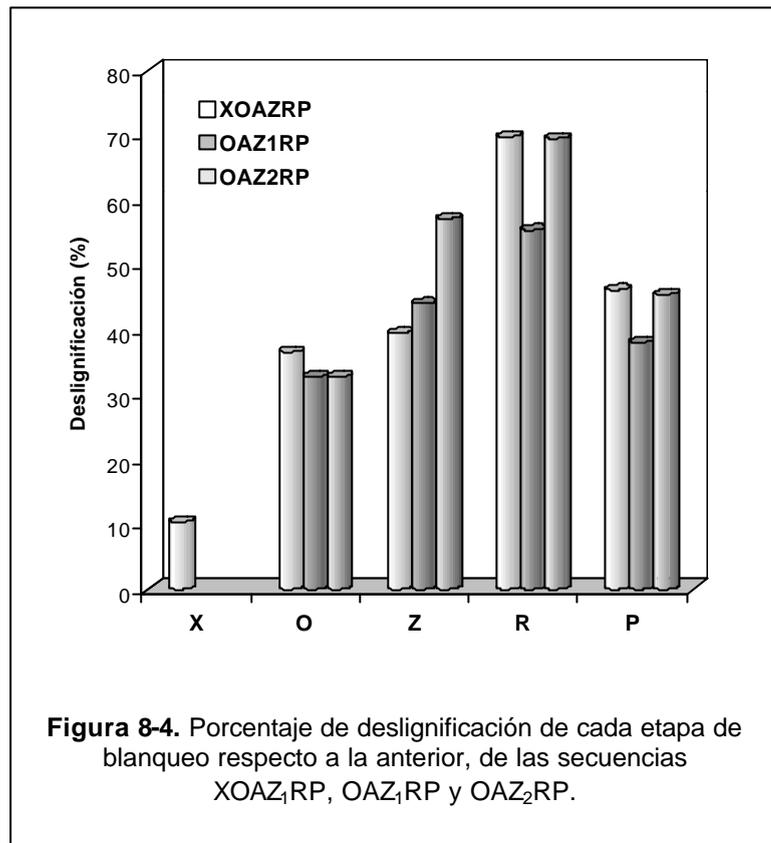
Comparación resultados secuencias finales: XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP

La Figura 8-3 muestra la evolución del índice kappa de las tres secuencias TCF estudiadas. Como ya se ha comentado anteriormente, después de la deslignificación con oxígeno, el índice kappa es menor en la pasta tratada enzimáticamente. A igualdad de condiciones de aplicación (XOAZ₁RP – OAZ₁RP) se mantiene este menor índice kappa en la pasta con enzima, siendo finalmente un 40% menor a la de la pasta no tratada con enzima, con lo que se consigue un 5% más de porcentaje de deslignificación, en relación a la pasta inicial, cuando se aplica un tratamiento enzimático. Cuando se aumenta la dosis de ozono de 0,4 a 0,55% y no se aplica tratamiento X (OAZ₂RP), se observa que el índice kappa es siempre inferior a las dos secuencias anteriores a partir de la etapa Z donde se produce una mayor deslignificación debida a la mayor dosis de ozono aplicada. Sin embargo, el índice kappa final obtenido es similar a la secuencia XOAZ₁RP, con lo que ambas secuencias XOAZ₁RP y

OAZ₂RP tienen similares porcentajes de deslignificación. Por tanto, con el pretratamiento enzimático se consigue una mayor deslignificación, que puede también obtenerse aumentando en un 27% la dosis de ozono en la etapa Z en la secuencia sin enzima.



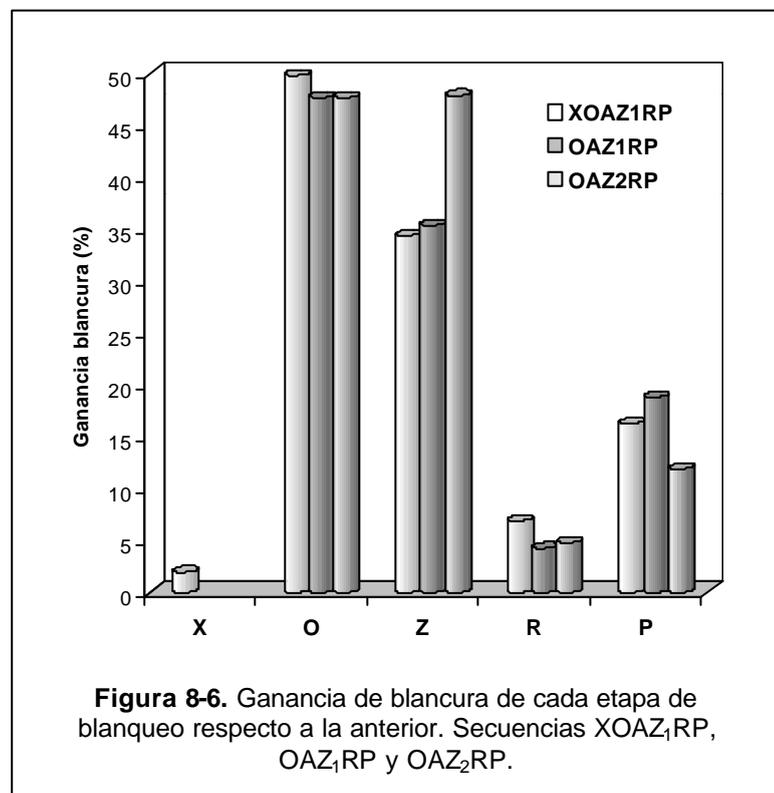
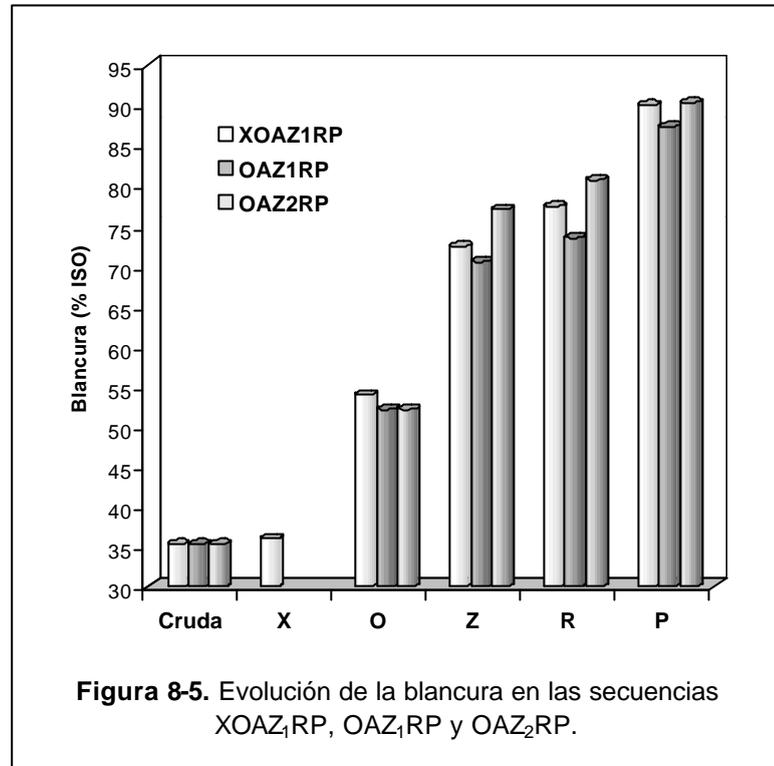
También parece evidenciarse un comportamiento algo diferente frente a los agentes de blanqueo según si la pasta ha sido o no pretratada con enzima. En la Figura 84 se muestran los valores de porcentajes de deslignificación de cada etapa de blanqueo respecto a la anterior etapa, para las tres secuencias estudiadas. En la etapa de deslignificación con oxígeno, el porcentaje de deslignificación es superior en la pasta tratada con enzima. A igualdad de dosis de ozono (XOAZ₁RP y OAZ₁RP), la deslignificación en la etapa Z es superior en la secuencia OAZ₁RP, pero en los posteriores estadios R y P es muy superior en la secuencia tratada con enzima (XOAZ₁RP), indicando que la lignina queda más accesible después de un tratamiento con xilanasa. A igualdad de blancura final (XOAZ₁RP y OAZ₂RP), la deslignificación en la etapa Z es superior en la secuencia OAZ₂RP lo cual es lógico puesto que se aplica un 27% más de dosis de ozono. Pero luego, en las posteriores etapas R y P, la deslignificación es similar en ambas secuencias. En cuanto a la deslignificación global, ésta es inferior en la secuencia OAZ₁RP, mientras que es similar para las secuencias XOAZ₁RP y OAZ₂RP.



