

CAPÍTULO 11: INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE LICOR NEGRO Y DEL pH EN LA EFECTIVIDAD DEL BLANQUEO CON ENZIMAS XILANASAS

RESUMEN

El objetivo de este capítulo es el estudio de la influencia del pH y de la presencia de licor negro en la efectividad de los tratamientos con xilanasas comerciales. En un estudio anterior (capítulo 10) se seleccionaron las xilanasas enzE y enzL ya que fueron las que presentaron mejores resultados en los blanqueos con pasta limpia a pH 9,5 y a la temperatura de 80 °C. Estas condiciones de pH y temperatura son próximas a las de la torre de almacenamiento que dispone la línea de fibras B, ya que este punto se ha identificado como el punto de aplicación de enzima más favorable en la secuencia de blanqueo de la unidad de Jacareí de Votorantim Celulose e Papel. En este estudio se determina la influencia de las propiedades de los efluentes que acompañan a la pasta en la efectividad de estas enzimas. Para ello se realizan blanqueos mediante la aplicación de xilanasas a diferentes pH y en presencia de licor negro, medido como DQO inicial, en los tratamientos. Se determinan las propiedades de las pastas (índice kappa, blancura, viscosidad y contenido en HexA) después de cada etapa de blanqueo en la secuencia XDE y las propiedades de los efluentes (DQO, TOC, color, turbidez y pH) después de la aplicación de la etapa enzimática.

Los resultados obtenidos indican que las dos enzimas estudiadas presentan un comportamiento similar respecto al pH y a la DQO inicial. La eficiencia del tratamiento enzimático en el aumento de blancura se relaciona con una disminución de índice kappa y del contenido en HexA, así, como también en el aumento de la DQO, TOC, color y turbidez de los efluentes de blanqueo. En el tratamiento realizado en las condiciones menos favorables, alta DQO y pH, se puede observar un efecto positivo de la aplicación de xilanasas en el aumento de blancura. Aunque el aumento de la DQO inicial y/o del pH, por encima de $9 \text{ kgO}_2\text{t}^{-1}$ y 9,5 tiene un efecto negativo en la efectividad del blanqueo con enzimas. Las diferencias en el índice kappa y en el contenido en ácidos hexenurónicos de las pastas ya se observan tras la aplicación de la etapa X; las etapas posteriores de blanqueo no aumentan las diferencias entre los

tratamientos con enzima y el control. En cambio, aunque ya se observan diferencias de blancura entre los tratamientos tras la etapa X, el efecto más importante de aumento de blancura se observa después de la realización de la etapa oxidativa D.

11.1 INTRODUCCIÓN

La aparición de leyes más restrictivas sobre los procesos industriales con el objetivo de minimizar su impacto ambiental, lleva a la introducción de cambios y a la utilización de nuevas tecnologías en muchas áreas industriales. El actual interés de la aplicación de la biotecnología en los procesos de fabricación de pasta y papel es consecuencia de las posibilidades que ofrecen los tratamientos biológicos para la minimización del impacto ambiental. Su aplicación en el área de blanqueo parece muy prometedora, concretamente, se estudió ampliamente en el caso de las enzimas xilanasas (Viikari et al. 1986), y se llegó a su implantación industrial (Jean et al. 1994; Manji 2005; Manji 2006; Popovici et al. 2004; Tolan and Thibault 1997; Tolan and Collins 2004; Vicuña et al. 1997; Yee and Tolan 1997).

Las enzimas son catalizadores proteicos producidos a partir de organismos vivos. Aceleran la velocidad de las reacciones químicas y son altamente específicas del tipo de reacción que catalizan. Las xilanasas son enzimas que catalizan la hidrólisis de xilanos que forman parte de las hemicelulosas presentes en las fibras celulósicas. El tratamiento con xilanasa permite un aumento de la designificación y de la blancura (Roncero et al. 2005), un ahorro de reactivos de blanqueo (Popovici et al. 2004; Roncero et al. 2000; Siles et al. 1996; Torres et al. 2000; Valls et al. 2005) y una reducción del contenido de compuestos halogenados en el efluente (Manji 2006; Robles et al. 2006; Siles et al. 1996).

En un principio las aplicaciones de enzimas se realizaron a pH ácido. Durante la cocción kraft o la designificación 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. Los factores que afectan a la eficiencia de un tratamiento con xilanasa están asociados a las propiedades de la enzima (tipo, actividad, pH óptimo, temperatura óptima, capacidad de penetración), a las características de la pasta (contenido en lignina, secuencia de blanqueo, accesibilidad al sustrato, composición del sustrato) y otros como la consistencia de la pasta, la concentración de sales y el tiempo de reacción.

El pH tiene una gran influencia en la velocidad de las reacciones enzimáticas. Cada enzima tiene un pH en el que la velocidad de reacción es óptima (MacEachern et al. 2006). Las enzimas, como otras proteínas, presentan muchos grupos iónicos. Si la

función enzimática depende de ciertos grupos especiales, estos deben estar presentes en algunos casos no-ionizados y en otros como iones (Tolan and Foody 1997).

En las fábricas de celulosa el lavado de la pasta se realiza mediante filtros y prensas. Aunque se realice un lavado de la pasta después de una etapa de blanqueo, este lavado no es exhaustivo. En esta operación se consume gran cantidad de agua, por lo que la pasta se dirige a la siguiente etapa de blanqueo con un determinado contenido en materia orgánica y compuestos químicos residuales utilizados en el proceso anterior. Por otro lado, la cantidad de DQO de la pasta en la planta de blanqueo varía según la fábrica. Así, cuanto más cerrado es el circuito de aguas de proceso, mayor es el contenido en DQO en las lejías asociadas a la pasta, por lo que en las fábricas con un alto grado de cierre de circuitos, como es el caso de la fábrica de pasta de Jacareí, la pasta contiene una alta DQO. El inconveniente radica en que un aumento en la DQO aumenta el consumo de reactivos de blanqueo.

La presencia de otras sustancias en el medio puede inhibir o acelerar la velocidad de reacción en el tratamiento con enzimas. En la búsqueda bibliográfica realizada únicamente se ha hallado un trabajo en el que se describe la influencia de la adición de licor negro en la efectividad del blanqueo de pastas con enzimas (Colodette et al. 2005;Tolan and Foody 1997). Algunos trabajos analizan la influencia de la adición de lignina soluble en la actividad enzimática de las xilanasas. Cuando se añaden compuestos de lignina soluble degradada durante el tratamiento enzimático, éstos se convierten en una interferencia, la xilanasas se une de forma no selectiva a la celulosa amorfa o la pasta no blanqueada que contiene lignina (Senior et al. 1990). Los estudios sobre el efecto de la adición de compuestos de lignina o licor negro al tratamiento enzimático son contradictorios , encontrándose que la actividad de la enzima, medida como la velocidad de hidrólisis de xilanos, disminuye (Raghukumar et al. 2004;Senior et al. 1990) o aumenta (Berlin et al. 2006;Kaya et al. 2000) según los autores estudiados.

Las interacciones hidrofóbicas juegan un papel importante en la adsorción de enzimas a la lignocelulosa. La presencia de grupos cargados o parcialmente cargados, tanto en la lignina como en la superficie de la enzima puede mediar las interacciones tipo iónico lignina-enzima. Por eso se deben seleccionar aquellas enzimas que tengan una afinidad reducida por la lignina. Los mecanismos de inhibición pueden afectar tanto a la adsorción de la enzima a la lignina insoluble como a interacciones con componentes de lignina solubilizados de bajo peso molecular. Una teoría al respecto afirma que si el complejo xilanasas-lignina es soluble se acelera la hidrólisis de xilanos, si es insoluble ésta disminuye. Esta teoría explicaría los resultados de (Berlin et al. 2006;Tolan and Foody 1997) en los que la adición de licor negro en el tratamiento enzimático aumenta o disminuye la eficiencia del blanqueo en función del pH.

El estudio de la influencia de la presencia de licor negro, medido como DQO inicial, y el pH en el blanqueo con xilanasas permite evaluar de una forma más realista la eficiencia de aplicación de estas enzimas en el proceso industrial de blanqueo de la línea de fibras B de la unidad de Jacaref.

11.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se indican las materias primas, las condiciones de aplicación de las distintas etapas y los análisis realizados en este capítulo. En el capítulo 2 “Materiales y métodos” se describe específicamente la metodología con un mayor detalle.

11.2.1 MATERIA PRIMA

La pasta utilizada en este ensayo es una mezcla de pasta de *Eucalyptus saligna* y *Eucalyptus grandis* suministrada por Votorantim Celulose e Papel (Brasil). La muestra se toma en un punto de la línea de blanqueo B, donde ya ha sido predesignificada con oxígeno, después de haber permanecido en la torre de almacenamiento y antes de pasar al lavado ácido (ver esquema en el capítulo 10). Se han realizado diversas tomas de muestra en diferentes fechas, de manera que se realiza el estudio con dos pastas iniciales, pasta A del día 22/08/06 y la pasta B del día 04/09/06. Ambas muestras se recolectaron antes de la parada general de la fábrica de septiembre de 2006. Las propiedades de las pastas inicial A e inicial B y de los filtrados son las que se indican en la Tabla 11-1.

Tabla 11-1. Características de las pastas iniciales (A y B) y de sus respectivos filtrados.

