

# **CAPÍTULO 12: TRATAMIENTO CON XILANASAS EN LA SECUENCIA INDUSTRIAL DE BLANQUEO DE EUCALIPTO OXAZDP**

## **RESUMEN**

Se estudia la influencia del tratamiento enzimático realizado con las xilanasas enzE y enzL en las propiedades de pastas (índice kappa, contenido en HexA, blancura y viscosidad) y efluentes (DQO, TOC, color y turbidez) después de las etapas de blanqueo en la secuencia OXAZDP. Así como también, el posible ahorro de reactivo dióxido de cloro en la etapa D que proporciona la realización de un tratamiento enzimático en la secuencia de blanqueo. Las condiciones de cada una de las etapas de blanqueo de la secuencia son las que se usan en la línea de fibras B de la unidad de Jacareí de Votorantim Celulose e Papel (Brasil).

El tratamiento se realiza con una cierta cantidad de licor negro. Las condiciones del tratamiento enzimático son DQO de  $16 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$  y pH de 9,5 y una temperatura de 80 °C, estas condiciones son próximas a las de la torre de almacenamiento de pasta preblanqueada que dispone la línea de fibras B; ya que este punto se identificó como el punto de aplicación de enzima más favorable en la secuencia de blanqueo de la unidad de Jacareí. Se realiza el refinado de las pastas obtenidas al final de la secuencia y se estudia la influencia de la etapa X en las propiedades de los papeles obtenidos a partir de estas pastas.

Los resultados obtenidos indican que las enzimas enzE y enzL presentan un mismo comportamiento, se pueden observar las diferencias entre el tratamiento control y los tratamientos con enzimas en todas las etapas de blanqueo de la secuencia. Las diferencias más importantes entre el control y las enzimas en índice kappa y contenido en HexA se observan después de la etapa X, y son de 1,5 y  $7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Por otro lado, las diferencias más importantes en blancura se observan después de la etapa oxidativa Z, y son de 4 %ISO. Estas diferencias en las propiedades de las pastas se atenúan en las etapas finales de la secuencia. No se observan diferencias significativas de viscosidad entre el control y las enzimas. En los

efluentes de la etapa X las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez son superiores en las experiencias con enzima que en la experiencia control. Los tratamientos con enzimas necesitan una carga menor ( $8 \text{ kgCl}_2\text{activo}\cdot\text{adt}^{-1}$ ) que el tratamiento control para llegar a un mismo valor de blancura, 78 %ISO, en la etapa D. El tratamiento con enzimas permite disminuir el consumo de dióxido de cloro en la etapa de blanqueo. La pasta control al final de la secuencia presenta una blancura de 88,6 %ISO y las pastas con enzima una blancura superior, próxima a 89,5 %ISO. La viscosidad final de las pastas fue próxima a  $620 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . La pasta control contiene el doble de AOX y presenta el doble de la reversión de blancura que las pastas tratadas con enzimas. Por otro lado, las pastas control y con enzimas presentan la misma solubilidad en sosa al 5 % y las mismas propiedades físicas para un mismo índice de tracción. Aunque para un mismo grado de refinado el índice de tracción y la drenabilidad son menores en el tratamiento con enzima.

## **12.1 INTRODUCCIÓN**

La aparición de leyes más restrictivas sobre los procesos industriales con el objetivo de minimizar el 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 biotecnología en los procesos de fabricación de pasta y papel es consecuencia de las posibilidades que ofrecen los tratamientos biológicos en cuanto a estas restricciones ambientales. La 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 ha llegado 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. Estas hemicelulosas se encuentran, en cierta forma, en una situación intermedia entre las cadenas ordenadas de celulosa y la fracción amorfa de lignina. El efecto positivo de la xilanasas se atribuye a la eliminación de estos xilanos (García 2003; Roncero et al. 2003c), haciendo que desaparezca la unión existente entre celulosa y lignina, por lo que al encontrarse más libre ésta última facilita su eliminación en posteriores etapas de blanqueo. El tratamiento con xilanasas permite un aumento de la deslignificación y de la blancura (Robles et al. 2006; Roncero et al. 2005; Valls et al. 2005), un ahorro de reactivos de blanqueo (Popovici et al. 2004; Robles et al. 2006; Roncero et al.

2000;Siles et al. 1996;Torres et al. 2000) y una reducción del contenido de compuestos halogenados en el efluente (Manji 2006;Siles et al. 1996)

El lavado de la pasta en las fábricas de celulosa 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, ya que 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. Cuanto más cerrado es el circuito de aguas de proceso, mayor es el contenido en DQO en las lejjás 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 estudio del blanqueo con xilanasas en presencia de licor negro permite evaluar de una forma más realista la eficiencia de aplicación de estas enzimas en el proceso industrial.

En un estudio anterior (capítulo 10) se seleccionaron las xilanasas enzE y enzL, ya que éstas fueron las que presentaron una mayor influencia en las propiedades de la pasta en los tratamientos enzimáticos con pasta limpia a pH 9,5 y temperatura de 80 °C, condiciones de pH y temperatura próximas a las de la torre de almacenamiento que dispone la línea de fibras B; ya que este punto se identificó como el punto de aplicación de enzima más favorable en la secuencia de blanqueo de la unidad de Jacareí. Se estudió previamente (capítulo 11) el efecto del pH y de la adición de licor negro en la efectividad del tratamiento de estas enzimas y se decide realizar el tratamiento con xilanasas a una DQO y pH inicial de 16 kgO<sub>2</sub>t<sup>-1</sup> y 9,5 para la realización de la etapa X, condiciones próximas a las industriales donde las enzimas son efectivas.

Se estudia la influencia del tratamiento enzimático realizado con las enzimas enzE y enzL en las propiedades de las pastas y efluentes, después de cada etapa de blanqueo en la secuencia OXAZDP, así como el posible ahorro de reactivo dióxido de cloro en la etapa D que proporciona la realización de un tratamiento enzimático en la secuencia de blanqueo. Se realiza el refinado de las pastas obtenidas en la secuencia final y se estudia la influencia de este tratamiento en las propiedades de los papeles obtenidos a partir de estas pastas.

## **12.2 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.

### 12.2.1 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 de la unidad de Jacareí, donde ya ha sido predestsignificada 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 realiza el estudio con pasta recolectada el día 25/10/06, después de la parada general de la fábrica de 2006.

### 12.2.2 PLAN DE TRABAJO

En las figuras Fig. 12-1 y Fig. 12-2 se presenta el plan de trabajo utilizado en el estudio de la secuencia OXAZDP.