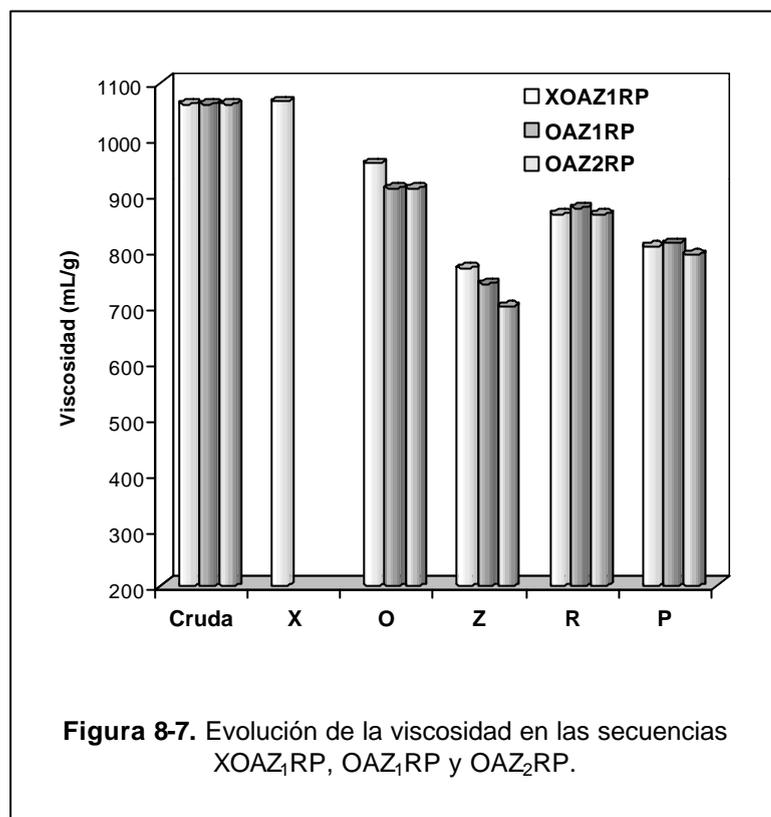
Esta disminución del índice kappa, debe traducirse normalmente en una mayor blancura como puede observarse en la Figura 8-5. La tendencia en la blancura es similar a la del índice kappa. Con el tratamiento enzimático se consiguen casi 3 unidades más de blancura, llegando a 90% ISO, que se consigue también con la secuencia no pretratada pero con una mayor dosis de ozono.

De nuevo, el incremento de blancura vuelve a tener un comportamiento diferente en función de si la pasta está o no pretratada con enzima (Figura 8-6). La ganancia de blancura en la etapa O es mayor en la pasta tratada con enzima. Durante la etapa Z, el incremento de blancura es similar en las secuencias con igual dosis de ozono (XOAZ₁RP y OAZ₁RP), pero es mucho mayor en la secuencia OAZ₂RP debido a la mayor dosis de ozono aplicada. Lo interesante a destacar es la ganancia de blancura que se produce en la etapa P, siendo mayor en la secuencia OAZ₁RP que en la secuencia OAZ₂RP, aunque finalmente, ésta última llegue a una mayor blancura gracias al elevado incremento durante el estadio Z. Este mayor incremento de blancura en la secuencia OAZ₁RP puede ser debido a que se parte de una blancura menor, ya que es más fácil blanquear una pasta cuanto menor es su blancura. En la pasta tratada con enzima (XOAZ₁RP), se observa que en la etapa P se obtiene una importante ganancia de blancura y el mayor porcentaje de peróxido residual, por lo que, en cierta manera, es la más efectiva puesto que se consigue mayor blancura con menor

consumo de reactivo. En la Figura 8-4, se observa que también se deslignifica más. Así pues, puede deducirse que la enzima facilita el blanqueo puesto que la accesibilidad de la lignina es mayor.



En cuanto a la viscosidad (Figura 8-7), se observa que disminuye de forma análoga en las tres secuencias estudiadas, llegando a un valor final similar y del orden de 800 mL/g.



Otras tres propiedades que se han determinado son las selectividades referidas a la variación de índice kappa y de blancura, y la efectividad de la etapa P calculados de acuerdo con las ecuaciones 8-1, 8-2 y 8-3 y que aparecen en la Tabla 8I. Las dos selectividades son superiores en el caso de la secuencia con enzima, indicando que se consigue deslignificar y blanquear mejor la pasta, manteniendo la viscosidad. La efectividad también es superior en la pasta pretratada ya que se consigue incrementar la blancura con un menor consumo de reactivo, puesto que únicamente ha sido del 50%, mientras que en las pastas no pretratadas ha sido del 70%.

En cuanto a las propiedades de las pastas se puede concluir que a igualdad de condiciones y aplicando un tratamiento X se consigue incrementar la blancura y disminuir el índice kappa manteniendo la viscosidad. La misma blancura puede obtenerse incrementando la dosis de ozono un 27%, pero el bajo consumo de H₂O₂ en la etapa P de la pasta XOAZ₁RP indica que además de la menor dosis de ozono necesaria para obtener el 90% ISO de grado de blanco, podría ahorrarse más reactivo (menor dosis de peróxido) sin perjudicar las propiedades finales. Por consiguiente, a igualdad de condiciones finales y aplicando un

tratamiento enzimático, puede ahorrarse como mínimo un 27% de ozono en la etapa Z y aún existe la posibilidad de disminuir la dosis de peróxido de hidrógeno en un 28%. En la bibliografía ya ha sido publicada por otros autores esta posibilidad de ahorro de reactivos, pero la mayoría hacen referencia a dosis de cloro o dióxido de cloro (DU MANOIR *et al.*, 1991; SKERKER *et al.*, 1991; TURNER *et al.*, 1992; TREMBLAY y ARCHIVALD, 1993; PAICE *et al.*, 1995; CHRISTOV *et al.*, 1996; SILES *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997; CUROTO *et al.*, 1998; GARG *et al.*, 1998; SHAH *et al.*, 2000). Únicamente, PHAM *et al.* (1995) hablan de la posibilidad de reducción de la carga de ozono en un 10%, y SILTALA *et al.* (1998) consiguen una reducción del 20% de peróxido de hidrógeno para la misma dosis de ozono en una secuencia TCF del tipo OA(Z/Q)(OP)(Z/Q)P.

Efecto del pretratamiento enzimático en el contenido de ácidos hexenurónicos (HexA)

Es conocido que durante la cocción alcalina de la madera, parte de los grupos ácidos 4-O-metilglucurónicos presentes en los xilanos se convierten en su correspondiente ácido insaturado hexenurónico por la pérdida del metanol (ver Figura 8-8). Por esta razón, es muy probable que los ácidos HexA estén presentes en las pastas kraft (VUORINEN *et al.*, 1996; PRESLEY *et al.*, 1997; ELSANDER *et al.*, 2000). La formación de grupos HexA durante la cocción kraft fue inicialmente propuesto por CLAYTON (1963). BUCHERT *et al.* (1994) observaron que después de la cocción kraft, el 80% de los grupos carboxilo presentes en la superficie de los xilanos correspondían a los HexA; y en 1995, después de tratar pastas kraft de pino con xilanasa y realizar el análisis por espectroscopía ¹HNMR, confirmaron la presencia de grupos HexA formando parte de los xilanos de la pasta. Los análisis de una fracción de xilanos disueltos presentes en la lejía de cocción kraft, mostraron que esta fracción también contenía la estructura de ácido HexA (TELEMAN *et al.*, 1995).

La importancia de la presencia de grupos HexA radica en la influencia que tienen en el proceso de blanqueo y en las propiedades finales de la pasta. Es conocido que los HexA tienen los siguientes efectos:

1. Contribución al índice kappa (consumo de permanganato): El método estándar de determinación del índice kappa (lignina residual) se realiza con permanganato potásico en condiciones ácidas. El consumo de permanganato es una medida indirecta de la cantidad de lignina presente en la pasta. El permanganato potásico reacciona con los dobles enlaces carbono-carbono bajo condiciones ácidas, de manera que puede reaccionar con los ácidos hexenurónicos por oxidación, lo que puede dar lugar a una medida errónea del contenido de lignina. Por tanto, los ácidos HexA pueden interferir en el método de determinación del índice kappa (VUORINEN *et al.*, 1996; LI y GELLERSTEDT, 1997 y 1998; ALLISON *et al.*, 1999; CHAKAR *et al.*, 2000; EVTUGUIN *et al.*, 2000; RAGNAR, 2000).

2. Consumo de reactivos de blanqueo: Los ácidos HexA no reaccionan con el oxígeno y el peróxido de hidrógeno en las condiciones alcalinas de estos estadios de blanqueo. Sin embargo, pueden ser oxidados por agentes de blanqueo como el cloro, el dióxido de cloro, el ozono y los perácidos. Esto significa que los HexA pueden incrementar significativamente el consumo de reactivos químicos utilizados en los estadios de blanqueo (BUCHERT *et al.*, 1996; VUORINEN *et al.*, 1996; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; DEVENYNS *et al.*, 1998; SJÖBERG y DAHLMAN, 2000).
3. Participación en la retención de iones metálicos: Es sabido que ciertos iones metálicos presentes en la pasta catalizan la descomposición de algunos agentes de blanqueo, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno. Debido a su estructura química, los ácidos HexA tienen un fuerte efecto quelante, incluso mayor que su propio precursor el ácido metilglucurónico. Además, se ha demostrado que son los dominantes de la capacidad quelante de las pastas kraft. Por tanto, los HexA pueden contribuir a que exista un elevado contenido de iones metálicos en la pasta, con el consecuente efecto negativo en los resultados del blanqueo (VUORINEN *et al.*, 1996; DEVENYNS *et al.*, 1998).
4. Contribución a la reversión del grado de blanco: Una parte de la reversión del color que tiene lugar en las pastas blanqueadas es debida a la presencia de grupos HexA. Incluso GRANSTRÖM *et al.* (2000) comentaron que los HexA y la temperatura son los parámetros que mayormente afectan en la estabilidad de la blancura, seguidos del tiempo y del pH. Por tanto, la eliminación de los HexA aumentará la estabilidad de la blancura de las pastas (BUCHERT *et al.*, 1996 y 1997; VUORINEN *et al.*, 1996; SILTALA *et al.*, 1998).
5. Contribución a la formación de ácido oxálico: El ácido oxálico puede formar fácilmente cristales sólidos de oxalato cálcico, que pueden precipitar (la solubilidad del oxalato cálcico es muy baja) y dar lugar a serios problemas de incrustaciones en el circuito del proceso. El ácido oxálico está presente en los árboles y algunas plantas, pero también puede formarse durante la cocción y el blanqueo. La lignina ha sido considerada la principal fuente de formación de ácido oxálico cuando la pasta se blanquea con agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, el cloro y el dióxido de cloro. Algunos autores han mostrado que la cantidad de ácido oxálico formado durante el blanqueo se correlaciona perfectamente con el contenido de lignina. ELSANDER *et al.* (2000) hallaron que la formación de ácido oxálico durante el blanqueo aumenta linealmente con la reducción del índice kappa y que la lignina es la mayor fuente de formación de ácido oxálico durante el blanqueo de pasta kraft. Sin embargo, algunos consideran que parte de la formación de ácido oxálico es también debida al contenido de ácidos HexA (VUORINEN *et al.*, 1997; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; LUHTA y ÅKERHOLM, 1998; SILTALA *et al.*, 1998). Incluso NILVEBRANT y REIMANN (1996) afirmaron que son los xilanos los que contribuyen en mayor proporción en la