Propiedades pastas	Pasta inicial A	Pasta inicial B
Índice kappa	11,5	12,2
Blancura (%ISO)	55,3	49,2
Viscosidad (mL·g ⁻¹)	1080	1127
HexA (μmol·g ⁻¹)	60,6	71,7
Propiedades filtrados	Filtrado pasta A	Filtrado pasta B
DQO(kgO ₂ ·t ⁻¹)	30,8	41,3
pH	11,3	10,9

11.2.2 ETAPA X

Los tratamientos con xilanasas se efectúan en 70 g de pasta a una consistencia del 10 %dp en bolsas de polietileno sumergidas en un baño a una temperatura constante de 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 2 h. La consistencia se ajusta con agua destilada y/o filtrado de la pasta correspondiente según el tipo de tratamiento. El pH se

ajusta con solución de NaOH o de H₂SO₄. La dosis de xilanasas es de 0,3 kg·adt⁻¹, que corresponde a un 0,03 %odp. Al final del tratamiento se enfrían las bolsas, se filtra la pasta y se recogen las lejías para su posterior caracterización. La pasta se lava con agua destilada y se centrifuga.

Se estudian tres condiciones de pH y tres de DQO inicial (Tabla 11-2). Debido a que el pH óptimo de aplicación de las xilanasas es menor al pH de la torre de almacenamiento (alrededor de 11) se realizan tres tratamientos a distintos pH (entre 8,5 a 10,5) con pasta lavada A (Tabla 11-2).

Por otro lado, debido a que la pasta se encuentra en la torre de almacenamiento con un cierto contenido en licor negro se estudian tres tratamientos con pasta B a distintas DQO iniciales (Tabla 11-2). El tratamiento DQO 9 corresponde al tratamiento con pasta B lavada, el tratamiento DQO 16 corresponde al tratamiento con pasta B filtrada sin lavar; en ambos casos la consistencia se ajusta con agua destilada. En el tratamiento DQO 16 se pretende simular las condiciones en las que se aplicaría el tratamiento enzimático en el supuesto de que se instalara una prensa antes del punto de aplicación de la xilanasas. El tratamiento DQO 46 corresponde al tratamiento con pasta B sin lavar y se ajusta la consistencia con licor negro, este tratamiento corresponde a las condiciones en las que se encuentra la pasta en la torre en el momento de realizar el estudio.

Se estudian tres tratamientos (control, enzE y enzL) para cada pH y DQO inicial. Los tratamientos con las enzimas codificadas como enzE y enzL y el tratamiento control, que consiste en la realización del tratamiento enzimático en las mismas condiciones que la etapa X pero sin la adición de enzima xilanasas. Debido a términos de confidencialidad entre las empresas implicadas en el estudio no se proporciona una mayor información sobre las características de estas xilanasas comerciales.

Tabla 11-2. Tratamientos con xilanasas a diferentes pH y DQO iniciales.

Tratamiento	Pasta inicial	Ajuste consistencia	pH	DQO (kgO ₂ t ⁻¹)
pH 8,5	Pasta A lavada	Agua destilada	8,5	-
pH 9,5	Pasta A lavada	Agua destilada	9,5	-
pH 10,5	Pasta A lavada	Agua destilada	10,5	-
DQO 9	Pasta B lavada	Agua destilada	9,9	9
DQO 16	Pasta B sin lavar	Agua destilada	9,9	16
DQO 46	Pasta B sin lavar	Filtrado pasta B	10,5	46

11.2.3 ETAPA D

Los tratamientos con dióxido de cloro se efectúan en 20 g de pasta a una consistencia del 10 %odp. El pH de tratamiento es de aproximadamente 3,8. La dosis de dióxido de

cloro es de $19,8 \text{ kgCl}_2\text{activo}\cdot\text{odt}^{-1}$. Las experiencias se llevan a cabo en bolsas de polietileno sumergidas en un baño a una temperatura constante de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de tratamiento de 90 min. Al final del tratamiento se filtra la pasta y se recogen las lejías para la determinación del dióxido de cloro residual y el pH. La pasta se lava con agua destilada y se centrifuga.

11.2.4 ETAPA E

La extracción alcalina se efectúa con 10 g de pasta a una consistencia del 10 %odp en bolsas de polietileno sumergidas en un baño a una temperatura constante de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de tratamiento de 1 h. El pH de tratamiento es superior a 11,5. La dosis de NaOH es de 1,2 %odp. Al final del tratamiento se filtra la pasta y se recogen las lejías y se congelan para la posterior caracterización. La pasta se lava con agua destilada y se centrifuga.

11.2.5 PROPIEDADES PASTAS

Después de realizar la etapa X y las secuencias XD y XDE se caracterizan las muestras, se miden las propiedades de blancura, índice kappa y viscosidad según la normativa ISO correspondiente, el contenido en ácidos hexenurónicos se mide mediante el método de Chai (Chai et al. 2001).

11.2.6 PROPIEDADES EFLUENTES

Después de realizar la etapa X y XDE se caracterizan los efluentes, se miden las propiedades de DQO, TOC, color, turbidez y pH según la normativa correspondiente. Después de la etapa D se mide la cantidad de dióxido residual.

11.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se realiza un estudio de la influencia de la DQO inicial presente en el filtrado en la etapa enzimática. Posteriormente se estudia el efecto del pH.

11.3.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA DQO DEL FILTRADO

En el estudio de la aplicación de diversas xilanasas comerciales (capítulo 10) se ha determinado que las xilanasas más efectivas en pasta lavada a un pH de 9,5 son la enzima enzE y la enzima enzL. En este estudio se pretende determinar la influencia de la adición de licor negro, como DQO inicial, en la efectividad del tratamiento con ambas xilanasas.

11.3.1.1 Influencia de la DQO. Etapa X

Las propiedades de las pastas y los efluentes tras realizar una etapa X de tratamiento enzimático se muestran en las tablas Tabla 11-3 y Tabla 11-4, respectivamente. En la Fig. 11-1 se muestran los valores de índice kappa y blancura después de la etapa X.

Influencia de la DQO en la etapa X. Índice kappa

En las experiencias realizadas con una DQO inicial de $9 \text{ kgO}_2\text{t}^{-1}$ y pH de 9,9 se observa que la etapa X supone una disminución de índice kappa de unos 2,5 puntos respecto al tratamiento control sin adición de enzima. Cuando la DQO inicial es de $16 \text{ kgO}_2\text{t}^{-1}$ y el pH de 9,9 las diferencias entre el tratamiento control y los tratamientos con enzima son menores, se produce una disminución de 1,5 puntos de índice kappa. En cambio, a una DQO superior, a $46 \text{ kgO}_2\text{t}^{-1}$ y pH de 10,5, las diferencias son aún menores, de 0,5 puntos de índice kappa, y no se consideran diferencias significativas. Disminuciones de este mismo orden en pasta lavada ya fueron observadas por otros autores (Ninawe and Kuhad 2006; Roncero et al. 2005; Torres et al. 2000), aunque a condiciones de pH y temperatura menores.

Tabla 11-3. Propiedades de las pastas tras la etapa X en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	HexA ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Control DQO 9	12,0	50,7	-	61 ± 1
enzE DQO 9	9,8	53,8	-	47 ± 0
enzL DQO 9	9,2	53,7	-	48 ± 0
Control DQO 16	11,9	50,1	-	64 ± 0
enzE DQO 16	10,3	51,2	-	59 ± 0
enzL DQO 16	10,3	51,2	-	58 ± 0
Control DQO 46	11,7	50,6	1170	64 ± 1
enzE DQO 46	11,5	51,3	1173	63 ± 0
enzL DQO 46	11,2	51,0	1165	61 ± 1