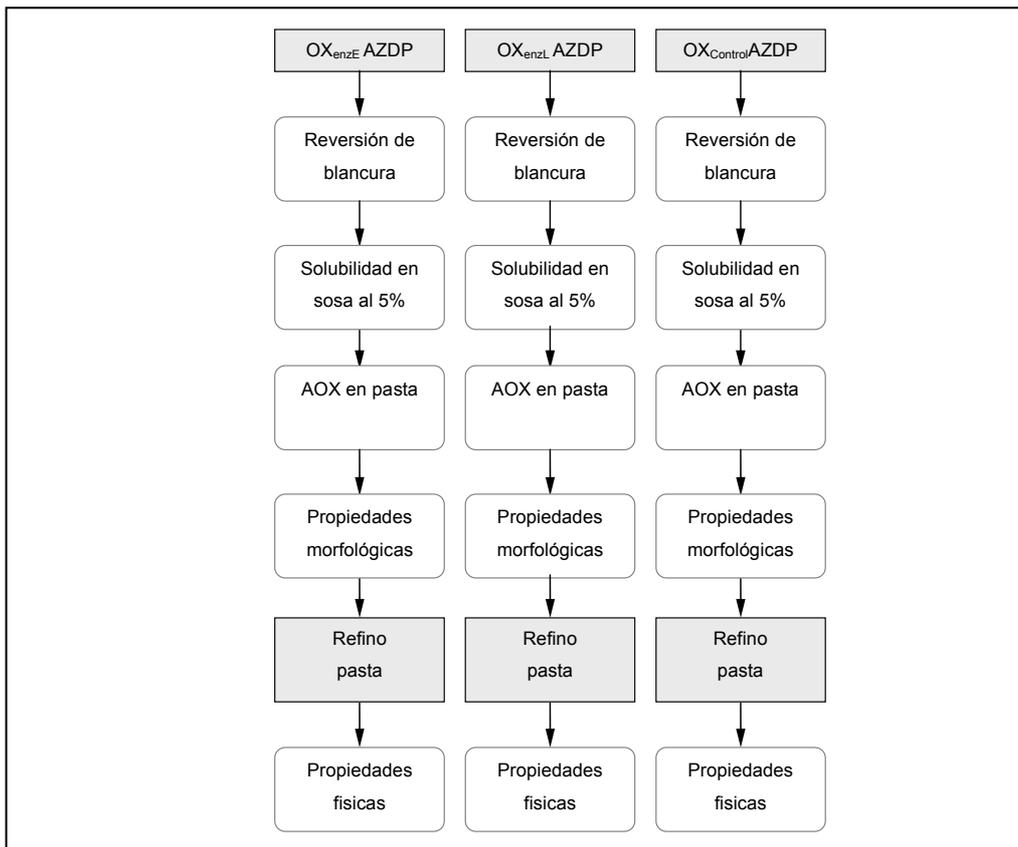


Fig. 12-1. Plan de trabajo de los análisis de pasta final OXAZDP.

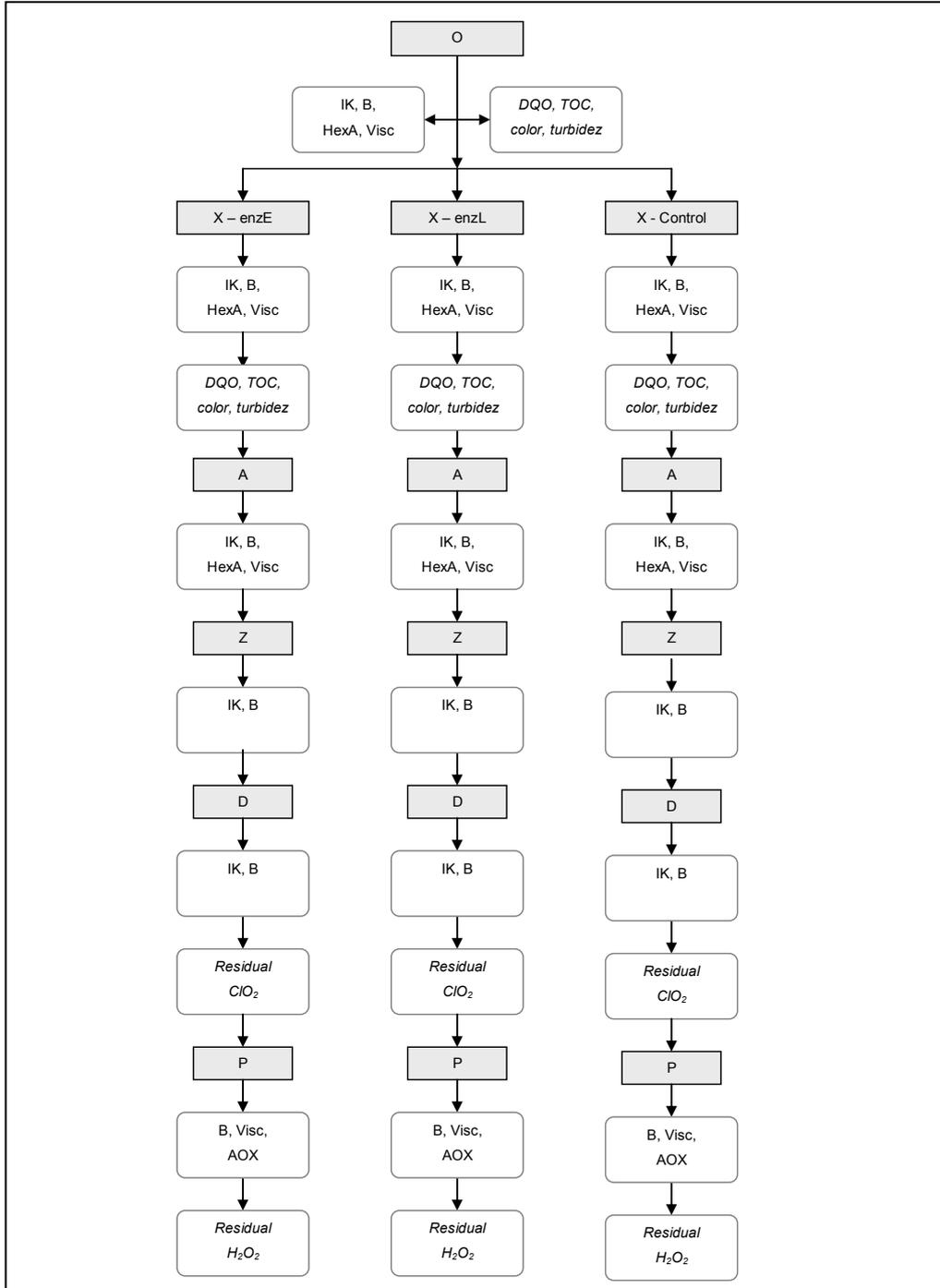
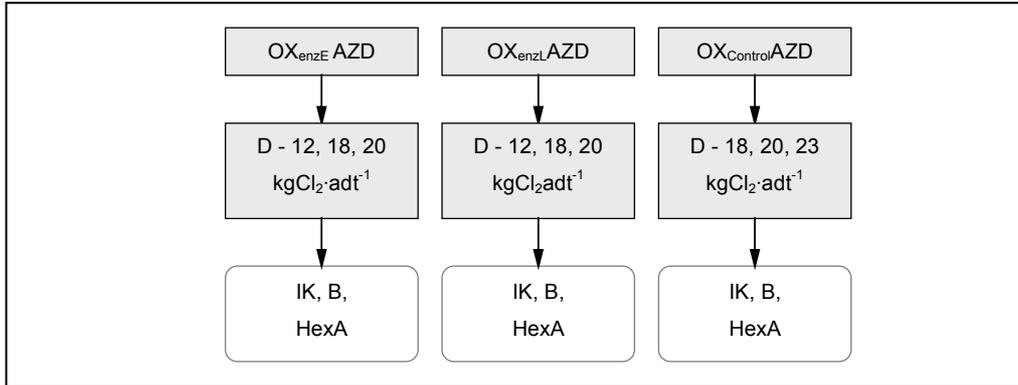
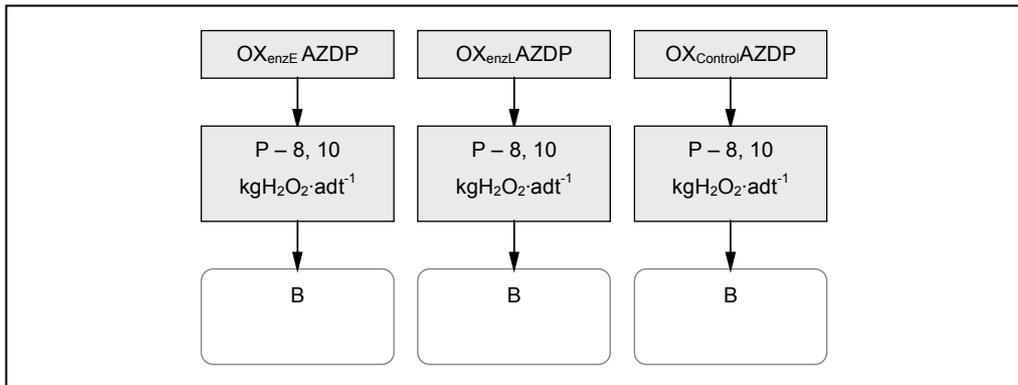