formación de ácido oxálico, después de haber realizado diferentes tratamientos con ozono de modelos de xilano, celulosa y lignina. RÄSÄNEN y VUORINEN (1998) mostraron que la cantidad de ácido oxálico formado a partir de la lignina podría ser igual a la cantidad formada a partir de los grupos HexA. Sin embargo, se necesitan más equivalentes de ozono para producir oxálico de la lignina (0,2 eq. ácido oxálico/lignina) que de los HexA (0,5 eq. ácido oxálico/HexA). Por consiguiente, para disminuir el problema de formación de ácido oxálico, puede ser interesante reducir el contenido de ácidos HexA.

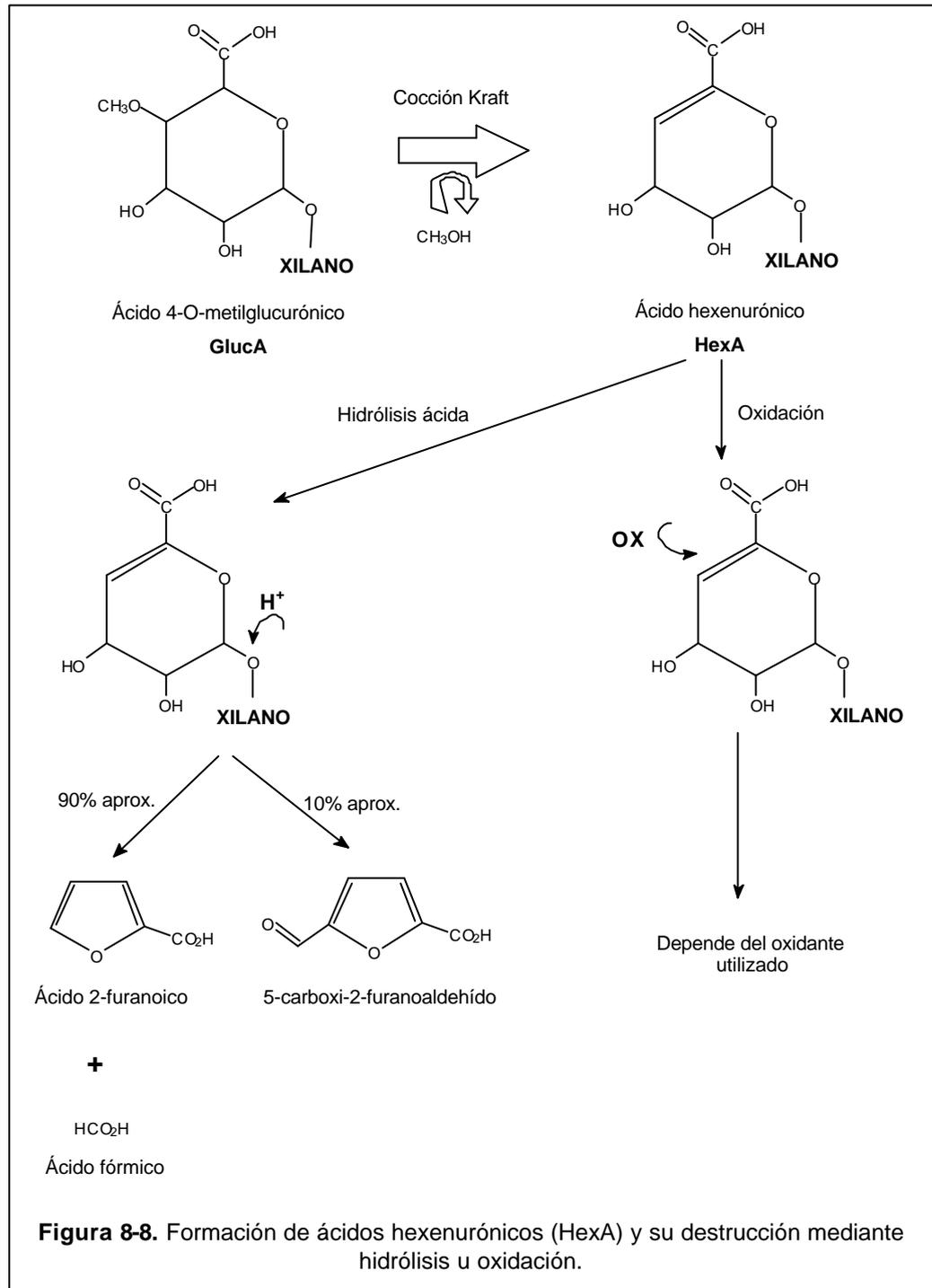


Figura 8-8. Formación de ácidos hexenurónicos (HexA) y su destrucción mediante hidrólisis u oxidación.

Por tanto, y según lo anteriormente expuesto, si los ácidos HexA son eliminados, muy posiblemente se tenga un menor consumo de reactivos de blanqueo, con lo que se reducirían los costos del proceso, y además se obtendrían pastas con una mayor estabilidad a la blancura. Asimismo, no sería necesario utilizar quelantes del tipo DTPA y EDTA para disminuir el contenido de iones metálicos, con la ventaja que supone, para el medioambiente, no utilizar este tipo de reactivos con base nitrógeno. También se reduciría la formación de ácido oxálico, haciendo más posible y real el cierre de circuitos. Por otro lado, está la mayor fiabilidad del valor de índice kappa obtenido.

Es por ello que últimamente han aparecido investigaciones sobre métodos de eliminación de estos grupos HexA. Los ácidos hexenurónicos pueden ser eliminados mediante una hidrólisis ácida. El enlace entre el ácido HexA y la cadena de xilano es más sensible a la hidrólisis ácida que otros enlaces de los azúcares, debido a la localización específica del doble enlace. Con la hidrólisis ácida los HexA se convierten a los ácidos 2-furanoico y fórmico, y al 5-carboxi-2-furanoaldehído (Fig. 8-8). A causa de la presencia del doble enlace, los HexA también pueden destruirse mediante oxidantes electrofílicos tales como el cloro, dióxido de cloro, el ozono y los perácidos, dando lugar a diferentes productos de reacción dependiendo del reactivo utilizado (Fig. 8-8). Por tanto, los HexA únicamente pueden ser destruidos mediante una hidrólisis ácida o mediante oxidantes electrofílicos (DEVENYNS *et al.*, 1998; VUORINEN *et al.*, 1997 y 1999; ALLISON *et al.*, 1999).

Como ya se ha comentado anteriormente, durante la cocción kraft, xilanos de cadena corta son precipitados en la superficie de las microfibrillas de celulosa en una forma más o menos cristalina. Enzimas específicos como la xilanasa son capaces de hidrolizar las hemicelulosas. Debido a su gran masa molecular, es de esperar que primero hidrolicen las hemicelulosas más accesibles en la superficie de la fibra. Estas hemicelulosas contienen ácidos HexA. Teóricamente pues, mediante un tratamiento enzimático también puede disminuirse el contenido de ácidos hexenurónicos. Por esta razón, se determinó el contenido de HexA en muestras de pasta cruda, X, O y XO, y en pasta totalmente blanqueada con y sin enzima (Tabla 8-II).