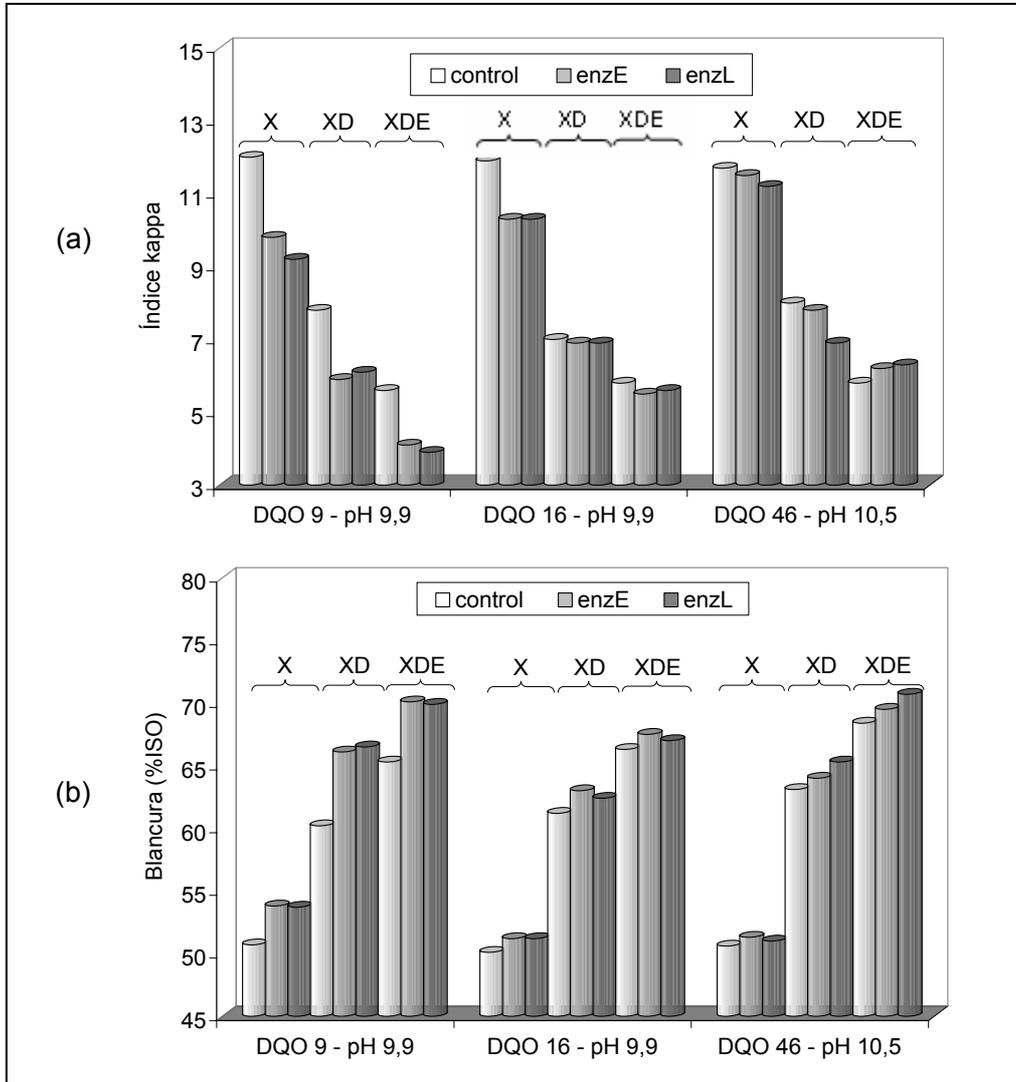


Fig. 11-1. Propiedades de las pastas tras la etapa X y las secuencias XD y XDE en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Influencia de la DQO en la etapa X. Ácidos hexenurónicos

Algunos grupos ácido 4-O-metilglucurónicos presentes en los xilanos se convierten al correspondiente ácido hexenurónico insaturado (HexA) por eliminación de metanol durante la cocción alcalina de la madera. Los HexA aumentan el índice kappa, consumen reactivos de blanqueo, retienen iones metálicos, favorecen el amarillamiento de la pasta y contribuyen a la formación de ácido oxálico (Roncero et al. 2003a). El comportamiento de la pasta en cuanto al contenido en HexA es similar al

comportamiento del índice kappa (Fig. 11-2). En la etapa de tratamiento enzimático realizada a una DQO de $9 \text{ kgO}_2\text{t}^{-1}$, con pasta lavada B a pH 9,9, el contenido en HexA de las pastas es de unos $10 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ inferior al contenido en HexA del tratamiento control. En cambio en el tratamiento DQO 16, las diferencias son menores, de $5 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, que a DQO 9 a un mismo pH de 9,9. En la experiencia DQO 46 y pH 10,5 las diferencias todavía son menores, del orden de $2 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. La disminución de índice kappa se relaciona con una disminución de ácidos hexenurónicos en la etapa X, tal como se observa en la Fig. 11-3 a.

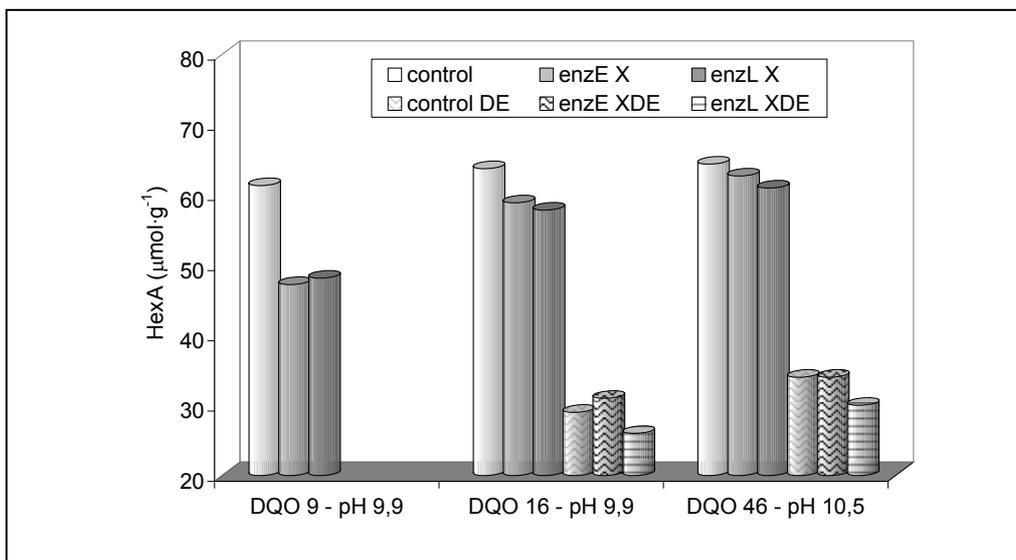


Fig. 11-2. Contenido en ácidos hexenurónicos tras la etapa X y la secuencia XDE en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

La xilanasas no es una enzima oxidativa, de modo que, en principio, no es de esperar que reaccione con la lignina de la pasta. La disminución de índice kappa observada puede deberse a dos posibles causas. Algunos estudios relacionan la disminución de HexA y de índice kappa, de manera que una disminución de $10 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ corresponde a una disminución de índice kappa entre 0,9 y 1,0 (Gellersted and Li 1996; Roncero et al. 2003b; Vuorinen et al. 1996). La disminución de índice kappa en la etapa X, por tanto, está relacionada con la disminución de ácidos hexenurónicos debida a la hidrólisis de las hemicelulosas que contienen estos HexA (Fig. 11-3 a). Por otro lado, algunos autores sugieren que durante el tratamiento enzimático también se eliminan otros materiales de la pasta como productos de degradación de carbohidratos o hasta compuestos de lignina (Jeffries et al. 1999; Roncero et al. 2003a; Wong et al. 1997b; Wong et al. 1997a; Wong et al. 2001); lo que en este caso, explica que el índice kappa disminuya en los tratamientos enzE y enzL en más de una unidad. El xilano forma parte de la hemicelulosa y se encuentra entre la lignina y la matriz de celulosa,

las hemicelulosas pueden tener asociada lignina, así que si la xilanasa degrada xilanos, se puede producir una disociación del complejo lignina-carbohidrato y por tanto una disminución del contenido en lignina (Garg et al. 1996; Kulkarni and Rao 1996; Roncero et al. 2003b; Wong et al. 2001; Zhao et al. 2006).

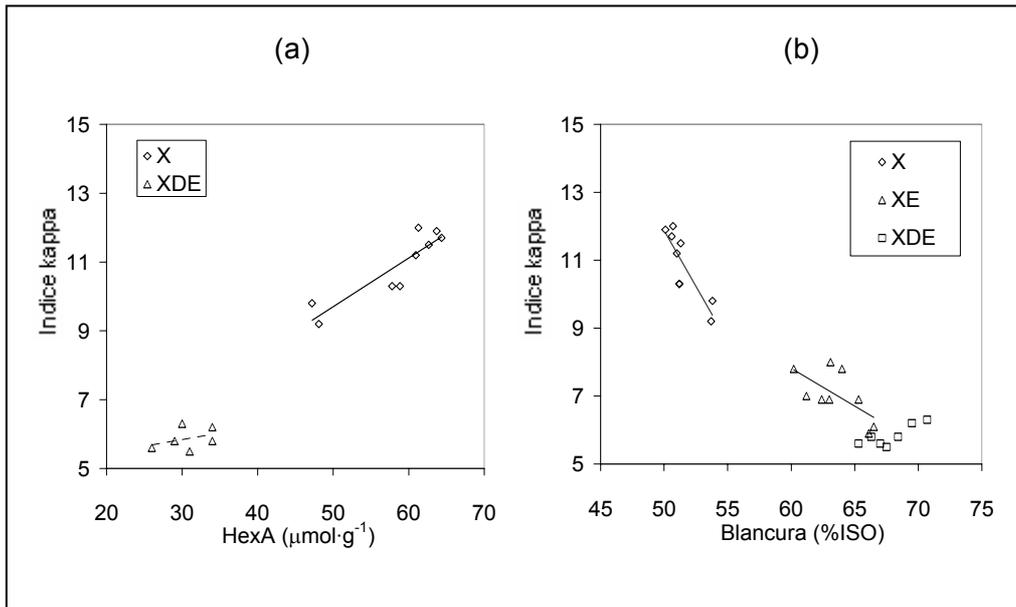


Fig. 11-3. Contenido en HexA vs. índice kappa (a) y blancura vs. índice kappa (b) tras la etapa X y las secuencias XD y XDE en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Influencia de la DQO en la etapa X. Blancura

En el margen de DQO inicial estudiado la blancura de las pastas después de la adición de enzima es superior a la blancura del tratamiento control (Fig. 11-1). Cuando la etapa X se realiza a una DQO inicial de $9 \text{ kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$ las diferencias entre el tratamiento control y los tratamientos enzE y enzL son de 3 %ISO. A medida que se incrementa la DQO inicial disminuyen las diferencias entre el control y los tratamientos enzE y enzL, de modo que las diferencias son del orden de 1 %ISO y 0,5 %ISO en las experiencias a 16 y 46 $\text{kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$ de DQO, respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos en trabajos anteriores (Ninawe and Kuhad 2006; Roncero et al. 2005; Torres et al. 2000). Durante la cocción kraft, la xilosa y las macromoléculas de xilanos se modifican y se forman estructuras coloreadas con enlaces dobles, el tratamiento con xilanasa también puede eliminar estos compuestos cromóforos (Elegir et al. 1995; Garg et al. 1996; Jeffries et al. 1999; Roncero et al. 2000; Wong et al. 1997b). Estudios anteriores relacionan la eliminación de cromóforos, de compuestos hidrofóbicos y de azúcares reducidos, presentes en los efluentes de la etapa X, y la disminución del índice kappa (Beg et al. 2000; Khandeparkar and Bhosle 2007; Ninawe

and Kuhad 2006). En la Fig. 11-3 (b) se observa que una disminución de de índice kappa se correlaciona con un aumento de blancura después del tratamiento enzimático, en cambio no se relacionan ambas propiedades después de la secuencia XD y XDE.