Fig. 12-2. Plan de trabajo de en la secuencia OXAZDP.

En las figuras Fig. 12-3 y Fig. 12-4 se presentan los análisis realizados en el estudio de dosificación de la etapa D y de la etapa P, respectivamente.



**Fig. 12-3. Plan de trabajo del estudio de dosificación de dióxido de cloro.**



**Fig. 12-4. Plan de trabajo del estudio de dosificación de peróxido de hidrógeno.**

### 12.2.3 ETAPAS DE LA SECUENCIA DE BLANQUEO OXAZDP

Las condiciones de blanqueo industriales de la línea de blanqueo B de la fábrica de pasta de Jacareí se exponen en la Tabla 12-1. Las condiciones de blanqueo utilizadas en el estudio de la secuencia OXAZDP en el laboratorio (Tabla 12-2) son algo diferentes a las de la secuencia industrial ya que la eficiencia de las etapas de blanqueo en el laboratorio difieren de las industriales.

**Tabla 12-1. Condiciones de las etapas de blanqueo en la secuencia OAZDP de la línea B de blanqueo industrial.**

Condiciones	Torre	A	Z	D	P
Consistencia (%odp*)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	80	90	40	80	90
Tiempo (min)	60	120	1	50	90
Presión (bar)	Atm	Atm	-	Atm	2,5-3,0
pH inicial	10,5-12,5	3,5	2,5	4,0	11,0
Dosis ozono (kg·adt <sup>-1</sup> *)	-	-	4,5	-	-
Dosis ClO <sub>2</sub> (kgCl <sub>2</sub> ·adt <sup>-1</sup> )	-	-	-	Depende blancura	-
Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg·odt <sup>-1</sup> *)	-	-	-	-	Depende blancura
Dosis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	Depende pH	Depende pH	-	-
Dosis NaOH (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	-	Depende pH	Depende pH
Dosis MgSO <sub>4</sub> (%kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	3

**Tabla 12-2. Condiciones de las etapas de blanqueo en el estudio de la secuencia OXAZDP en el laboratorio.**

Condiciones	X	A	Z	D	P
Consistencia (%odp)	10	10	10	10	10
Temperatura (C)	80	90	40	80	90
Tiempo (min)	60	120	8	50	90
Presión (bar)	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm
pH inicial	9,5	3,5	2,5	4,0	11,5
Dosis enzima (kg·adt <sup>-1</sup> )	0,3	-	-	-	-
Dosis ozono (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	3,5	-	-
Dosis ClO <sub>2</sub> (kgCl <sub>2</sub> ·adt <sup>-1</sup> )	-	-	-	18	-
Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	8
Dosis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	Depende pH	Depende pH	-	-
Dosis NaOH (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	-	Depende pH	Depende pH
Dosis MgSO <sub>4</sub> (kg·odt <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	3
Cantidad pasta (g)	280	245	117,5	126	70
Reactor	Mark V	Mark V	Matraz kitasatos 4 L	Bolsas en baño maría	Mark V
Agitación	Automática	Automática	Manual	Manual	Automática

\* En el texto y las tablas: odp, oven-dry pulp (sobre pasta secada en horno); adt, air-dry tone (tonelada de pasta secada al aire) y odt, oven-dry tone (tonelada de pasta secada en horno).

### 12.2.3.1 Preparación de la pasta inicial

En primer lugar se centrifuga la pasta y se recoge el filtrado. Por otra parte, el estudio de aplicación de enzimas en la secuencia de blanqueo se realiza tras haber realizado el lavado de la pasta con agua destilada. De modo que en el estudio se considera como pasta inicial la pasta tras la realización del lavado. Las propiedades de esta pasta, así como las propiedades del filtrado se indican en la Tabla 12-3.

**Tabla 12-3. Propiedades de la pasta y del filtrado.**

Pasta inicial	
Índice kappa	11,6
Blancura (%ISO)	54,2
Viscosidad (mL·g <sup>-1</sup> )	1068
HexA (μmol·g <sup>-1</sup> )	65,7
Filtrado pasta	
DQO (kgO <sub>2</sub> ·t <sup>-1</sup> )	30,8
pH	11,3
Color (kgPtCo·t <sup>-1</sup> )	6,2
Turbidez (kgformazida·t <sup>-1</sup> )	1,3

Se realiza un estudio para determinar la cantidad de filtrado de la pasta que se debe añadir para que la DQO inicial en los tratamientos sea de 16 kgO<sub>2</sub>·t<sup>-1</sup>, o sea 1500 mgO<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup> en el filtrado. A partir de los resultados anteriores se comprueba que la relación entre filtrado y agua debe ser de 1 a 5, Tabla 12-4 y Fig. 12-5.