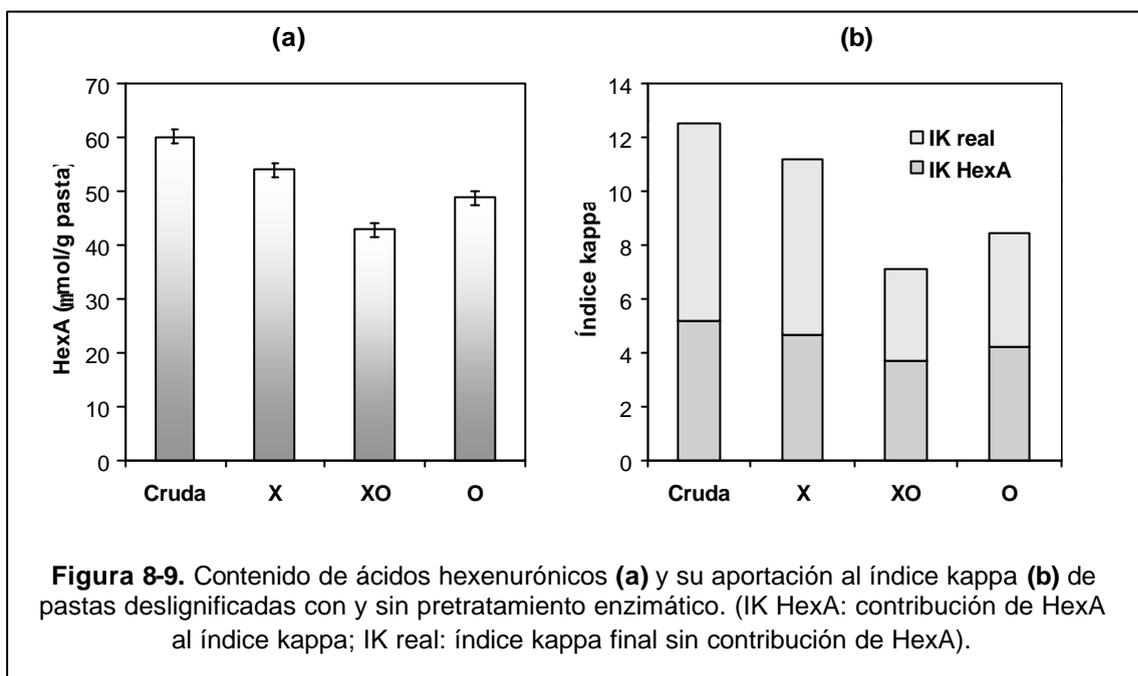
Tabla 8-II

Contenidos en grupos ácidos hexenurónicos y su contribución en el índice kappa

Pasta	HexA ($\mu\text{mol/ g pasta}$)	\bar{N} HexA (%)*	Indice kappa	IK debido a HexA	IK real
Cruda	60,1 \pm 1,31	-	12,5	5,2	7,3
X	53,9 \pm 1,22	10,3	11,2	4,6	6,6
O	48,7 \pm 1,29	18,9	8,4	4,2	4,2
XO	42,7 \pm 1,18	28,9	7,1	3,7	3,4
XOAZRP	2,5 \pm 0,05	94,9	0,7	0,2	0,5
OAZ ₁ RP	6,3 \pm 0,59	87,4	1,3	0,5	0,8

* \bar{N} HexA: Porcentaje de reducción de ácidos HexA

En la Figura 8-9 (a) se han representado los valores de HexA y se observa claramente como el pretratamiento enzimático reduce el contenido en ácidos HexA en un 10%. Pero curiosamente y de manera contraria a lo obtenido por otros investigadores (BUCHERT *et al.*, 1996; VUORINEN *et al.*, 1996; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; DEVENYNS *et al.*, 1998; SJÖBERG y DAHLMAN, 2000), la deslignificación con oxígeno también reduce los HexA en un 19% aproximadamente. El oxígeno en condiciones alcalinas no reacciona con los HexA, por lo que esta reducción puede ser debida a una eliminación de hemicelulosas (xilanos) que contienen ácidos HexA. En el estudio de la determinación de hidratos de carbono (Capítulo 10) se podrá corroborar este resultado.



La reducción de ácidos HexA es del 30% aproximadamente en la pasta XO, que resulta ser aproximadamente la suma del efecto del pretratamiento enzimático y de la deslignificación con oxígeno por separado. Puede concluirse que el tratamiento enzimático permite reducir el contenido de ácidos HexA, por lo que estará relacionado con la reducción del consumo de reactivos, aportando además las ventajas de una pasta con mayor estabilidad a la blancura y con menor contenido en iones metálicos.

En la Tabla 8-II también aparecen los valores finales de HexA en las secuencias XOAZRP y OAZ₁RP. Como puede observarse, al final de la secuencia se llega a un contenido de HexA muy bajo, principalmente en el caso de XOAZRP. Se corrobora de nuevo que con una misma secuencia y a igualdad de condiciones, se consigue reducir el contenido de HexA mediante un tratamiento enzimático.

Ya se ha comentado que los HexA contribuyen en la medida del índice kappa (IK). Según VUORINEN *et al.* (1996), 10 meq/kg de ácido hexenurónico contribuyen en 1,05 unidades de IK; mientras que ALLISON *et al.* (1999) hallaron que por cada 10 mmol/kg de HexA en pasta kraft de *Pinus radiata*, el IK aumentaba alrededor de 0,9 unidades. GELLERSTEDT y LI (1996), obtuvieron una contribución al IK de 0,86 unidades por cada 10 μ mol de HexA. Puesto que para la determinación de HexA se ha utilizado el propuesto por estos últimos autores, se ha tomado también su conversión para calcular la contribución al índice kappa debida a los HexA y para determinar, por tanto, el índice kappa real. Estos valores se muestran en la Tabla 8-II y están representados en la Figura 8-9 (b). El "IK HexA" es la cantidad de unidades de índice kappa debidas al consumo de permanganato por parte de los HexA. La diferencia entre el índice kappa medido por el método estándar del permanganato y este "IK HexA", da lugar al índice kappa real, es decir, el contenido real de lignina. Como puede observarse, en la mayoría de los casos casi se está considerando el doble del contenido real de lignina, ya que casi la mitad de la lignina inicialmente considerada en realidad se trata de ácidos hexenurónicos. Por tanto, si se quiere conocer realmente el contenido de lignina, se deberá medir la cantidad de HexA y restarlo a la medida de índice kappa, o bien, antes de la medición de índice kappa se deberán eliminar los HexA mediante una hidrólisis ácida o una oxidación.

En el apartado anterior sobre el estudio del efecto del pretratamiento enzimático en las propiedades de la pasta, se comenta que la etapa X produce una ligera deslignificación, que según SHAH *et al.* (2000) es debida a una eliminación de HexA. Sin embargo, según los valores de IK real, se observa que realmente sí que se produce una deslignificación además de una reducción de HexA.

Efecto del pretratamiento enzimático en las propiedades de los efluentes

En la Tabla 8-III se muestran los valores de DQO y de Color de los efluentes obtenidos después de cada etapa de blanqueo de las secuencias estudiadas.

El valor de DQO mayor corresponde a la secuencia XOAZ₁RP (Figura 8-10), debido precisamente al tratamiento enzimático que aporta el 44,7% del total de DQO. Este valor elevado de DQO puede ser debido a una eliminación de hemicelulosas, en concreto de xilanos, por la actuación de la enzima, lo que se podrá corroborar en posteriores estudios (Capítulo 10). En la deslignificación con oxígeno, la DQO es superior en las pastas no tratadas, suponiendo un 69% sobre el total de DQO. Aún así, la suma de la DQO de las etapas X y O de la secuencia tratada enzimáticamente supone un 80% del total de DQO, siendo pues, las etapas que más contribuyen al valor final de DQO. El alto valor de DQO de la etapa de pretratamiento con xilanasas, que produce el aumento del valor acumulado, coincide con experiencias anteriores (SILES *et al.*, 1996) y se constituye en el principal inconveniente de este pretratamiento en los procesos de blanqueo de pastas. Una posible forma de disminuir la DQO acumulada sería la recirculación de los efluentes procedentes del

pretratamiento enzimático y de la deslignificación con oxígeno hacia el lavado de la pasta cruda y su posterior envío hacia la sección de recuperación, aunque ésta es una posibilidad que puede requerir importantes inversiones.

Tabla 8-III
Propiedades de los efluentes (DQO y Color) de las
secuencias XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP

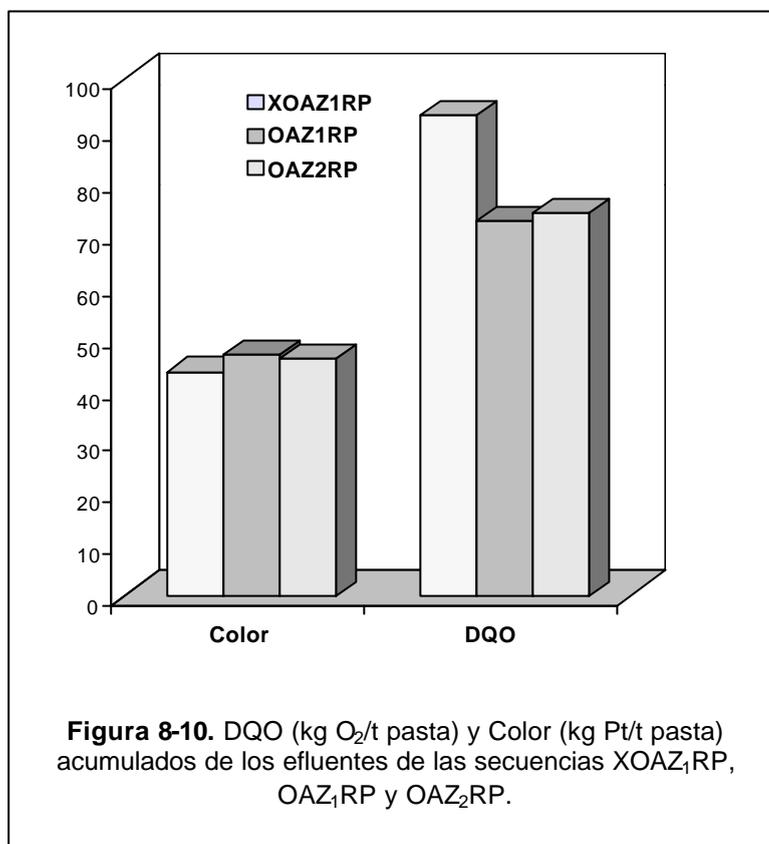
		XOAZ ₁ RP	OAZ ₁ RP	OAZ ₂ RP
DQO (kg O₂/t pasta)	X	41,5		
	O	33,2	50,2	50,2
	A	3,6	5,1	5,1
	R	13,3	15,8	17,5
	P	1,1	1,3	1
	TOTAL	92,7	72,4	73,8
Color (kg Pt/t pasta)	X	21,8		
	O	19,8	44,1	44,1
	A	0,3	0,8	0,8
	R	1,4	1,6	0,9
	P	0	0	0
	TOTAL	43,3	46,5	45,8

El resto de estadios de blanqueo originan un valor de DQO ligeramente superior en las secuencias no tratadas enzimáticamente, aunque el acumulado no llega a superar el valor total de la secuencia XOAZ₁RP.