Influencia de la DQO. Propiedades de los efluentes en la etapa X (DQO, TOC, color y turbidez)

La Fig. 11-4 muestra los valores de DQO, color y turbidez final en los efluentes de los tratamientos realizados. La realización de una etapa X en los tratamientos con DQO inicial de $9 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ supone un aumento entre 37 y $46 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ respecto a la DQO final del control. Cuando la DQO inicial es de $16 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$, las diferencias entre la DQO final del control y de los tratamientos enzE y enzL son menores, alrededor de $10 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$. En los tratamientos realizados con el filtrado de la pasta sin diluir, DQO de $46 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$, no se observan diferencias entre la DQO de los tratamientos enzE y enzL y el control (Fig. 11-4 a).

Tabla 11-4. Propiedades de los efluentes tras la etapa X en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Tratamiento	DQO ($\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$)	Color ($\text{kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$)	Turbidez ($\text{kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$)	TOC ($\text{kgC}\cdot\text{t}^{-1}$)	pH inicial	pH final
Control DQO 9	8,5	5,9	1,2	2,9	9,9	8,9
enzE DQO 9	60,8	14,1	2,7	17,7	9,9	7,8
enzL DQO 9	45,9	13,1	2,5	17,0	9,9	8,1
Control DQO 16	15,9	12,2	2,3	5,6	9,9	9,7
enzE DQO 16	24,8	14,8	2,8	9,6	9,9	9,5
enzL DQO 16	27,8	15,0	2,9	10,7	9,9	9,4
Control DQO 46	45,6	35,4	7,0	14,9	10,3	10,3
enzE DQO 46	46,2	34,7	6,8	15,1	10,2	10,2
enzL DQO 46	46,4	34,5	6,8	15,6	10,1	10,1

Al igual que se observa con la DQO, las diferencias de TOC, color y turbidez entre los tratamientos con enzima, enzE y enzL, y el control disminuyen con el aumento de DQO inicial (Fig. 11-4). Las diferencias en los tratamientos de DQO 9 son de $14 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$, $7,7 \text{ kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$ y $1,5 \text{ kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$, en TOC, color y turbidez, respectivamente. En cambio, en los tratamientos DQO 16, son de $4 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$, $2,7 \text{ kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$ y $0,5 \text{ kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$. En los tratamientos realizados con el filtrado de la pasta sin diluir, DQO de $46 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$, no se observan diferencias considerables de TOC, color y turbidez entre los tratamientos enzE y enzL y el control (Fig. 11-4 b, c y d). En todos los tratamientos el pH de las leñas al final del tratamiento es algo inferior al pH inicial y en los

tratamientos con enzima siempre es algo inferior al control, principalmente en el caso de DQO 9 (Tabla 11-4).

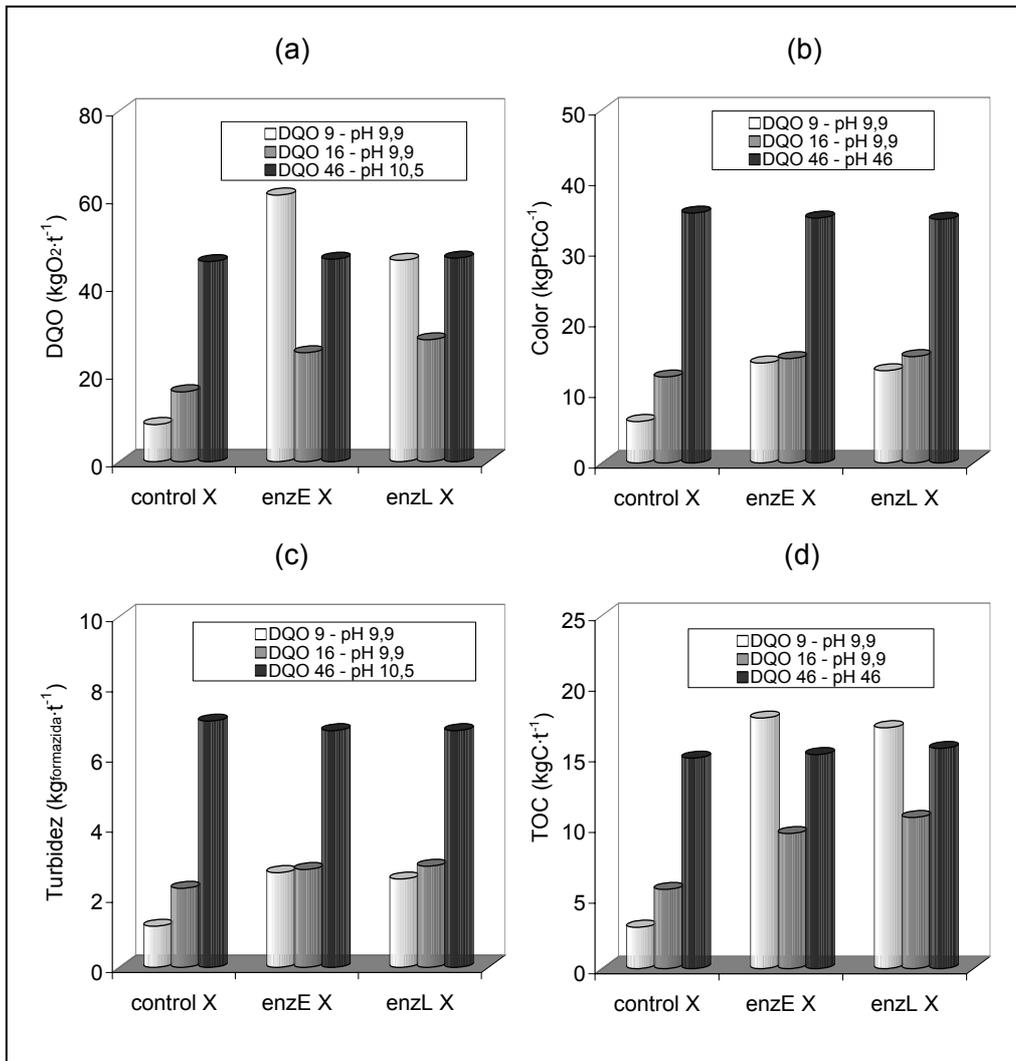


Fig. 11-4. Propiedades de DQO (a) , color (b) , turbidez (c) y TOC (d) en los efluentes de la etapa X en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Estos resultados indican que se puede relacionar la efectividad del tratamiento con xilanasas, medido como disminución de índice kappa y aumento de blancura en las pastas, con un aumento en las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez medidas en los efluentes de los tratamientos enzimáticos respecto al control en las mismas condiciones pero sin enzima.

Aunque se produce un aumento de DQO, TOC, color y turbidez en los efluentes de la etapa X, estudios anteriores afirman que el impacto de la DQO global de todos los efluentes en una secuencia de blanqueo con xilanasas es menor (Elegir et al. 1995; Kim and Paik 2000; Li et al. 2000) y que la biodegradabilidad de éstos es superior respecto a una secuencia sin etapa enzimática. En parte, debido a la disminución de las dosis de agentes de blanqueo en etapas posteriores. Además, el efluente de la etapa X no contiene compuestos clorados, por lo que se podría recircular junto a los efluentes de la deslignificación con oxígeno y enviar a la sección de recuperación (Robles et al. 2006; Siles et al. 1996); o por otro lado, por su biodegradabilidad, se podría tratar fácilmente en planta de tratamiento de efluentes.

11.3.1.2 Influencia de la DQO. Secuencias XD y XDE

Las propiedades de las pastas tras realizar las secuencias XD y XDE de tratamiento enzimático se muestran en la Tabla 11-5 y Tabla 11-6.

Influencia de la DQO en las secuencias XD y XDE. Índice kappa

En las experiencias realizadas con una DQO inicial de $9 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ y pH de 9,9 se observa que tras la secuencia XD y XDE el índice kappa es de unos 2 puntos menor en los tratamientos con enzima enzE y enzL que el tratamiento control sin adición de enzima (Tabla 11-5, Tabla 11-6 y Fig. 11-1). Esta diferencia es del mismo orden que la observada tras la etapa X. Cuando la DQO inicial y el pH son superiores a $16 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ y 9,9, no se observan diferencias apreciables entre los tratamientos con enzima y el tratamiento control. Además el índice kappa final después de la secuencia XDE es inferior cuando la DQO inicial es baja.

Influencia de la DQO en las secuencias XD y XDE. Ácidos hexenurónicos

La realización de las etapas D y E en la secuencia XDE supone una disminución del contenido en HexA de 28 a $35 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de manera que el contenido en HexA tras la secuencia XDE es del orden de $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fig. 11-2). En las etapas de tratamiento enzimático realizadas a DQO 16 y DQO 46, prácticamente no se observan diferencias entre los tratamientos control y con enzimas enzE y enzL. La mayor influencia del tratamiento enzimático en la reducción del contenido en HexA se observa después de la aplicación de la etapa X.