**Tabla 12-4. Estudio del filtrado inicial en el estudio de la secuencia de blanqueo.**

Muestra	volumen filtrado (mL)	volumen agua (mL)	% filtrado	DQO (mg·L <sup>-1</sup> )
1	4	176	2,2	500
2	10	170	5,6	640
3	7	173	3,9	500
4	15	165	8,3	1000
5	20	160	11,1	1200
6	30	150	16,7	1510
7	40	140	22,2	1700

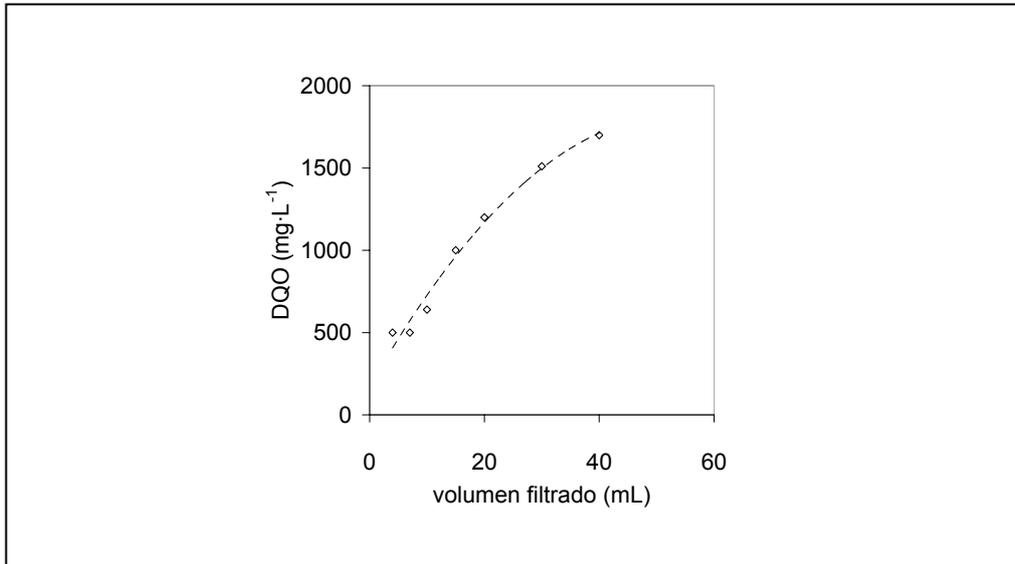


Fig. 12-5. Estudio del filtrado inicial en los tratamientos.

### 12.2.3.2 Etapa X

La etapa de tratamiento enzimático se realiza en el reactor de blanqueo Mark V. En primer lugar se adiciona un volumen de 420 mL de filtrado de la pasta en 1000 mL de agua. Se adiciona la mezcla filtrado y agua a 280 g de pasta lavada y se homogeniza la muestra. Se toma un volumen de 10 mL de la muestra líquida inicial y se filtra para la realización de los análisis de efluente inicial.

Se introduce la muestra en el reactor Mark V y se agita durante 30 s a 13,0 Hz cada 3 min. Cuando se alcanzan los 80 °C de temperatura se adiciona la enzima diluida en el volumen de agua necesario para conseguir una consistencia del 10 %odp. Cuando se ha completado el tiempo de reacción se filtra la pasta y se recoge el filtrado para la realización de los análisis de efluente final. Seguidamente se lava la pasta con abundante agua, la pasta se centrifuga y se desmenuza.

Se estudian tres tratamientos (control, enzE y enzL) 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. Cada tratamiento se realiza por duplicado, de manera que se realizan seis tratamientos. 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.

### **12.2.3.3 Etapa A**

La etapa de tratamiento ácido se realiza en el reactor de blanqueo Mark V. Se acondicionan 245 g de pasta procedente de la secuencia OX a la consistencia de trabajo y se adiciona solución de ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 3,5. Se introduce la muestra en el reactor una vez que este ha alcanzado la temperatura de 40 °C.

### **12.2.3.4 Etapa Z**

La etapa Z en la secuencia industrial de la línea B se lleva a cabo a media consistencia, 10 %. Debido a que el generador de la planta piloto de ozonización a alta consistencia no se encuentra disponible, se realizó la etapa Z a alta consistencia en las instalaciones del Departamento de Ciencias Forestales de la ESALQ (Universidad de São Paulo) en Piracicaba.

Antes proceder a la realización de la etapa Z se acondiciona la pasta procedente de la secuencia OXA al pH de tratamiento de 2,5 con solución de ácido sulfúrico 1 N, la dosis de ácido sulfúrico aplicada es de 2,5 kg·adt<sup>-1</sup>. Antes de comenzar los tratamientos y cada vez que se realizan dos blanqueos con ozono se determina nuevamente la producción de ozono del generador.

Los tratamientos con ozono se realizan por duplicado a cada una de las seis muestras de pasta procedentes de la secuencia OXA, de manera que se realizan doce tratamientos con ozono. Para ello, se introducen 117,5 g de pasta en un matraz kitasatos de 4 L y 1000 mL de solución de yoduro potásico repartida en dos frascos lavadores. Se hace pasar la corriente de gas que contiene ozono durante el tiempo necesario para conseguir una dosis de ozono de 0,35 %odp. Finalizado el tiempo de tratamiento se adicionan 800 mL de agua destilada a la pasta y se recoge el filtrado para la determinación del pH y el posterior análisis de efluentes. Se lava y se centrifuga la pasta y se determinan las propiedades de cada una de las pastas blanqueadas. Se recoge la solución de yoduro potásico de los frascos lavadores y se determina la cantidad de ozono residual.

### **12.2.3.5 Etapa D**

La etapa D se realiza en bolsas de polietileno sumergidas en un baño de agua a 80 °C. Se mezclan los duplicados de las pastas procedentes de la etapa Z en la secuencia OXAZ. Se acondicionan 126 g de pasta a la consistencia de trabajo, 10 %, y se adiciona el volumen necesario de solución de dióxido de cloro para conseguir una

dosis de  $18 \text{ kgCl}_2 \cdot \text{adt}^{-1}$ . Se ajusta el pH 4 del tratamiento con solución de NaOH 1 N, la dosis utilizada se encuentra en torno a  $1,7 \text{ kg} \cdot \text{adt}^{-1}$ . El tiempo de tratamiento es de 50 min. Al finalizar el tratamiento, se enfrían las bolsas con agua fría, se filtra la pasta, se recoge el filtrado y se determina el pH y el dióxido de cloro residual. La pasta se lava con agua destilada y se centrifuga.

#### **12.2.3.6 Etapa P**

La etapa P se realiza en bolsas de polietileno sumergidas en un baño de agua a  $90^\circ\text{C}$ . Se acondicionan 70 g de pasta a la consistencia de trabajo, 10 %odp, y se adiciona el volumen necesario de solución de peróxido de hidrógeno y de sulfato magnésico para conseguir una dosis de  $8 \text{ kg} \cdot \text{adt}^{-1}$  y  $3 \text{ kg} \cdot \text{odt}^{-1}$ , respectivamente. Se ajusta el pH 11,5 del tratamiento con solución de NaOH 1 N. El tiempo de tratamiento es de 90 min. Al finalizar el tratamiento, se enfrían las bolsas con agua fría, se filtra la pasta, se recoge el filtrado y se determina el pH y el peróxido de hidrógeno residual. La pasta se lava con agua destilada y se centrifuga.

### **12.2.4 ESTUDIO DE DOSIFICACIÓN DE REACTIVOS**

#### **12.2.4.1 Estudio de dosificación de dióxido de cloro**

A partir de la pasta obtenida en la secuencia OXAZ se pretende determinar el posible ahorro de dióxido de cloro que proporciona la aplicación de una etapa de tratamiento enzimático en la secuencia de blanqueo respecto al tratamiento control sin adición de enzima. Para ello, a 20 g de las pastas obtenidas tras la secuencia OXAZ se les aplica una etapa D al 10 %odp de consistencia, se ajusta el pH a 4 con solución de NaOH 1 N con diferentes dosis de dióxido de cloro comprendidas entre 12 y  $23 \text{ kg Cl}_2 \cdot \text{adt}^{-1}$ .