En cuanto al Color, se observa que los valores finales acumulativos son muy similares en las tres secuencias, pero en este caso corresponde el mayor valor a la secuencia OAZ₂RP con mayor dosis de ozono (Figura 8-10). La contribución del pretratamiento enzimático es aproximadamente del 50% del total, pero después, en la deslignificación con oxígeno es inferior al correspondiente de las secuencias sin tratamiento enzimático. Esto indica que en las primeras etapas X y O (que contribuyen en aproximadamente el 95% en el valor final de Color) es donde se realiza una mayor eliminación de lignina y/o hidratos de carbono con grupos cromóforos, lo que también está relacionado con los elevados contenidos de DQO en los efluentes. Como se ha visto en el apartado anterior, durante estos estadios también se eliminan ácidos hexenurónicos que pueden contribuir al color.

Resumiendo, la aplicación de un tratamiento enzimático supone un incremento de la DQO en un 24,9% comparando con la secuencia con las mismas condiciones (OAZ₁RP), y de un

19% comparando con la secuencia con mayor dosis de ozono (OAZ_2RP), mientras que el valor final de Color es muy similar en todas las secuencias.



Efecto del pretratamiento enzimático en el refinado y las propiedades físicas de los papeles

Una vez blanqueadas las pastas se refinaron a dos puntos, 3000 y 4500 revoluciones, se realizaron las hojas y se midieron las propiedades físicas cuyos resultados se muestran en la Tabla 8-IV.

En las tres pastas se observa que la energía consumida durante el refinado es similar, consiguiéndose unos valores de °SR también muy parecidos, aunque en el último punto de refinado parece destacarse la secuencia OAZ_2RP . En definitiva puede indicarse que la pasta tratada enzimáticamente no parece ser más difícil de refinar.

En cambio se observa una ligera diferencia en el IRA (Figura 8-11). Las curvas de IRA de las pastas sin tratamiento enzimático (OAZ_1RP y OAZ_2RP) aparecen muy acopladas y algo por encima de la pasta con enzima $XOAZ_1RP$. Esto es lógico puesto que con el tratamiento

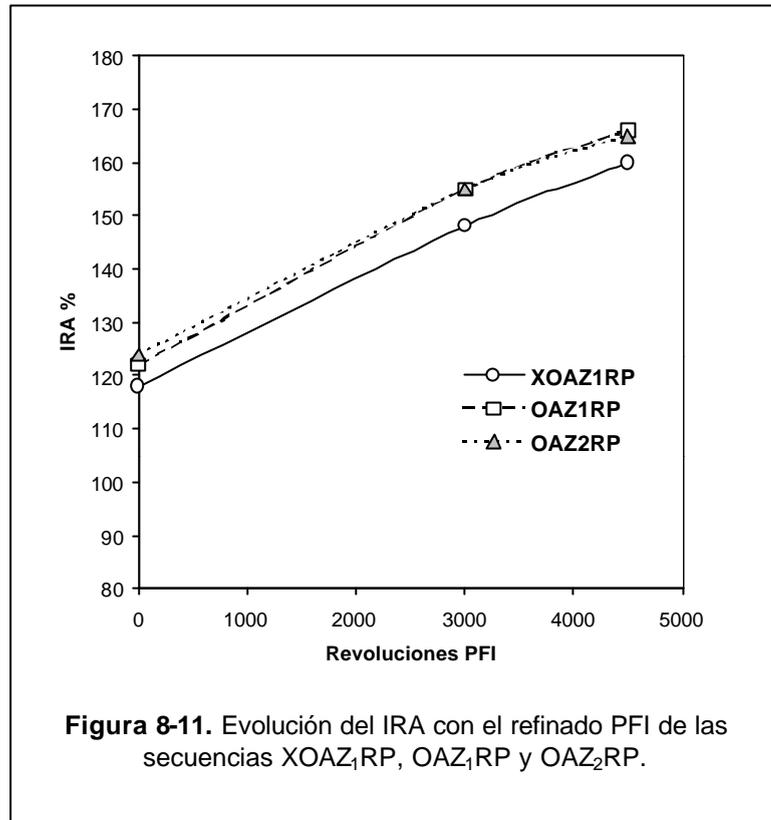
enzimático se eliminan hemicelulosas que aportan un mayor IRA. Este menor valor de IRA corrobora el efecto de hidrólisis que produce la aplicación de enzimas.

Tabla 8- IV

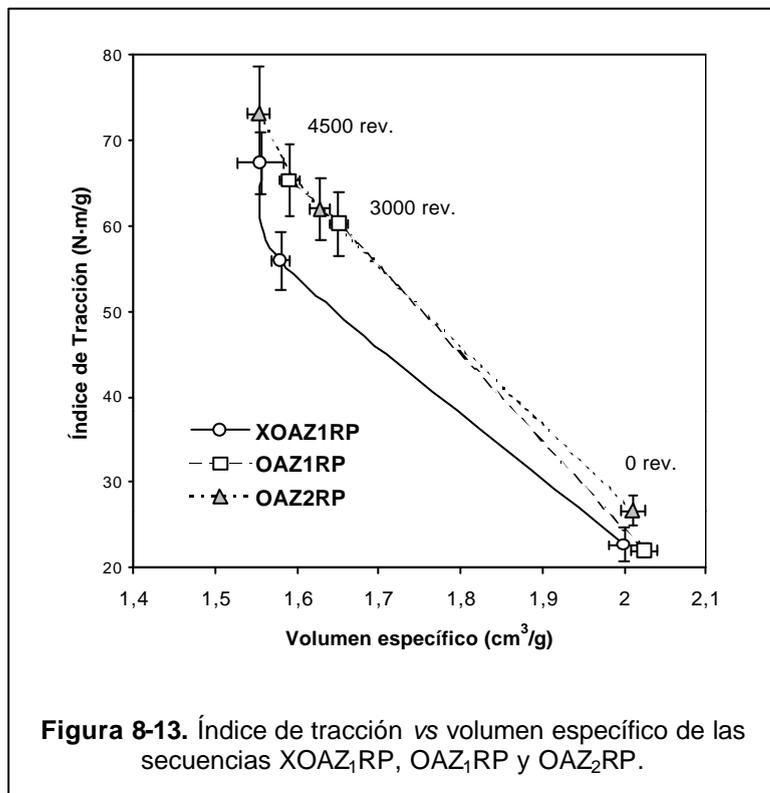
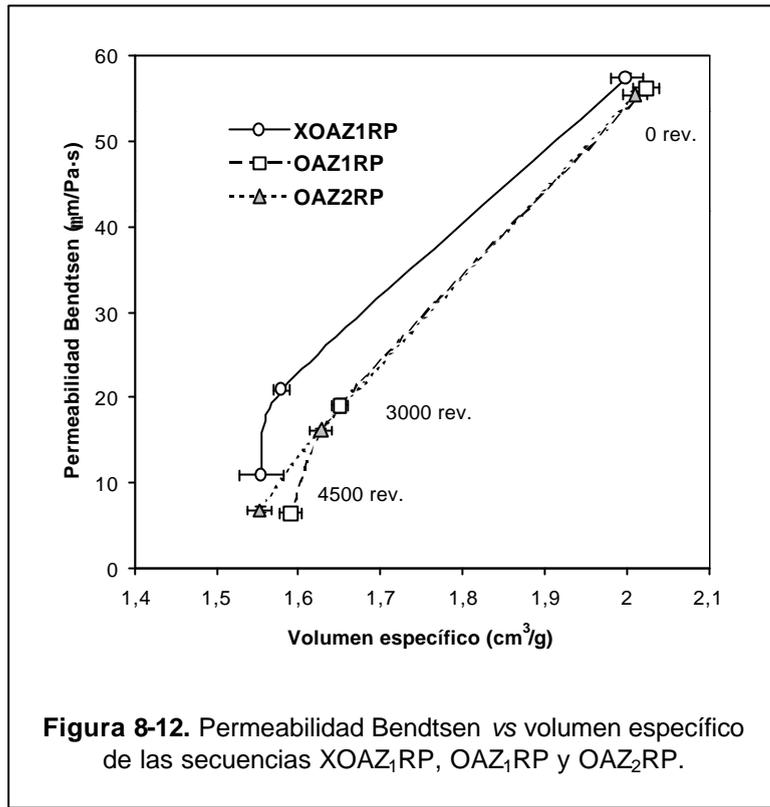
Propiedades físicas de las secuencias XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP refinadas a 3000 y 4500 revoluciones

	Rev.	°SR	Energía (W-h)	IRA (%)	l* (mm)	Gramaje (g/m ²)	Espesor (mm)
XOAZ ₁ RP	0	14	-	118	0,52	66,5	133
	3000	25	38	148	0,57	67,3	106,3
	4500	32	57	160	0,57	66,7	103,7
OAZ ₁ RP	0	15	-	122	0,55	69,0	139,7
	3000	25	38	155	0,59	67,7	111,8
	4500	33	56	166	0,58	67,7	107,7
OAZ ₂ RP	0	15	-	124	0,55	66,9	134,4
	3000	27	38	155	0,58	66,8	108,7
	4500	36	56	165	0,58	67,0	104,1
	VE** (cm ³ /g)	Permeabilidad Bendsen (µm/Pa-s)		Indice Tracción (N-m/g)		Resistencia al Plegado	
XOAZ ₁ RP	2,00	57,5 ± 0,58		22,5 ± 2,0		0,94 ± 0,049	
	1,58	20,8 ± 0,39		56,0 ± 3,3		3,01 ± 0,084	
	1,55	10,8 ± 0,36		67,5 ± 3,7		3,39 ± 0,092	
OAZ ₁ RP	2,02	56,2 ± 0,33		22,0 ± 0,9		0,93 ± 0,063	
	1,65	19,0 ± 0,81		60,5 ± 3,7		3,14 ± 0,076	
	1,59	6,4 ± 0,52		65,5 ± 4,2		3,56 ± 0,068	
OAZ ₂ RP	2,01	55,5 ± 0,32		26,5 ± 1,8		1,07 ± 0,066	
	1,63	16,1 ± 0,24		62,0 ± 3,6		3,28 ± 0,130	
	1,55	6,7 ± 0,35		73,0 ± 5,6		3,52 ± 0,097	
	Indice Desgarro (mN-m ² /g)		Indice Estallido (kN/g)				
XOAZ ₁ RP	7,15 ± 0,37		1,20 ± 0,076				
	12,5 ± 0,46		4,05 ± 0,177				
	12,2 ± 0,76		4,45 ± 0,193				
OAZ ₁ RP	6,25 ± 0,29		1,25 ± 0,037				
	10,8 ± 0,13		4,15 ± 0,165				
			4,45 ± 0,232				
OAZ ₂ RP	6,89 ± 0,50		1,30 ± 0,038				
	11,07 ± 0,35		4,30 ± 0,173				
	11,64 ± 0,46		4,50 ± 0,255				

* Longitud de fibra; ** Volumen específico; Intervalos de confianza de la propiedad medida determinados con un nivel de confianza del 95%.