Tabla 11-5. Propiedades de las pastas tras la secuencia XD en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)
Control DQO 9	7,8	60,2
enzE DQO 9	5,9	66,1
enzL DQO 9	6,1	66,5
Control DQO 16	7,0	61,2
enzE DQO 16	6,9	63,0
enzL DQO 16	6,9	62,4
Control DQO 46	8,0	63,1
enzE DQO 46	7,8	64,0
enzL DQO 46	6,9	65,3

Tabla 11-6. Propiedades de las pastas tras la secuencia XDE en el estudio de la influencia de la DQO inicial.

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)	HexA (μmol·g ⁻¹)
Control DQO 9	5,6	65,3	-	-
enzE DQO 9	4,1	70,1	-	-
enzL DQO 9	3,9	69,9	-	-
Control DQO 16	5,8	66,3	-	29
enzE DQO 16	5,5	67,5	-	31
enzL DQO 16	5,6	67,0	-	26
Control DQO 46	5,8	68,4	963	34
enzE DQO 46	6,2	69,5	940	34
enzL DQO 46	6,3	70,7	1006	30

Influencia de la DQO en las secuencias XD y XDE. Blancura

En el margen de DQO inicial estudiado la blancura de las pastas después de la adición de enzima es superior a la blancura del tratamiento control (Fig. 11-1). Cuando la etapa X se realiza a una DQO inicial de 9 kgO₂·t⁻¹ las diferencias entre el tratamiento control y los tratamientos enzE y enzL son de 6 %ISO en la secuencia XD. A medida que se incrementa la DQO inicial disminuyen las diferencias entre el control y los tratamientos enzE y enzL, de modo que las diferencias son del orden de 0,9 %ISO a 1,2 %ISO en las experiencias a 16 y 46 kgO₂·t⁻¹ de DQO (Tabla 11-5). Las diferencias entre los tratamientos con enzima y el tratamiento control son, en todos los casos,

superiores a las diferencias observadas tras la etapa X. A diferencia de lo que sucede con el índice kappa, se consigue la misma blancura final después de XDE, con DQO 9 que con DQO 46. En principio, no parece influir la DQO en la blancura final, aunque la diferencia respecto al control es inferior a la medida en que la DQO es mayor.

La realización de la etapa oxidativa D aumenta las diferencias de blancura entre el tratamiento control y los tratamientos con enzimas, por lo que el tratamiento enzimático facilita el blanqueo en etapas posteriores. Esto se debe a las diferencias en las propiedades de las pastas después de la etapa X, índice kappa y contenido en HexA (Valls et al. 2005; Valls et al. 2006; Viikari 2000), y a que el tratamiento con xilanasas abre los poros de la pared celular de las fibras, esto afecta a la cristalinidad de la fibra (Beg et al. 2001; Roncero et al. 2005), lo que aumenta la accesibilidad de los agentes de blanqueo y disminuye la resistencia difusional de los fragmentos de lignina degradada.

Influencia de la DQO inicial en el tratamiento con xilanasas

En definitiva, un incremento de la DQO inicial, da lugar a una menor deslignificación, una reducción de la eliminación de HexA y un menor incremento de blancura durante el tratamiento enzimático con xilanasas. Una primera y posible explicación es que la xilanasas puede reaccionar con los xilooligosacáridos presentes en el licor negro, quizás más accesibles, en lugar de reaccionar con los xilanos de la pasta. Aunque esta pérdida de eficiencia también se puede relacionar con una posible interacción lignina soluble-xilanasas que provocaría una inhibición de la enzima.

11.3.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH

En el estudio de la influencia de la DQO, se observa que un aumento de DQO y pH superior a $9 \text{ kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$ y 9,9, tiene un efecto negativo en la efectividad de la enzima. En este estudio se pretende determinar la influencia del pH del filtrado en pasta con baja DQO en la efectividad del tratamiento con ambas xilanasas. Las enzimas presentan un pH óptimo de aplicación que se estima normalmente a partir de estudios de actividad enzimática en función del pH. Los estudios de aplicación de xilanasas se suelen realizar a este pH óptimo y para ello se utiliza un tampón para la regulación del pH durante el tratamiento enzimático. En este estudio se pretende estudiar la influencia de la aplicación de xilanasas en condiciones próximas a las industriales, por lo que se estudia la etapa X a tres pH, entre 8,5 y 10,5, pH superiores a los pH óptimos de aplicación que recomiendan los fabricantes. Por otro lado, el ajuste del pH en los tratamientos se realiza con ácido sulfúrico, disponible en la fábrica, en lugar de utilizar un tampón.

11.3.2.1 Influencia del pH. Etapa X

Las propiedades de las pastas y los efluentes tras realizar una etapa X de tratamiento enzimático se muestran en las tablas Tabla 11-7 y Tabla 11-8.

Tabla 11-7. Propiedades de las pastas tras la etapa X en el estudio de la influencia del pH.

Tratamientos	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)	HexA (μmol·g ⁻¹)
Control pH 8,5	10,8	55,4	-	61 1
enzE pH 8,5	8,6	58,5	-	51 0
enzL pH 8,5	8,5	58,7	-	49 1
Control pH 9,5	10,1	56,1	1060	62 0
enzE pH 9,5	8,5	59,0	1109	52 0
enzL pH 9,5	8,4	58,7	1050	50 0
Control pH 10,5	11,2	54,6	-	60 1
enzE pH 10,5	10,3	55,0	-	58 0
enzL pH 10,5	10,3	54,7	-	57 0

Influencia del pH en la etapa X. Índice kappa

Se observa que en el margen de pH estudiado, la realización de una etapa X supone una disminución del índice kappa respecto a la experiencia control, Fig. 11-5. En las experiencias realizadas a pH entre 8,5 y 9,5 se observa que la etapa X supone una disminución de índice kappa de 1,5 puntos respecto al tratamiento control sin adición de enzima. En cambio, a un pH superior, de 10,5, las diferencias entre el tratamiento control y las experiencias con enzima son menores, produciéndose una disminución de una unidad de índice kappa. El menor índice kappa después de la etapa X se consigue a pH 8,5 y 9,5.

Influencia del pH en la etapa X. Ácidos hexenurónicos

En las etapas de tratamiento enzimático realizadas a un pH entre 8,5 y 9,5, el contenido en HexA de las pastas es entre 10 μmol·g⁻¹ inferior al contenido en HexA de la experiencia control, estas diferencias son del mismo orden que las observadas en el tratamiento con pasta B lavada a pH 9,9, por lo que el efecto negativo del pH en la disminución de HexA se encuentra por encima de pH 10 (Fig. 11-6). Por otro lado, en los tratamientos realizados a pH de 10,5 las diferencias son de 2 μmol·g⁻¹, del mismo orden que a DQO de 46 kgO₂·t⁻¹ y pH de 10,5, Tabla 11-7. La disminución de índice kappa se relaciona con una disminución de ácidos hexenurónicos, tal como se observa en la Fig. 11-7 (a).

Influencia del pH en la etapa X. Blancura

Cuando las etapas de tratamiento enzimático se realizan entre un pH de 8,5 y 9,5, la blancura de las pastas es entre 2,5 y 3 %ISO superior a la blancura de la experiencia control (Fig. 11-5). En cambio las experiencias realizadas a pH de 10,5 no presentan un aumento de blancura respecto a la experiencia control, pero la blancura obtenida es superior a la obtenida a menores pH. En la Fig. 11-7 (b) se observa que una disminución de de índice kappa se correlaciona con un aumento de blancura, principalmente en la etapa X.