#### **12.2.4.2 Estudio dosificación de peróxido de hidrógeno**

A partir de la pasta obtenida en la secuencia OXAZD se pretende determinar la dosificación de peróxido de hidrógeno para obtener una blancura entre 88 y 90 %ISO. Para ello, a 20 g de las pastas obtenidas tras la secuencia OXAZD se les aplica una etapa P al 10 %odp de consistencia, se ajusta el pH a 11 con solución de NaOH 1 N, se adiciona una carga de  $\text{MgSO}_4$  del  $3 \text{ kg} \cdot \text{odt}^{-1}$  y dos cargas diferentes de peróxido de hidrógeno, 8 y  $10 \text{ kg} \cdot \text{adt}^{-1}$ .

### **12.2.5 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LAS PASTAS**

Se determina el índice kappa, blancura, viscosidad y el contenido en ácidos hexenurónicos de la pasta inicial y de los duplicados de las pastas obtenida tras la etapa X y la etapa A. Después de la etapa Z y etapa D se determina índice kappa y la blancura. Después de la etapa P se determina blancura y viscosidad. Se determina el porcentaje de hidratos de carbono de las pastas obtenidas después de la etapa X. también se realizan fotografías de microscopia electrónica de barrido a las pastas obtenidas tras la etapa X en el Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera de la ETSEIAT (UPC) en Terrassa.

Los duplicados de cada tipo de tratamiento (enzE, enzL y control) obtenidos a partir de la secuencia OXAZDP, se mezclan y se procede a la determinación de las siguientes propiedades: el contenido en AOX, la solubilidad de la pasta en sosa al 5 %, la reversión de blancura y las propiedades morfológicas de estas pastas en el equipo Kaajani (modelo Fiber Lab V3.5.3).

### **12.2.6 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PASTAS**

Los duplicados de cada tipo de tratamiento (enzE, enzL y control) de las pastas obtenidas a partir de la secuencia OAXZDP se juntan y se homogeneizan. Se realiza el refinado de las pastas a 1000 rev, 2000 rev y 3000 rev en el molino PFI. Se determinan las propiedades físicas de los papeles obtenidos en los refinados y de la pasta sin refinado, según la norma correspondiente. Se determina la drenabilidad, densidad aparente, volumen específico, resistencia al aire, rugosidad Bendtsen, índice de tracción, elasticidad, índice de TEA, resistencia a la flexión, longitud de rotura, índice de reventamiento, índice de desgarrado, coeficiente de dispersión de luz, opacidad, capilaridad Klemm e índice de retención de agua.

### **12.2.7 PROPIEDADES DE LOS EFLUENTES**

Se determinan las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez de los efluentes obtenidos tras la etapa X, según la norma correspondiente. Se determina el pH después de cada una de las etapas de blanqueo, así como también el TOC (modelo TOC-V CPN de Shimadzu) para la posterior determinación del rendimiento del proceso. Después de la etapa Z, D y P se determina la cantidad de ozono, dióxido de cloro y peróxido residual, respectivamente.

## **12.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA SECUENCIA DE BLANQUEO INDUSTRIAL OXAZDP**

### **12.3.1 ETAPA X**

#### **12.3.1.1 Propiedades de las pastas**

Se muestran en la Tabla 12-5 y la Fig. 12-6 los resultados promedio correspondientes las propiedades de las pastas.

#### Índice kappa

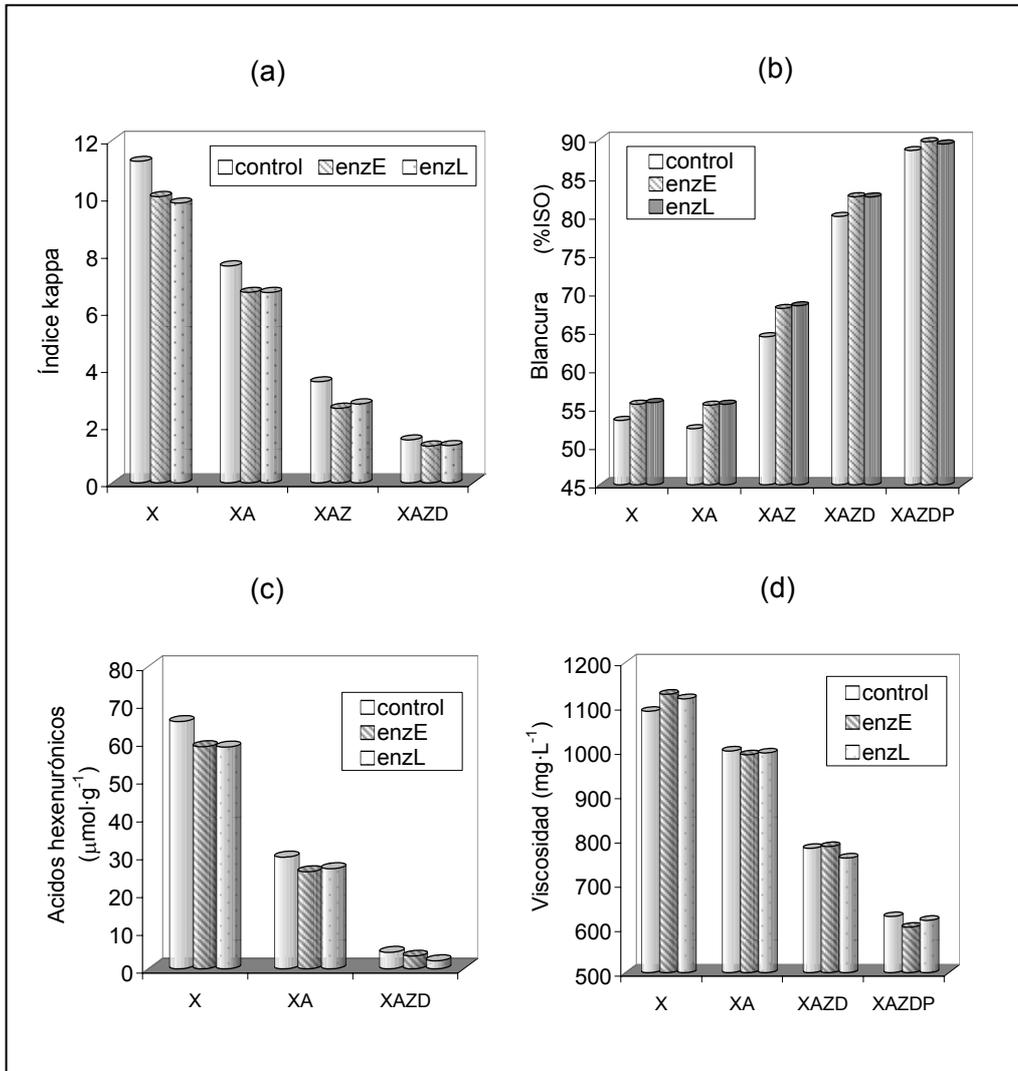
En la Tabla 12-5 se observa que la aplicación de enzimas enzE y enzL ya supone una disminución de más de una unidad de índice kappa de la pasta, con índice kappa en torno a 10, respecto a la pasta control sin enzima, con índice kappa de 11,3. Disminuciones de este mismo orden ya fueron observadas por otros autores (Torres et al. 2000; Roncero et al. 2005; Ninawe and Kuhad 2006; Roncero et al. 2003b), aunque a condiciones de pH y temperatura menores.