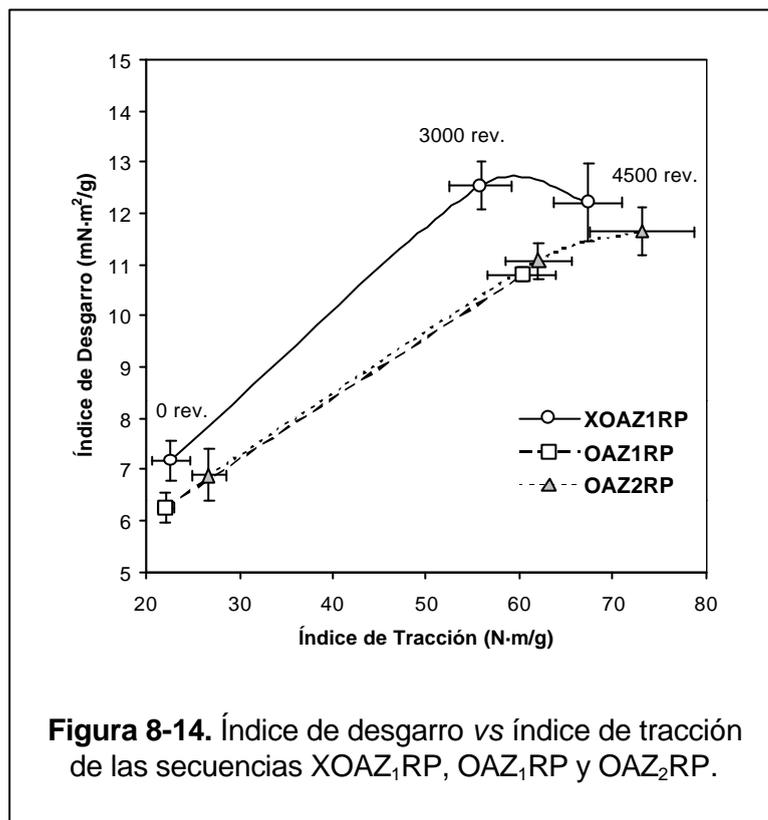


En la Figura 8-12 se muestran los valores de permeabilidad Bendtsen con el volumen específico (VE). Para igualdad de condiciones de aplicación (XOAZ₁RP-OAZ₁RP), el VE siempre es menor en la pasta tratada enzimáticamente, lo que sugeriría una estructura de la hoja más compacta. Sin embargo, se observa que para un determinado valor de VE la permeabilidad es mayor en la pasta con enzima. Así pues, aunque posee un menor VE, debe existir menor superficie de enlace, lo que conduce a una estructura más abierta y por tanto más permeable. Por otro lado, se observa que el comportamiento en cuanto a permeabilidad y volumen específico en la secuencia con mayor dosis de ozono y sin tratamiento enzimático (OAZ₂RP), es muy parecido a la secuencia OAZ₁RP. Por lo que se deduce que es el tratamiento enzimático el que provoca una mayor permeabilidad a igualdad de VE. En la Figura 8-13 se observa que para un mismo valor de VE, las pastas sin tratamiento enzimático presentan un mayor índice de tracción, lo que confirma la existencia de menos área enlazada en la pasta tratada enzimáticamente. Aún así, los valores de índice de tracción de la secuencia XOAZ₁RP son elevados, e incluso al final del refinado acaban siendo del mismo orden que las secuencias OAZ₁RP y OAZ₂RP.



En la Figura 8-14 se muestran los valores de índice de desgarramiento frente a los de tracción. A igual índice de tracción, la resistencia al desgarramiento es mayor en la pasta tratada enzimáticamente. Normalmente, una mayor fibrilación externa favorece la resistencia al desgarramiento, que es lo que muy probablemente ocurre con la pasta tratada con enzima.

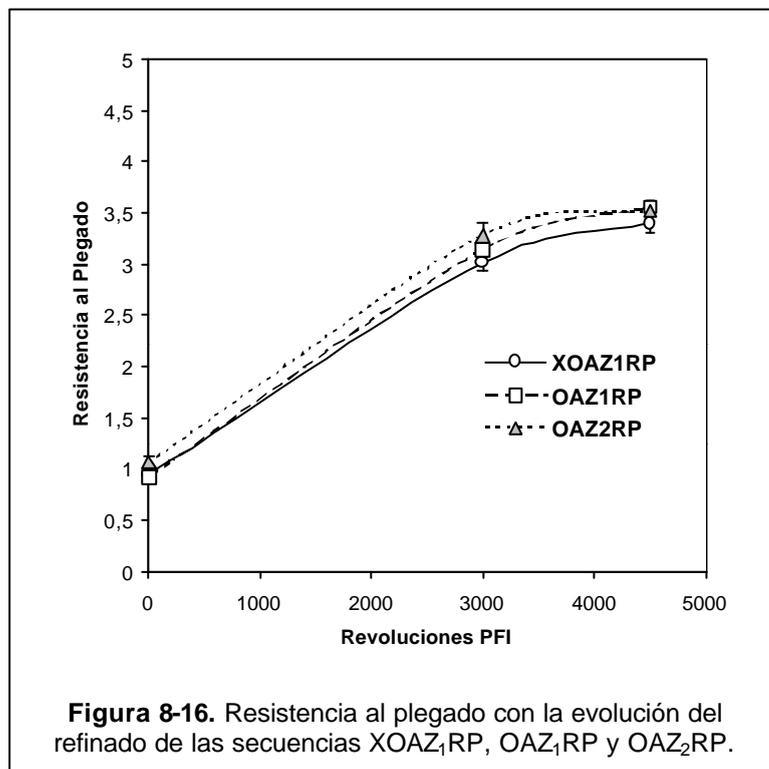
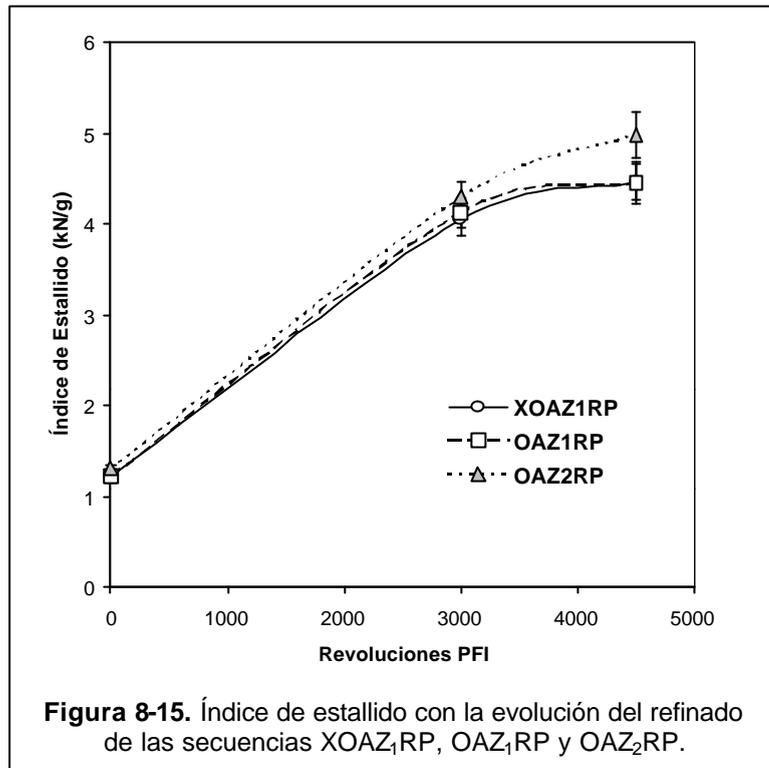
Por tanto, con el tratamiento X, en un principio la tracción es ligeramente inferior pero se recupera con el refinado, y en cuanto al desgarramiento, que es similar en la pasta sin refinar, se desarrolla también durante el refinado dando lugar a valores superiores a la pasta no tratada, lo que podría indicar una mayor fibrilación externa.



Las Figuras 8-15 y 8-16 muestran el índice de estallido y la resistencia al plegado, respectivamente, con la evolución del refinado. Ambas propiedades son similares en las tres pastas, aunque la pasta OAZ₂RP consigue un mayor índice de estallido en el último punto de refinado.