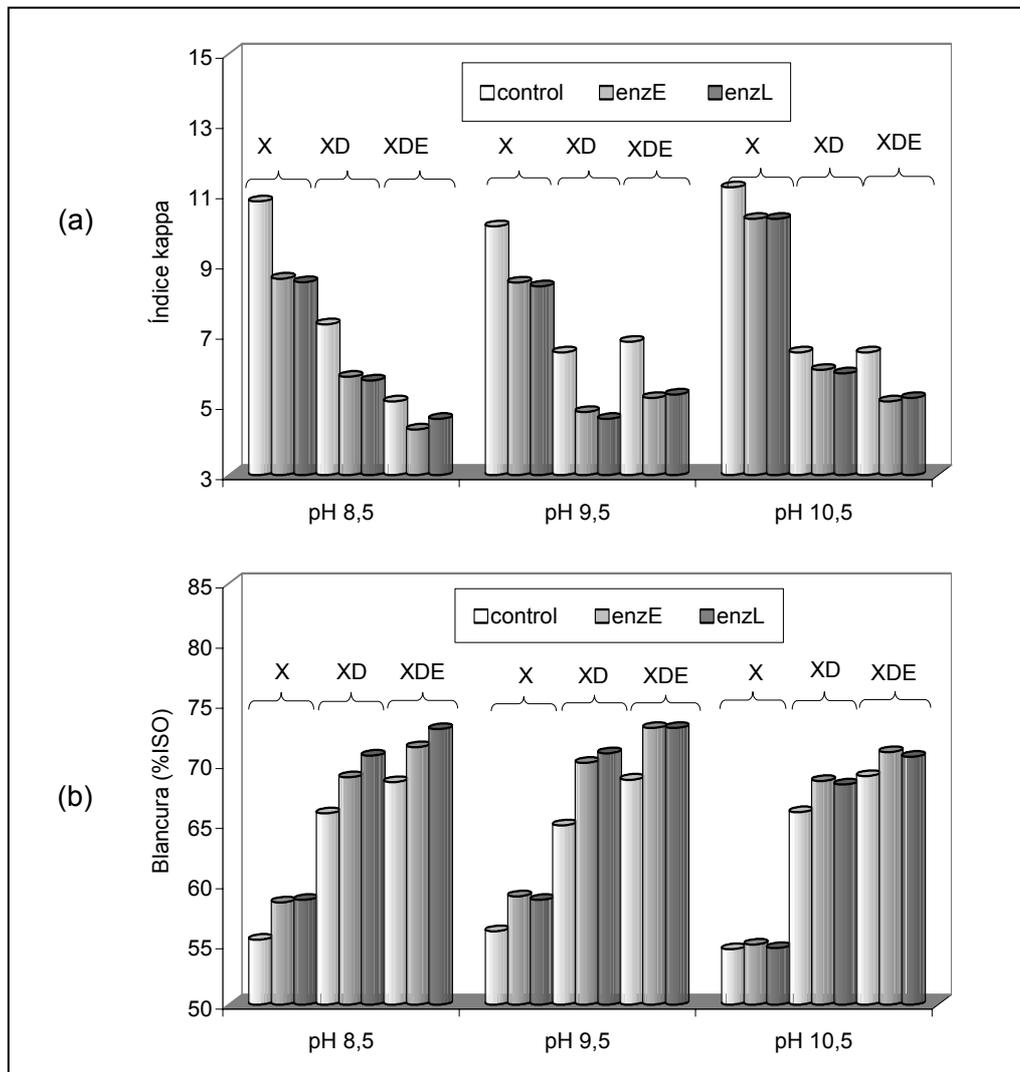


Fig. 11-5. Propiedades de las pastas tras la etapa X y las secuencias XD y XDE en el estudio de la influencia del pH.

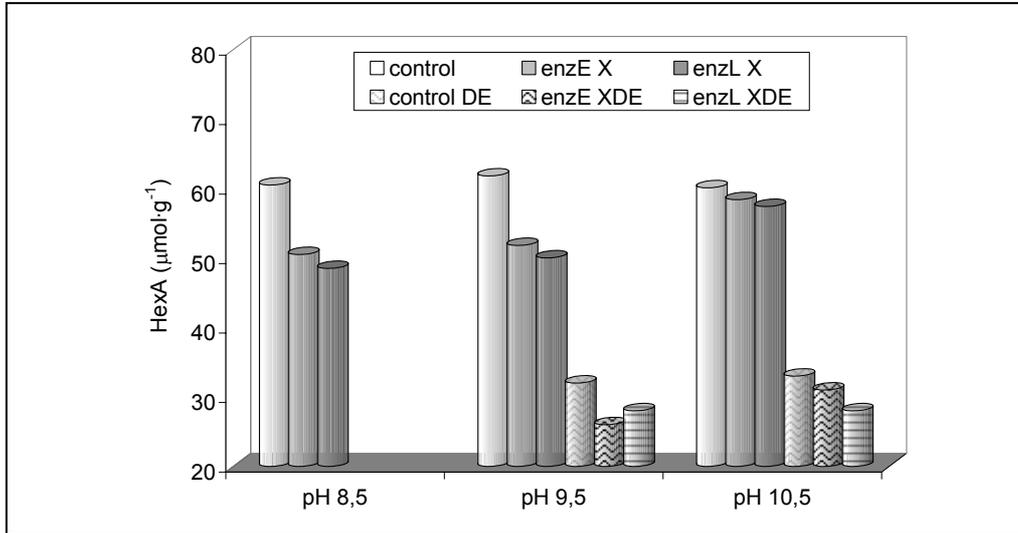


Fig. 11-6. Contenido en ácidos hexenurónicos tras la etapa X y la secuencia XDE en el estudio de la influencia del pH.

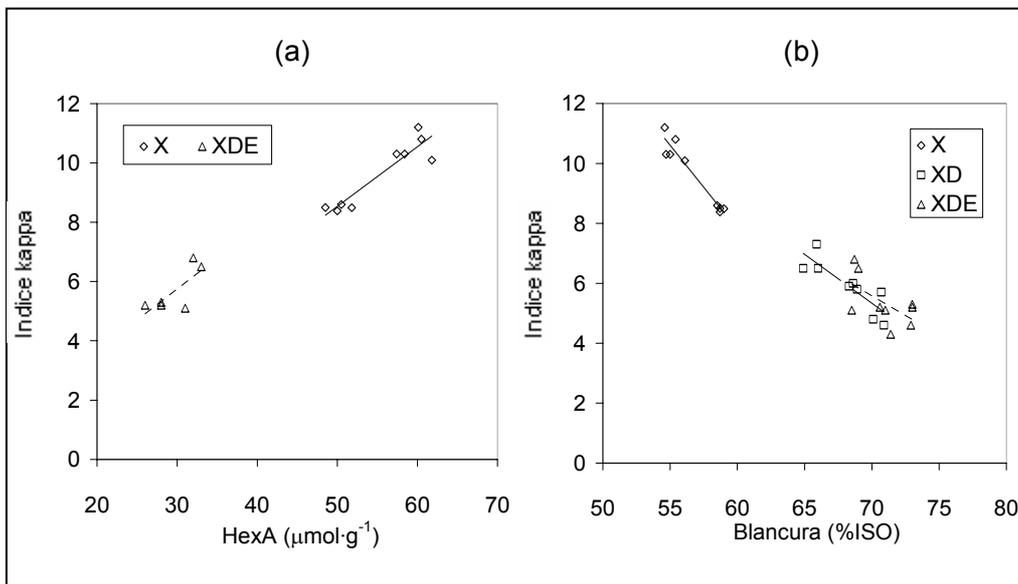


Fig. 11-7. Contenido en HexA frente a índice kappa (a) y blancura frente a índice kappa (b) tras la etapa X y las secuencias XD y XDE en el estudio de la influencia del pH.

Influencia del pH. Propiedades de los efluentes de la etapa X (DQO, TOC, color y turbidez)

La realización de una etapa X a pH entre 8,5 y 10,5 lleva a un aumento de la DQO, TOC, color y turbidez en relación al tratamiento control, aunque existen diferencias conforme se aumenta el pH del tratamiento. Los tratamientos a pH de 8,5 y 9,5 presentan diferencias de DQO y TOC entre 24 e 38 $\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ y 10 a 15 $\text{kgC}\cdot\text{t}^{-1}$ y los tratamientos realizados a pH 10,5 las diferencias son bastante menores, del orden de 6 $\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ e 2,3 $\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ (Tabla 11-8 y Fig. 11-8 a y d).

Tabla 11-8. Propiedades de los efluentes tras la etapa X en el estudio la influencia del pH.

Tratamiento	DQO ($\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$)	TOC ($\text{kgC}\cdot\text{t}^{-1}$)	Color ($\text{kgPCot}\cdot\text{t}^{-1}$)	Turbidez ($\text{kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$)	pH
Control pH 8,5	18,7	5,6	4,8	1,0	8,5
enzE pH 8,5	56,8	21,0	11,7	2,3	8,2
enzL pH 8,5	42,8	15,7	7,7	1,5	8,0
Control pH 9,5	10,4	2,7	2,8	0,6	9,4
enzE pH 9,5	39,5	15,9	8,6	1,7	8,3
enzL pH 9,5	42,1	16,0	8,3	1,8	8,5
Control pH 10,5	10,6	3,8	3,9	0,5	10,2
enzE pH 10,5	16,7	6,3	6,2	0,9	9,7
enzL pH 10,5	16,5	5,8	5,6	0,9	10,0

Las diferencias más importantes de color, entre 3 y 7 $\text{kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$, se observan en los tratamientos realizados a pH 8,5 y 9,5 (Fig. 11-8 b). En los tratamientos realizados a pH 10,5, las diferencias fueron del orden de 2 $\text{kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$. En los tratamientos a pH de 8,5 y 9,5 las diferencias son del orden de 2 $\text{kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$.

En los tratamientos a pH 8,5 y 9,5 las diferencias de turbidez son de 0,5 a 1,3 $\text{kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$ (Fig. 11-8 c). Los tratamientos realizados a pH de 10,5 son los que presentan menores diferencias entre el control y las enzimas, 0,4 $\text{kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$. El pH de las lejías al final del tratamiento es algo inferior al pH inicial, No se observan diferencias apreciables entre las experiencias con enzima y la experiencia control a pH de 8,5 y 10,5. En cambio a pH de 9,5, las experiencias con enzima presentan un pH menor, Tabla 11-8.