**Tabla 12-5. Propiedades de las pastas tras la etapa X en el estudio de la secuencia OX.**

<b>Tratamiento</b>	<b>Índice kappa</b>	<b>Blancura (%ISO)</b>	<b>Viscosidad (mL·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>HexA (μmol·g<sup>-1</sup>)</b>
<b>control</b>	11,3 ± 0,2	53,4 ± 0,2	1090 ± 9	65,4 ± 0,2
<b>enzE</b>	10,0 ± 0,0	55,5 ± 0,2	1128 ± 11	58,7 ± 0,4
<b>enzL</b>	9,8 ± 0,1	55,7 ± 0,2	1118 ± 4	58,6 ± 0,0

#### 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). La pasta control presenta un contenido en ácidos hexenurónicos de 65,4 μmol·g<sup>-1</sup>, mientras que los tratamientos enzE y enzL presentan un contenido de 58,5 μmol·g<sup>-1</sup>, la diferencia entre los tratamientos fue de casi 7 μmol·g<sup>-1</sup> (Tabla 12-5).



**Fig. 12-6. Propiedades de índice kappa (a), blancura (b), contenido en ácidos hexenurónicos (c) y viscosidad (d) de las pastas tras cada etapa de blanqueo en la secuencia OXAZDP.**

El tratamiento enzimático disminuye el contenido en HexA (Valls et al. 2005; Valls et al. 2006; Viikari 2000), lo que permitiría una disminución de reactivos de blanqueo en etapas posteriores. Algunos estudios relacionan la disminución de HexA y el índice kappa, de manera que una disminución de  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  corresponde a una disminución de índice kappa entre 0,9 y 1,0 (Gellersted and Li 1996; 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. Aunque otros autores sugieren que otros materiales como productos de degradación de carbohidratos (Jeffries et al. 1999; Roncero et al. 2003c; Wong et al. 1997a) o hasta compuestos de lignina se eliminan durante el tratamiento enzimático (Roncero et al. 2003a; Roncero et al. 2003c; Wong et al. 1997a; Wong et al. 2001a); lo que explica que el índice kappa disminuya en más de una unidad cuando la disminución del contenido en HexA es de  $7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

#### Blancura

También se observan diferencias significativas en la blancura de la pasta entre el tratamiento control, 53,4 %ISO, y los tratamientos enzE y enzL, 55,5 %ISO. La adición de enzima en la etapa X supone un aumento de blancura de más de dos puntos.

#### Viscosidad

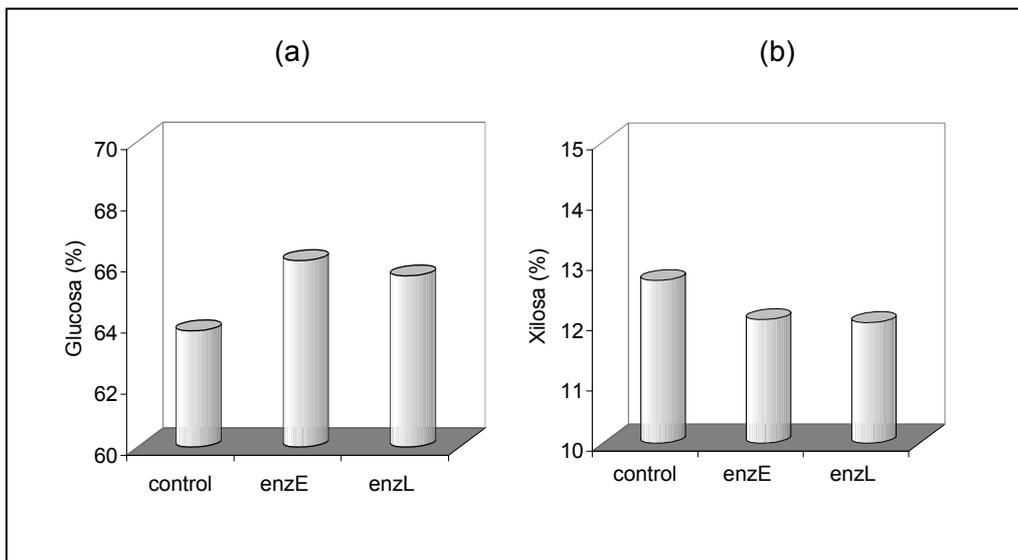
En cuanto a la viscosidad, no se observan diferencias significativas en la viscosidad de la pasta entre los tratamientos control, enzE y enzL. La viscosidad de la pasta inicial es de  $1068 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , la viscosidad de las pastas tras la etapa X se encuentra alrededor de  $1120 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , por lo que la etapa de tratamiento enzimático supone un ligero aumento de  $30 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  la viscosidad (Tabla 12-5). Este aumento de viscosidad se debe a la eliminación de hemicelulosas de bajo peso molecular, aumenta el contenido relativo de celulosa que presenta una mayor viscosidad (Dhillon et al. 2000; Roncero et al. 2003b; Roncero et al. 2005; Torres et al. 2000; Wong et al. 1997b).

#### Porcentaje de hidratos de carbono

En la Tabla 12-6 se presentan el porcentaje de hidratos de carbono de las pastas obtenidas en la etapa X. No se observan diferencias apreciables en el contenido en ácido glucurónico entre los tratamientos con aplicación de enzimas y el control. Por otro lado, se observan diferencias en el porcentaje de glucosa y xilosa entre el control y los tratamientos con enzimas. En los tratamientos con enzimas se produce un aumento del porcentaje de glucosa y una disminución de la xilosa, 1,5 y 0,6 %, respectivamente (Tabla 12-6 y Fig. 12-7); por lo que parte de los xilanos se han eliminado durante la etapa X. Otros autores en trabajos anteriores habían detectado este cambio en la proporción de hidratos de carbono (aumento glucosa y disminución de xilosa) en pasta tratada con xilanasas (Popovici and Tolan 2002; Roncero et al. 2003c; Torres et al. 2000); así como también, se ha detectado la presencia de xilosa en los efluentes del tratamiento con xilanasas (Clarke et al. 1997).

**Tabla 12-6. Contenido en hidratos de carbono de las pastas tras la etapa X en el estudio de la secuencia OX.**

Tratamiento	Ácido glucurónico (%)	Glucosa (%)	Xilosa (%)
control	1,8 ± 0,1	63,8 ± 1,0	12,7 ± 0,1
enzE	1,7 ± 0,1	66,1 ± 0,7	12,1 ± 0,1
enzL	2,0 ± 0,2	65,6 ± 0,2	12,0 ± 0,0



**Fig. 12-7. Contenido en glucosa (a) y xilosa (b) de las pastas después de la etapa X.**

Estos resultados en las propiedades de las pastas, índice kappa y blancura, son similares a los obtenidos en trabajos anteriores (Ninawe and Kuhad 2006; Roncero et al. 2000; Roncero et al. 2005; Torres et al. 2000). La xilanasa no es una enzima oxidativa, de modo que no reacciona con la lignina de la pasta. 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. 1996b; Kulkarni and Rao 1996; Wong et al. 2001b; Zhao et al. 2006). 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. 1996a; Jeffries et al. 1999; Wong et al. 1997a). Estudios anteriores relacionan la eliminación de cromóforos, de compuestos hidrofóbicos y azúcares reducidos, presentes en los efluentes de la etapa X, y la disminución de

índice kappa (Beg et al. 2000; Elegir et al. 1995; Khandeparkar and Bhosle 2007; Ninawe and Kuhad 2006).