Se puede concluir que las propiedades de la pasta tratada enzimáticamente son perfectamente comparables a las obtenidas sin la aplicación de la enzima, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (SKERKER *et al.*, 1991; YANG *et al.*, 1992 y 1994; TREMBLAY y ARCHIVALD, 1993; PHAM *et al.*, 1995; CUROTO *et al.*, 1998). Incluso algunos investigadores han hallado que el tratamiento enzimático influye positivamente en las propiedades físicas de los papeles (MANSFIELD *et al.*, 1996; POPA y SPIRIDON, 1996). Según CLARK *et al.* (1991), el tratamiento enzimático con xilanasa aumenta el hinchamiento

de la fibra lo que facilita el refinado traduciéndose esto en mejores propiedades físicas. Además, según SKERKER *et al.* (1991) la utilización de enzimas presenta las ventajas adicionales de su biodegradabilidad, de que no se necesitan especiales medidas de seguridad y de que son fáciles de aplicar en comparación con otros reactivos de blanqueo.



CONCLUSIÓN

En el presente capítulo se ha realizado un estudio del efecto del pretratamiento enzimático en las propiedades de la pasta y de los efluentes, en el contenido en ácidos hexenurónicos (HexA) y en las propiedades físicas de los papeles. Las secuencias TCF estudiadas han sido XOAZ₁RP, OAZ₁RP y OAZ₂RP, donde la diferencia entre las dos primeras ha sido el tratamiento enzimático X, y la diferencia entre las dos últimas la dosis de ozono, siendo superior en la última.

En cuanto a las propiedades de las pastas puede concluirse que a igualdad de condiciones de aplicación, con el pretratamiento enzimático se incrementa la facilidad de blanquear y deslignificar, ya que se consigue aumentar la blancura en casi 3 unidades y disminuir el índice kappa a valores por debajo de la unidad. Por tanto, el tratamiento enzimático ejerce un efecto “estimulador” o “potenciador” del blanqueo. Además, a igualdad de blancura, viscosidad e índice kappa finales, se puede ahorrar como mínimo un 27% de la dosis de ozono aplicada en la etapa Z y aún existe la posibilidad de disminuir la dosis de peróxido de hidrógeno del estadio P en un 28%.

Este ahorro de reactivo puede estar parcialmente relacionado con una reducción del contenido en HexA. Con el tratamiento enzimático se consigue disminuir la cantidad de HexA debido a una eliminación de xilanos que contienen estos HexA. Teóricamente la reducción de HexA disminuye el consumo de reactivos de blanqueo con lo que se reducen los costos del proceso; además se obtienen pastas con mayor estabilidad a la blancura; también permitiría la no utilización de quelantes del tipo DTPA y EDTA para disminuir el contenido de iones metálicos, y se reduciría el problema de formación de ácido oxálico.

Los HexA pueden interferir en el método de determinación del índice kappa, puesto que pueden consumir permanganato. Los cálculos de índice kappa real obtenidos de la diferencia entre el índice kappa medido por el método estándar y el índice kappa debido al contenido de HexA, muestran que el pretratamiento enzimático elimina ácidos HexA pero también reduce el contenido de lignina.

El tratamiento enzimático aporta el 44,7% del total de DQO, que puede ser debido a una eliminación de hemicelulosas, en concreto de xilanos, por la actuación de la enzima. La suma de la DQO de las etapas X y O de la secuencia tratada enzimáticamente supone un 80% del total de DQO, siendo pues, las etapas que más contribuyen al valor final de DQO. En cuanto al Color, se observa que los valores finales acumulativos son muy similares en las tres secuencias, pero en este caso corresponde el mayor valor a la secuencia OAZ₂RP con mayor dosis de ozono. Por consiguiente, la aplicación de un tratamiento enzimático supone un incremento de la DQO en un 24,9% comparando con la secuencia con las mismas condiciones (OAZ₁RP), y de un 19% comparando con la secuencia con mayor dosis de ozono (OAZ₂RP), mientras que el valor final de Color es muy similar en todas las secuencias.

Respecto a las propiedades físicas obtenidas con la pasta pretratada con enzima se observa que son claramente comparables con las pastas no pretratadas. Con el tratamiento X, en un principio la tracción es ligeramente inferior pero se recupera con el refinado, mientras que el desgarrado es siempre mayor. La permeabilidad es algo superior a las secuencias sin enzima.

Se deduce pues el efecto realmente beneficioso de la aplicación de un pretratamiento enzimático en una secuencia del tipo OAZRP, además de presentar las ventajas adicionales de su biodegradabilidad, de que no se necesitan especiales medidas de seguridad y de que son fáciles de aplicar en comparación con otros reactivos de blanqueo.

En posteriores capítulos podrá deducirse o bien aclararse cuales son los mecanismos de actuación de la xilanasa, y el porqué de su efecto beneficioso desde el punto de vista papelerero.

REFERENCIAS

- ALLISON, R.W.; MCGROUTHER, K.G.; ELLIS, M.J. (1997). Optimizing the effects of interstage peroxymonosulphate treatment on two-stage oxygen delignification. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(9): 433-438.
- ALLISON, R.W.; TIMONEN, O.; MCGROUTHER, K.; SUCKLING, I. (1999). Hexenuronic acid in kraft pulps from radiata pine. *Appita Journal*, 52 (6): 448-453.
- BAJPAI, P. (1999). Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnology Progress*, 15(2): 147-157.
- BERGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P.E.; DAHLMAN, O. (1998). Influence on pulp quality during the removal of hexenuronic acids. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 185-193.
- BHARDWAJ, N.K.; BAJPAI, P.; BAJPAI, P.K. (1995). Use of enzymes to improve drainability of secondary fibres. *Appita Journal*, 48(5): 378-380.
- BLANCO, A.; DÍAZ, P.; MARTÍNEZ, J.; VIDAL, T.; TORRES, A.L.; PASTOR, F.I.J. (1998). Cloning of a new endoglucanase gene from *Bacillus* sp. BP-23 and characterisation of the enzyme. Performance in paper manufacture from cereal straw. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50: 48-54.
- BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. (1994). Effect of cooking and bleaching on the surface chemistry of conventional pine kraft pulp. *Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Stockholm, Sweden, p. 16-19.
- BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. (1995). Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp. *Tappi Journal*, 78 (11): 125-130.

- BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; EK, M.; TELEMAN, A.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. (1996). Effects of Pulping and Bleaching on Pulp Carbohydrates and Technical Properties. *1996 International Pulp Bleaching Conference*. Washington, USA. Proceedings Book 1, p. 39-42,
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. (1997). Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, 80(6): 165-171.
- CHAKAR, F.S.; ALLISON, L.; McDONOUGH, T.J.; RAGAUSKAS, A.J. (2000). Evaluation of hexenuronic acids in U.S. kraft pulps. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 253-256.
- CHRISTOV, L.P.; PRIOR, B.A. (1996). Reduction of active chlorine charges in bleaching of xylanase-pretreated sulfite pulp. *ACS Symposium Series*, 655: 208-218.
- CLARK, T.A.; STEWARD, D.; BRUCE, M.E.; McDONALD, A.G.; SINGH, A.P.; SENIOR, D.J. (1991). Improvement bleachability of Radiata Pine kraft pulps following treatment with hemicellulolytic enzymes. *Appita Journal*, 44: 389.
- CLAYTON, D.W. (1963). The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-gluconoxylans. *Svensk Papperstidning*, 28 (4): 115-124.
- CUROTO, E.; NAZAL, A.; AGUIRRE, C.; CAMPOS, V.; DURAN, N. (1998). Enzymatic pretreatment of kraft pulps from *Pinus Radiata* with Xylanolytic Complex of *Penicillium Canescens* (Cp1) fungi. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 73(1): 29-42.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÄRTENS, H. (1998). Uronic acids and metals control. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 151-157.
- DU MANOIR, J.R.; HAMILTON, J., SENIOR, D.J.; BERNIER, R.L.; GRANT, J.E.; MOSER, L.E.; DUBELSTEN, P. (1991). Biobleaching of kraft pulps with cellulase-free xylanase. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, Vol.2, p.123-138.
- ELSANDER, A.; EK, M.; GELLERSTEDT, G. (2000). Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi Journal*, 83(2): 73-77.
- EVTUGUIN, D.V.; DANIEL, A.I.D.; PASCOAL NETO, C. (2000). Combined quantification of hexenuronic acids and residual lignin in pulps by UV-spectroscopy in cadoxen solutions. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 299-302.
- GARCÍA, J.A.; COLOM, J.F. (1992). *El proceso al sulfato. Volumen I*. 2ª ed. España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GARG, A.P.; ROBERTS, J.C.; MCCARTHY, A.J. (1998). Bleach boosting effect of cellulase-free xylanase of *Streptomyces Thermoviolaceus* and its comparison with 2 commercial enzyme preparations on birch wood kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology*, 22 (7):

594-598.