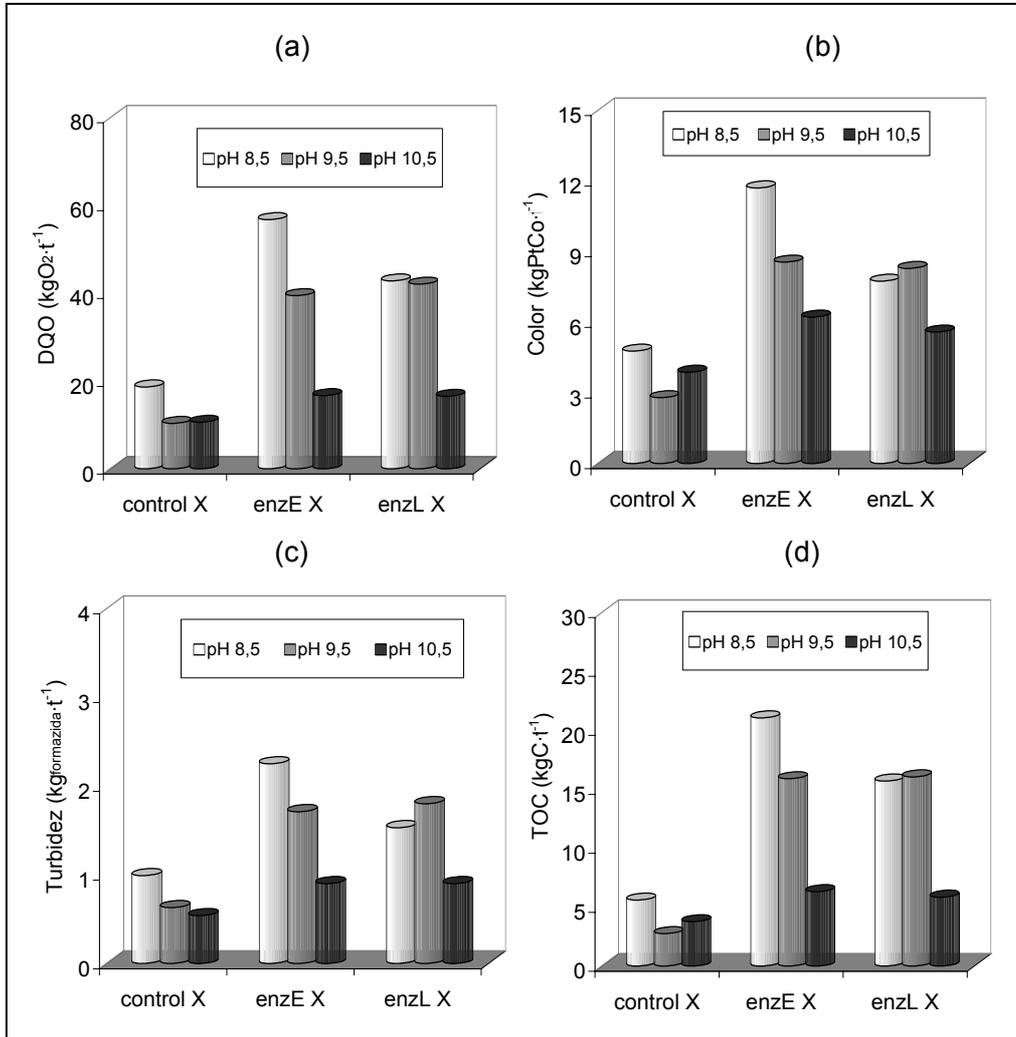


Fig. 11-8. Propiedades de DQO (a), color (b), turbidez (c) y TOC (d) en los efluentes de la etapa X en el estudio de la influencia del pH inicial.

11.3.2.2 Influencia del pH. Secuencia XD y XDE

Las propiedades de las pastas tras realizar las secuencias XD y XDE de tratamiento enzimático se muestran en las tablas Tabla 11-9 y Tabla 11-10. En la Fig. 11-7 se observa que la disminución de índice kappa se relaciona con un aumento de blancura tras la etapa X y las secuencias XD y XDE.

Influencia del pH en las secuencias XD y XDE. Índice kappa

La realización de una etapa X anterior a la etapa D y la secuencia DE supone una disminución del índice kappa respecto a la experiencia control (Fig. 11-5). En las experiencias realizadas a pH entre 8,5 y 9,5 se observa que la etapa X anterior a la etapa D y la secuencia DE supone una disminución de índice kappa de 1,5 puntos respecto al tratamiento control sin adición de enzima. Estas diferencias de índice kappa son similares a las observadas después de la etapa X.

Tabla 11-9. Propiedades de las pastas tras la secuencia XD en el estudio de la influencia del pH.

Tratamientos	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)
Control pH 8,5	7,3	65,9	-
enzE pH 8,5	5,8	68,9	-
enzL pH 8,5	5,7	70,7	-
Control pH 9,5	6,5	64,9	987
enzE pH 9,5	4,8	70,1	977
enzL pH 9,5	4,6	70,9	973
Control pH 10,5	6,5	66,0	963
enzE pH 10,5	6,0	68,6	940
enzL pH 10,5	5,9	68,3	1006

Tabla 11-10. Propiedades de las pastas tras la secuencias XDE en el estudio de la influencia del pH.

Tratamientos	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)	HexA (μmol·g ⁻¹)
Control pH 8,5	5,1	68,5	-	-
enzE pH 8,5	4,3	71,4	-	-
enzL pH 8,5	4,6	72,9	-	-
Control pH 9,5	6,8	68,7	987	32
enzE pH 9,5	5,2	73,0	977	26
enzL pH 9,5	5,3	73,0	973	28
Control pH 10,5	6,5	69,0	-	33 2
enzE pH 10,5	5,1	71,0	-	31 0
enzL pH 10,5	5,2	70,6	-	28 1

Influencia del pH en las secuencias XD y XDE. Ácidos hexenurónicos

La realización de las etapas D y E en la secuencia XDE supone una disminución del contenido en HexA de 22 a 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de manera que el contenido en HexA tras la secuencia XDE es del orden de 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fig. 11-6). En las etapas de tratamiento enzimático realizadas a un pH de 9,5 y 10,5 el contenido en HexA de las pastas es del orden de 2 a 6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ inferior al contenido en HexA de la experiencia control. Estas diferencias son inferiores a las observadas tras la etapa X a pH de 9,5 y 8,5. Según la bibliografía los ácidos hexenurónicos se pueden eliminar de la pasta por hidrólisis ácida o mediante el uso de oxidantes electrofílicos como el dióxido de cloro (Roncero et al. 2003a; Roncero et al. 2000). La etapa D y la etapa E en el tratamiento control han eliminado un mayor contenido en HexA que en enzE y enzL. Debido a las diferencias en el contenido en HexA de las pastas después de la etapa X, en el tratamiento control se podría consumir una mayor cantidad de dióxido de cloro en la eliminación de HexA que en enzE y enzL, esto podría afectar a las propiedades de las pastas después de las secuencias XD y XDE.

Influencia del pH en las secuencias XD y XDE. Blancura

Después de realizar una etapa D, a las pastas estudiadas, se observa que cuando las etapas de tratamiento enzimático se realizan a un pH de 8,5, la blancura de las pastas es de unas 3,5 %ISO superior a la blancura de la experiencia control (Fig. 11-5). A un pH de 9,5 las diferencias aumentan en más de 5 %ISO. A un pH mayor, de 10,5, se observan las menores diferencias, de 2 %ISO.

La realización de la etapa E en la secuencia DE siempre supone, como es de esperar, un aumento de blancura de la pasta. En las pastas obtenidas tras la secuencia DE, se observan diferencias de entre 3 y 4,5 %ISO entre tratamientos enzE y enzL y el tratamiento control en las experiencias realizadas a pH entre 8,5 y 9,5. A un pH superior, de 10,5, las diferencias disminuyen hasta 2 %ISO, al igual que se observa tras la etapa D. Las diferencias entre los tratamientos con enzima y el tratamiento control son en todos los casos superiores a las diferencias observadas tras la etapa X.

Influencia del pH inicial en el tratamiento con xilanasa

La influencia del tratamiento con xilanasa en la disminución de índice kappa y en el contenido en HexA es más importante después de la etapa X. En cuanto a la blancura, se observa que es necesario realizar una etapa oxidativa para obtener los mayores incrementos. En principio, el pH más favorable parece ser el de 9,5, mientras que el de 10,5 es el menos adecuado.

11.4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados de las propiedades de pastas y efluentes, se observa que la eficiencia del tratamiento enzimático en el aumento de blancura se relaciona con una disminución del número kappa y del contenido en HexA; así como también en el aumento de DQO, TOC, color y turbidez de los efluentes de blanqueo. Las dos enzimas estudiadas tienen un efecto similar en las propiedades de la pasta.

Las diferencias en el índice kappa y en el contenido en ácidos hexenurónicos de las pastas ya se observan tras la aplicación de la etapa X; las etapas posteriores no aumentan estas diferencias entre tratamientos con enzima y el control. En cambio, aunque ya se observan diferencias de blancura entre los tratamientos tras la etapa X, estas diferencias aumentan tras la realización de la etapa oxidativa D posterior al tratamiento enzimático. Comprobándose que la aplicación de xilanasas facilita el blanqueo en las etapas posteriores.

Tanto después de la etapa X como de las secuencias XD y XDE, se observa un mismo efecto negativo de la presencia de licor negro en el tratamiento enzimático, medido como DQO inicial del tratamiento, en las propiedades de las pastas. Aunque en el tratamiento realizado en las peores condiciones, con pH de 10,5 y DQO de $46 \text{ kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$, se puede observar un efecto positivo después de la aplicación de enzimas; las mejoras en las propiedades de las pastas disminuyen considerablemente cuando se aumenta la DQO y el pH. A un mismo pH de 10, el aumento de DQO inicial de 9 a $16 \text{ kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$ ya disminuye considerablemente la efectividad de la enzima, sobretodo respecto a la disminución de índice kappa.

La variación de pH en pasta lavada entre 8,5 y 9,5 no influye significativamente en la efectividad de las enzimas, aunque los mejores resultados se obtienen a un pH de 9,5. En cambio, a pH de 10,5 las diferencias entre el control y los tratamientos enzE y enzL son menores que a pH más bajos. Un aumento de una unidad de pH por encima de 9,5 disminuye de forma considerable la eficiencia del tratamiento enzimático.