### 12.3.1.2 Propiedades de los efluentes

Se muestran en la Tabla 12-7 y la Fig. 12-8 los resultados promedio de las propiedades de los efluentes.

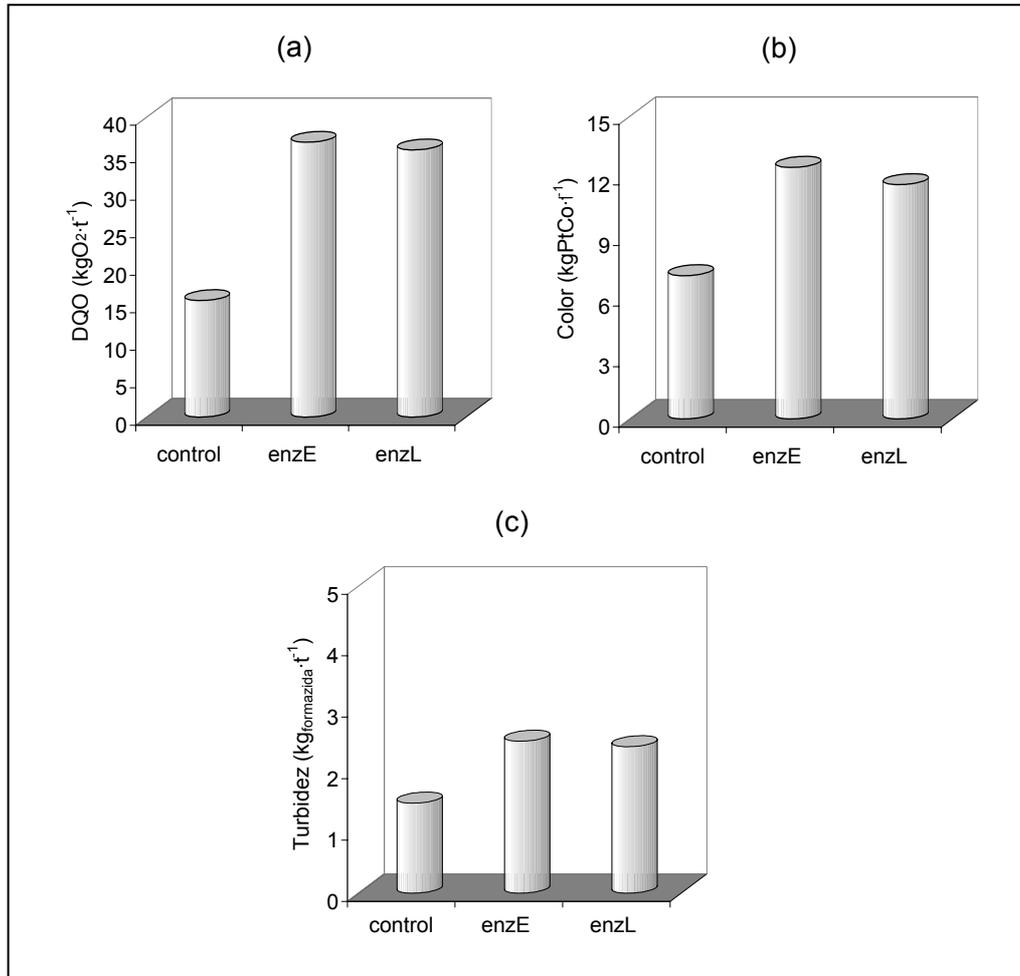
Tabla 12-7. Propiedades de los efluentes tras la etapa X en el estudio de la secuencia OX.

Tratamiento	DQO ( $\text{kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ )	TOC ( $\text{kgC}\cdot\text{t}^{-1}$ )	Color ( $\text{kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$ )	Turbidez ( $\text{kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$ )	DQO/TOC
control	$15,5 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,0$	$7,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	3,2
enzE	$36,7 \pm 0,3$	$10,9 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,1$	3,4
enzL	$35,6 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,1$	3,2

Las dos enzimas presentan una influencia similar en las propiedades de los efluentes. La realización de una etapa X en los tratamientos supone un aumento  $20 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$  respecto a la DQO final del control, de manera que la DQO final en los tratamientos es de  $36 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ . La adición de enzima también supone un aumento del color de los efluentes respecto al tratamiento control sin adición de enzima. Las diferencias de color en los tratamientos son de  $5 \text{ kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$ , de manera se llega a valores de  $12 \text{ kgPtCo}\cdot\text{t}^{-1}$ . Las diferencias de turbidez en el tratamiento control y los tratamientos con enzima enzE y enzL son de un  $1 \text{ kg}_{\text{formazida}}\cdot\text{t}^{-1}$  (Tabla 12-7 y Fig. 12-8).

Este aumento en las propiedades de DQO y TOC los efluentes ya se observó anteriormente en otros estudios de bioblanqueo (Paice et al. 2004; Paice et al. 2006; Popovici et al. 2004; Robles et al. 2006; Siles et al. 1996; Valls et al. 2005; Vidal et al. 1997) y se asocia a la hidrólisis de hemicelulosas que produce un aumento en el contenido de azúcares en los efluentes (Ninawe and Kuhad 2006; Paice et al. 2004). El aumento de color en los efluentes se podría deber a una cierta disolución de lignina durante el tratamiento, relacionada con la disminución de índice kappa de la pasta. No se encuentran diferencias en el grado de oxidación de la materia orgánica (DQO/TOC) entre el control y los tratamientos (Tabla 12-7). 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 (Kim and Paik 2000; Li et al. 2000) y la biodegradabilidad es superior (Robles et al. 2006), en parte por la disminución en etapas posteriores de las dosis de agentes de blanqueo. 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 (Siles et al. 1996) o

por otro lado, por su biodegradabilidad se podría tratar fácilmente en planta de tratamiento de efluentes.



**Fig. 12-8. Propiedades de DQO (a), color (b) y turbidez (c) de los efluentes de la etapa X en el estudio de la secuencia OXAZDP.**

### 12.3.2 ETAPA A

En la Tabla 12-8 se muestran los promedios de las dosis de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necesarias para conseguir un pH inicial de 3,5 en la etapa A. Se observa como las pastas tratadas enzimáticamente consumen una menor cantidad de ácido (0,3 kg·adt<sup>-1</sup>). El pH final es de 3,4 en todos los tratamientos.

**Tabla 12-8. Dosis de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del filtrado de la etapa A en la secuencia OXA.**

Tratamiento	Dosis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg·adt <sup>-1</sup> )
control	3,9 ± 0,0
enzE	3,6 ± 0,0
enzL	3,6 ± 0,0

Se muestra en la Tabla 12-9 y la Fig. 12-6 los resultados promedio de las propiedades de pastas obtenidas después de la etapa A en la secuencia XA.