- GELLERSTEDT, G.; LI, J. (1996). An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research*, 294: 41-51.
- GIOVANNOZZI-SERMANNI, G.; CAPPELLETTO, P.L.; D'ANNIBALE, A.; PERANI, C. (1997). Enzymatic pretreatments of nonwoody plants for pulp and paper production. *Tappi Journal*, 80(6): 139-144.
- GRACE, T.M.; MALCOLM, E.W. (1969). *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 5. Alkaline Pulping*. 3ª ed. TAPPI Atlanta, USA; CPPA Montreal, Canada: Joint Textbook Committee of the Paper Industry.
- GRANSTRÖM, A.; RÖÖST, C.; ERIKSSON, T.; LARSSON, P.; GELLERSTEDT, G. (2000). Influence of hexenuronic acid groups on the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 343-346.
- GRANT, R. (1992). Enzymes reveal plenty more potential. *Pulp and Paper International*, 34(12): 75-76
- JIMÉNEZ, L.; MARTÍNEZ, C.; PÉREZ, I.; LÓPEZ, F. (1997). Biobleaching procedures for pulp from agricultural residues using *Phanerochaete chrysosporium* and enzymes. *Process Biochemistry*, 32(4): 297-304.
- JIMÉNEZ, L.; NAVARRO, E.; GARCÍA, J.C.; PÉREZ, I. (2000). Bleaching of wheat straw pulp with enzymes in an oxygen-hydrogen peroxide sequence. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, 83 (11): 1-13.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. (1997). The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydrate Research*, 302: 213-218.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. (1998). On the structural significance of the kappa number measurement. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 13 (2): 153-158.
- LOUFTI, H. (1993). Researchers continue development of new bleaching agents for kraft pulp. *Pulp & Paper*, 68(29): 122
- LUHTA, U.; ÅKERHOLM, M. (1998). Formation of oxalic acid in the kraft pulping process of Metsä-Rauma. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 289-294.
- LUNDGREN, K.R.; BERGKVIST, L.; HOGMAN, S.; JOVES, H.; ERIKSSON, G.; BARTFAI, T.; VANDERLAAN J.; ROSENBERG, E.; SHOHAM, Y. (1994). TCF mill trial on softwood pulp with Korsnas thermostable and alkaline stable xylanase T6. *Fems Microbiology Reviews*, 13(2-3): 365-368.
- MADDERN, K.N.; NEILSON, M.J.; JAMIESON, A.G. (1993). The production of eucalypt kraft

- market pulp without the use of molecular chlorine. *Appita Journal*, 46(6): 419-423.
- MANSFIELD, S.D.; WONG, K.K.Y.; DEJONG, E.; SADDLER, J.N. (1996). Xylanase prebleaching of fractions of Douglas Fir kraft pulp of different fiber length. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 46(4): 319-326.
- NELSON, P.J.; CHIN, C.W.J; GROVER, S.G. (1994). Bleaching of kraft pulps from Australian eucalypt woods. *International Pulp Bleaching Conference*, Vancouver, Canada, Vol. Poster, p. 115.
- NELSON, S.L.; WONG, K.K.Y.; SADDLER, J.N.; BEATSON, R.P. (1995). The use of xylanase for peroxide bleaching of kraft pulps derived from different softwood species. *Pulp & Paper Canada*, 96(7): 42-45.
- NILVEBRANT, N-O.; REIMANN, A. (1996). Xylan as a source for oxalic acid during ozone bleaching. *Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Stresa, Italy, p. 485-491.
- PAICE, M.G.; BOURBONNAIS, R.; REID, I.D.; ARCHIBALD, F.S., JURASEK, L. (1995). Oxidative bleaching enzymes: a review. *Journal of Pulp and Paper Science*, 21(8): J280-J284.
- PEDERSEN, L.S.; NISSEN A.M.; ELM, D.D.; CHOMA, P.P. (1991). Bleach boosting of kraft pulp using alkaline hemicellulases. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, Vol.2, p.107-121.
- PEKAROVICOVA, A.; JAMEEL, H.; JOICE, T.W. (1994). TCF bleaching of wheat straw organocell pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28: 551-561.
- PERE, J.; SIIKA-AHO, M.; BUCHERT, J.; VIKARI, L. (1995). Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of kraft pulp. *Tappi Journal*, 78(6): 71-78.
- PHAM, P.L.; ALRIC, I.; DELMAS, M. (1995). Incorporation of xylanase in total chlorine free bleach sequences using ozone and hydrogen peroxide. *Appita Journal*, 48(3): 213-217.
- POPA, V.I.; SPIRIDON, I. (1996). Influence of the treatment with hemicellulase enzymes on the bleaching capacity of different lignocellulose materials. *International Pulp Bleaching Conference*, Atlanta, Vol. 2, p. 579-583.
- POPPIUS-LEVLIN, K.; WANG, W.; RANUA, M. (1998). TCF bleaching of laccase/mediator-treated kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, Book 1, p. 77-85.
- POTRON, G.; DUBOUT, G. (1995). Biocomplexation: Comme abrégé de "bioinhibition par complexation" utilisée au contrôle microbiologique. *Revue A.T.I.P.*, 49(3): 100-103.
- PRESLEY, J.R.; HILL, R.T.; CHAUVEHEID, E.; DEVENYNS, J. (1997). New metals control technique improves bleaching performance. *Advances in Bleaching Technology*, 91-95. Edited by: Patrick, K.L. San Francisco, California.
- RAGNAR, M. (2000). Studies of the bleaching work with special attention paid to the impact on

- hexenuronic acid removal. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 539-542.
- RÄSÄNEN, E.; VUORINEN, T. (1998). Formation mechanisms of oxalate and chemical-consuming species in TCF bleaching. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 2, p. 539-542.
- SENIOR, D.J.; HAMILTON, J. (1992). Biobleaching with xylanases brings biotechnology to reality. *Pulp & Paper*, 66(9): 111-114.
- SHAH, A.K.; COOPER, D.; ADOLPHSON, R.; ERIKSSON, K.-E.L. (2000). Xylanase treatment of oxygen-bleached hardwood kraft pulp at high temperature and alkaline pH levels gives substantial savings in bleaching chemicals. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26(1): 8-11.
- SILES, F.J.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; VIDAL, T. (1996). Blanqueo biológico de pasta kraft de frondosas. *Afinidad*, LIII(462): 93-102.
- SILTALA, M.; WINBERG, K.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B. (1998). Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF₂ bleaching of kraft pulp. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 279-287.
- SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O. (2000). Characterization of carbohydrates on kraft fiber surfaces. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 583-586.
- SKERKER, P.S.; FARELL, R.L.; CHANG, H.M. (1991). Chlorine-free bleaching with CartazymeTM HS treatment. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, Vol. 2, p.93-105.
- SPIRIDON, I.; POPA, V.I.; TALASMAN, C.; STANCIU, C. (2000). Obtaining of high-yield pulp from wheat straw by non-conventional processes. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France. Poster Presentations, p. 607-610.
- TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VUORINEN, T. (1995). Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid by NMR spectroscopy. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. III: 109-114.
- TOLAN, J.S.; FOODY, B.E. (1995). Novel enzyme treatment for dioxin-free bleaching of kraft pulp with high kappa factor and low ClO₂ substitution. *Journal of Pulp And Paper Science*, 21(6): 191-196.
- TOLAN, J.S.; OLSON, D.; DINES, R.E. (1995). Survey of xylanase enzyme usage in bleaching in Canada. *Pulp and Paper Canada*, 96(12): 107-110.
- TOLAN, J.S.; SPENCE, M. (1997). On-line tracer system to improve enzyme performance. *Pulp & Paper Canada*, 98(2): T57-T61.
- TREMBLAY, L.; ARCHIBALD, F. (1993). Production of a cloned xylanase in *Bacillus-Cereus* and

- its performance in kraft pulp prebleaching. *Canadian Journal of Microbiology*, 39(9): 853-860.
- TURNER, J.C.; SKERKER, P.S.; BURNS, B.J.; HOWARD, J.C.; ALONSO, M.A.; ANDRES, J.L. (1992). Bleaching with enzymes instead of chlorine-mill trials. *Tappi Journal*, 75(12): 83-89.
- VIDAL, T.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; SILES, J. (1997). Xylanase bleaching of eucalyptus kraft pulp – and economical ECF process. *Appita*, 50(2): 144-148.
- VIKARI, L.; RANUA, M.; KANTELINEN, A.; SUNDQUIST, J.; LINKO, M. (1986). Bleaching with enzymes. *3rd International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Stockholm, Sweden, p. 67-69.
- VIKARI, L.; SUNDQUIST, J.; KETTUNEN, J. (1991). Xylanase enzymes promote pulp bleaching. *Paperi ja Puu*, 73(5): 384.
- VIKARI, L.; SUURNÄKKI, A.; BUCHERT, J. (1996). Enzyme-aided bleaching of kraft pulps: fundamental mechanisms and practical applications. En: Jeffries, T.W. y Viikari, L. (eds.). *Enzymes for Pulp and Paper Processing*. Washington, DC: ACS Symposium Series 655, p. 15-24.
- VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. (1996). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*, Washington, USA. Proceedings, 43-51.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; RÄSÄNEN, E.; VIKKULA, A.; HENRICSON, K.; TELEMAN, A. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. *9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Montréal, Québec, Canada, Oral Presentations, p.M4-1 – M4-4.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. (1999). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(5): 155-166.
- WONG, K.K.Y.; JONG, E.D.; SADDLER, J.N.; ALLISON, R.W. (1997(a)). Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 1: Process parameters. *Appita Journal*, 50 (5): 415-422.
- WONG, K.K.Y.; JONG, E.D.; SADDLER, J.N.; ALLISON, R.W. (1997(b)). Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 2: Target substrates. *Appita Journal*, 50 (6): 509-518.
- WONG, K.Y.; MANSFIELD, S.D. (1999). Enzymatic processing for pulp and paper manufacture – a review. *Appita Journal*, 52 (6): 409-418.
- YANG, J.L.; LOU, G.; ERIKSSON, K-E.L. (1992). The impact of xylanase on bleaching of kraft pulps. *Tappi Journal*, 75(12): 95-101.

- YANG, J.L.; CATES, D.H.; LAW, S.E.; ERIKSSON, K.E.L. (1994). Bleaching of softwood kraft pulps with the Enzone Process. *Tappi Journal*, 77(3): 243-250.
- YEE, E.; TOLAN, J.S. (1997). Three years experience running enzymes continuously to enhance the bleaching at Weyerhaeuser Prince Albert. *Pulp and Paper Canada*, 98(10): 42-49.
- ZHAN, H.Y.; YUE, B.Z.; HU, W.J.; HUANG, W.F. (1999). Kraft reed pulp TCF bleaching with enzyme pretreatment. *Cellulose Chemistry and Technology*, 33(1-2): 53-60.