En los tratamientos realizados a pH 10,5, las diferencias de índice kappa entre enzimas y control son algo superiores en los tratamientos con pasta limpia que en los tratamientos realizados con una DQO inicial de $46 \text{ kgO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$. La disminución de eficiencia en el tratamiento a alta DQO se debe tanto al pH elevado como a la presencia de una gran cantidad de licor negro. Para diferenciar ambos efectos se recomienda la realización de un tratamiento a alta DQO y a pH inferior a 10.

Según los resultados obtenidos la aplicación de las xilanasas enzE y enzL en la torre de almacenamiento de pasta de la línea de fibras B de la unidad de Jacareí permitiría la mejora de las propiedades de índice kappa y blancura de la pasta en la secuencia

de blanqueo industrial. La efectividad del tratamiento enzimático disminuye considerablemente al aumentar la cantidad de licor negro y cuando el pH se encuentra por encima de 10. Por lo que en el supuesto de que se aplicara un tratamiento enzimático en la torre de almacenamiento, se haría necesario un control tanto de la cantidad de licor negro presente en la pasta, evitar un posible “carry over” de licor negro, como del pH antes del punto de aplicación de enzima.

11.5 BIBLIOGRAFÍA

Beg,Q.K., Kapoor,M., Mahajan,L. and Hoondal,G.S. (2001) Microbial xylanases and their industrial applications: a review. *Applied Microbiology Biotechnology* 56, 326-338.

Beg,Q.K., Bhushan,B., Kapoor,M. and Hoondal,G.S. (2000) Enhanced production of a thermostable xylanase from *Streptomyces* sp. QG-11-3 and its application in biobleaching of eucalyptus kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology* 27, 459-466.

Berlin,A., Balakshin,M., Gilkes,N., Kadla,J., Maximenko,V., Kubo,S. and Saddler,J. (2006) Inhibition of cellulase, xylanase and [beta]-glucosidase activities by softwood lignin preparations. *Journal of Biotechnology* 125, 198-209.

Chai,X.-S., Zhu,J.E. and Li,J. (2001) A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 27, 165-170.

Colodette,J.L., Gomes,C., Rabelo,M. and Eiras,K. (2005) Progress in eucalyptus kraft pulp bleaching. *2nd Internacional Colloquium on Eucalyptus Pulp*. pp. 1-18.

Elegir,G., Sykes,M. and Jeffries,W. (1995) Differential and synergistic action of *Streptomyces* endoxylanases in prebleaching of kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology* 17, 954-959.

Garg,A.P., McCarthy,A.J. and Roberts,J.C. (1996) Biobleaching effect of *Streptomyces thermoviolaceus* xylanase preparations on birchwood kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology* 18, 261-267.

Gellersted,G. and Li,J. (1996) An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research* 294, 41-51.

Jean,P., Hamilton,J. and Senior,D.J. (1994) Mill trial experiences with xylanase: aox and chemical reductions. *Pulp & Paper Canada* 95, 126-128.

Jeffries,T.W., Davis,M., Rosin,B. and Landucci,L. (1999) Mechanisms for kappa reduction and color removal by xylanases. *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* pp. 41-43.

Kaya,F., Heitmann,J.A. and Joyce,T.W. (2000) Influence of lignin and its degradation products on enzymatic hydrolysis of xylan. *Journal of Biotechnology* 80, 241-247.

- Khandeparkar,R. and Bhosle,N.B. (2007) Application of thermoalkalophilic xylanase from *Arthrobacter* sp. MTCC 5214 in biobleaching of kraft pulp. *Bioresource Technology* 98, 897-903.
- Kim,D.-H. and Paik,K.-H. (2000) Effect of xylanase pre- and post-treatment on oxygen bleaching of oak kraft pulp. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 6, 194-200.
- Kulkarni,N. and Rao,M. (1996) Application of xylanase from alkaliphilic thermophilic bacillus sp. NCIM 59 in biobleaching of bagasse pulp. *Journal of Biotechnology* 51, 167-173.
- Li,K., Azadi,P., Collins,R., Tolan,J., Kim,J.S. and Eriksson,K.-L. (2000) Relationships between activities of xylanases and xylan structures. *Enzyme and Microbial Technology* 27, 89-94.
- MacEachern,D., Thibault,L.C. and Hart,P.W. (2006) Effect of pH control on xylanase performance in kraft pulp bleaching. *2005 TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference, Aug 28-31 2005* pp. 15. Philadelphia, PA, United States: TAPPI Press, Norcross, GA 30092, United States.
- Manji,A. (2005) Xylanase lowers chemical load, boosts brightness of kraft pulp. *Pulp and Paper* 79, 44-49.
- Manji,A.H. (2006) Extended usage of xylanase enzyme to enhance the bleaching of softwood kraft pulp. *Tappi Journal* 5, 23-26.
- Ninawe,S. and Kuhad,R.C. (2006) Bleaching of wheat straw-rich soda pulp with xylanase from a thermoalkalophilic *Streptomyces cyaneus* SN32. *Bioresource Technology* 97, 2291-2295.
- Popovici,C., Messier,M., Thibault,L. and Charron,D. (2004) Multiples avantages du xylanase dans une usine nexfor papiers frader de pâte fraft de feuillus, à Thurso, Québec. *Pulp and Paper Canada* 105, 72-75.
- Raghukumar,C., Muraleedharan,U., Gaud,V.R. and Mishra,R. (2004) Xylanases of marine fungi of potential use for biobleaching of paper pulp. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 31, 433-441.
- Robles,Y.A.M., Bem,E.C., Turner,O. and Ishii,E. (2006) Avaliação em escala laboratorial da inserção da tecnologia enzimatica na seqüência de branqueamento ECF. *39º Pulp and Paper International Congress and Exhibition ABTCP-TAPPI*.
- Roncero,B., Torres,A.L., Colom,J. and Vidal,T. (2003a) Effect of xylanase on ozone bleaching kinetics and properties of eucalyptus kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 1023-1031.
- Roncero,M.B., Colom,J.F. and Vidal,T. (2003b) Influencia de los tratamientos enzimáticos con xilanasas en la composición de hidratos de carbono de pastas para papel. *Afinidad* 60, 8-15.

Roncero,M.B., Torres,A.L., Colom,J. and Vidal,T. (2005) The effect of xylanase on the lignocellulosic components during the bleaching of wood pulps. *Bioresource Technology* 96, 21-30.

Roncero,M.B., Torres,A.L., Colom,J. and Vidal,T. (2000) Effects of xylanase treatment on fibre morphology in totally chlorine free bleaching (TCF) of eucalyptus pulp. *Process Biochemistry* 36, 45-50.

Senior,D.J., Mayers,P.R., Breuil,C. and Saddler,J.N. (1990) The interaction of xylanase with pulps: non-selective adsorption and inactivation of xylanase. *Biotechnology in pulp and paper manufacture* 169-182.

Siles,F.J., Torres,A.L., Colom,J. and Vidal,T. (1996) Blanqueo biológico de pasta fratta de frondosas. *Afinidad* 53, 92-102.

Tolan, J. and Foody, B. (1997) Method for the use of enzymes in bleaching paper pulp.

Tolan,J. and Thibault,L. (1997) Decreasing ECF bleaching costs with enzymes in a mill with oxygen delignification. *Pulp and Paper Canada* 98, 147-150.

Tolan,J.S. and Collins,J. (2004) Use of xylanase in the production of bleached, unrefined pulp at Marathon Pulp Inc. *Pulp and Paper Canada* 105, 44-46.

Torres,A.L., Roncero,M.B., Colom,J., Pastor,F.I.J., Blanco,A. and Vidal,T. (2000) Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps. *Bioresource Technology* 74, 135-140.

Valls,C., Gallardo,O., Pastor,F.I.J., Torres,A.L., Díaz,P. and Roncero,B. (2006) Aplicación de nuevas xilanasas en los procesos de blanqueo ECF de pastas de eucalipto. *CIADICYP. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2006*. pp. 6.4-1-6.4-6.

Valls,C., Pastor,F.I.J. and Roncero,B. (2005) Elimination of hexenuronic acid by xylanases in ECF bleaching of industrial eucalyptus kraft pulps. *2005 International Pulp Bleaching Conference* ed. STFi and SPCI pp. 230-232.

Vicuña,R., Escobar,F., Osses,M. and Jara,A. (1997) Bleaching of eucalyptus kraft pulp with commercial xylanases. *Biotechnology Letters* 19, 575-578.

Viikari,L. (2000) Enzymes in the pulp and paper industry. *TAPPI Pulping Process and product Quality Conference*.CD.

Viikari,L., Ranua,M., Sundquist,J. and Linko,M. (1986) Bleaching with enzymes. *3 th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* pp. 67-69.

Vuorinen,T., Telemann,A., Fagerström,P., Buchert,J. and Tenkanen,M. (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference* pp. 43-51.

Wong,K., De Jong,E., Saddler,J.N. and Allison,R.W. (1997b) Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part I: process parameters. *Appita Journal* 50, 415-422.

Wong,K., De Jong,E., Saddler,J.N. and Allison,R.W. (1997a) Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 2: target substrates. *Appita Journal* 50, 509-518.

Wong,K.K.Y., Allison,R.W. and Spehr,S. (2001) Effects of alkali and oxygen extractions of kraft kulp on xylanase-aided bleaching. *Journal of Pulp and paper Science* 27, 229-234.

Yee,E. and Tolan,J. (1997) Three years Expreience running enzymes continuously to enhance bleaching at Weyerhaeuser Prince Albert. *Pulp and Paper Canada* 98, 42-49.

Zhao,J., Li,X. and Qu,Y. (2006) Application of enzymes in producing bleached pulp from wheat straw. *Bioresource Technology* 97, 1470-1476.