**Tabla 12-9. Propiedades de las pastas tras la etapa A en la secuencia XA.**

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g <sup>-1</sup> )	HexA (μmol·g <sup>-1</sup> )
control	7,6 ± 0,2	52,3 ± 0,1	1000 ± 0	29,5 ± 0,0
enzE	6,7 ± 0,1	55,4 ± 0,1	992 ± 8	25,7 ± 0,0
enzL	6,7 ± 0,2	55,5 ± 0,0	996 ± 12	26,5 ± 0,0

**Tabla 12-10. Diferencias de propiedades de las pastas entre la etapa X y la secuencia XA.**

Tratamiento	∇ Índice kappa	∇ HexA (μmol·g <sup>-1</sup> )	∇ Blancura (%ISO)	∇ Viscosidad (mL·g <sup>-1</sup> )
control	3,7	35,9	1,1	90
enzE	3,4	33,1	0,1	137
enzL	3,1	32,2	0,2	123

#### Índice kappa

En la Tabla 12-10 se observa que la etapa A supone una disminución de más de tres puntos de índice kappa respecto a la etapa X anterior. La diferencia de índice kappa entre el control y los tratamientos enzE y enzL disminuye ligeramente, una unidad de índice kappa (Tabla 12-9 y Fig. 12-6).

#### Ácidos hexenurónicos

La etapa A en el tratamiento control ha eliminado algo más de HexA respecto a la etapa X en el tratamiento control, 36 μmol·g<sup>-1</sup>, que en enzE y enzL, 32 μmol·g<sup>-1</sup> (Tabla 12-10). La pasta control presenta un contenido en ácidos hexenurónicos de 30 μmol·g<sup>-1</sup>, mientras que los tratamientos enzE y enzL presentan un contenido alrededor de 26 μmol·g<sup>-1</sup>, las diferencias entre control y enzimas se reducen a 4 μmol·g<sup>-1</sup> en esta etapa. 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), las condiciones de pH, tiempo y alta temperatura en la etapa A producen una hidrólisis ácida apropiada para la eliminación de HexA. En este caso, la disminución de índice kappa se debe a una disminución en el contenido en HexA, ya que se cumple la relación entre la disminución de  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  de HexA y disminución de una unidad de índice kappa.

#### Blancura

La etapa A no produce cambios en la blancura de la pasta en los tratamientos enzE y enzL, en cambio se produce una disminución de 1 %ISO en la pasta control, por lo que aumentan las diferencias entre los tratamientos con enzima y el control observadas tras la etapa X (Tabla 12-9, Tabla 12-10 y Fig. 12-6).

#### Viscosidad

Se produce una disminución de la viscosidad tras la realización de la etapa A respecto a la etapa X, de unos  $90 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  en el tratamiento control y de unos  $130 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  en los tratamientos enzE y enzL, por lo que las pastas tras la secuencia XA no presentan diferencias apreciables de viscosidad (Tabla 12-9, Tabla 12-10 y Fig. 12-6).

### **12.3.3 ETAPA Z**

La dosis de ozono aplicada a las muestras, 0,35 %odp, es inferior a la dosis de ozono que se utiliza en la secuencia industrial, 0,45 %odp. Esta disminución en la dosis se debe a que el blanqueo con ozono realizado en el laboratorio es más eficiente que el blanqueo industrial. La producción de ozono en el generador utilizado es inferior a la de la planta industrial, por tanto, el tiempo de reacción es superior. Debido a esto, en la planta piloto se consigue un mejor contacto entre el gas y la pasta, la transferencia de masa entre el ozono y las fibras es mayor por lo que aumenta la eficiencia del tratamiento. En la Tabla 12-11 se muestran los valores máximos y mínimos de la producción de ozono del generador, el tiempo de reacción, la carga de ozono residual y la carga dosificada, durante la realización de los doce tratamientos en la etapa Z. La carga residual de ozono se encuentra entre 0,011 y 0,019 %odp, por lo que la carga que realmente recibe la pasta es de 0,33 %odp.

**Tabla 12-11. Caudal másico de ozono, tiempo de tratamiento, carga residual y carga real de ozono aplicada en la etapa Z.**

Caudal másico O <sub>3</sub> generador (mg·min <sup>-1</sup> )	Tiempo reacción	Carga residual O <sub>3</sub> (%odp)	Carga O <sub>3</sub> (%odp)
50,4 - 55,2	7 min 27 s - 8 min 10 s	0,011 - 0,019	0,331 - 0,344

Los promedios de los resultados de propiedades de las pastas obtenidas tras la aplicación de la etapa Z, se muestran en la Tabla 12-12 y la Fig. 12-6. Se observa como los resultados de índice kappa presentan diferencias poco importantes en un mismo tipo de tratamiento. En cambio, los resultados de blancura presentan variaciones más importantes entre los duplicados, hasta de 2,4 en el tratamiento con enzima enzL.

**Tabla 12-12. Propiedades de las pastas tras la etapa Z en la secuencia de OXAZ.**

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)
control	3,5 ± 0,3	64,3 ± 0,2
enzE	2,6 ± 0,0	68,0 ± 0,7
enzL	2,8 ± 0,2	68,3 ± 2,4

#### Índice kappa y blancura

Si se comparan los resultados de la etapa Z con los resultados de la etapa anterior A (Tabla 12-12 y Tabla 12-9), se observa que la etapa Z supone una disminución de cuatro puntos de índice kappa respecto a la etapa anterior y un aumento de blancura en las pastas entre 12 y 12,8 %ISO respecto a la secuencia XA. En cuanto a las propiedades del tratamiento control y los tratamientos con enzimas, se mantiene la diferencia de un punto de kappa entre el control y los tratamientos enzE y enzL. En cambio las diferencias de blancura entre tratamientos son de 4 %ISO, diferencias superiores a las observadas tras la etapas X y la secuencia XA, de manera que el control presenta una blancura de 64 %ISO, y los tratamientos enzE y enzL de 68 %ISO.

#### Ácidos hexenurónicos

Las pastas después de la secuencia XA presentan diferencias de índice kappa de una unidad, en cambio las diferencias en el contenido en HexA son pequeñas (Tabla 12-9). Debido a que el contenido en HexA de la pasta antes del tratamiento con ozono no es muy diferente entre tratamientos, se podría decir que, el efecto de la etapa Z en el aumento de la blancura de las pastas, se debe principalmente a que el tratamiento con xilanasas abre los poros de la pared celular de las fibras (Beg et al. 2001; Roncero

et al. 2005), y no tanto al distinto contenido en HexA que presenta la pasta antes del tratamiento con ozono. La etapa X afecta a la cristalinidad de la fibra lo que aumenta la accesibilidad de los agentes de blanqueo y disminuye la resistencia difusional de los fragmentos de lignina degradada (Roncero et al. 2000). Debido a esto y a las diferencias en las propiedades de índice kappa, la realización de la etapa oxidativa Z aumenta las diferencias de blancura entre el tratamiento control y los tratamientos con enzimas.

### 12.3.4 ETAPA D

#### 12.3.4.1 Estudio de la dosificación de dióxido de cloro en la etapa D

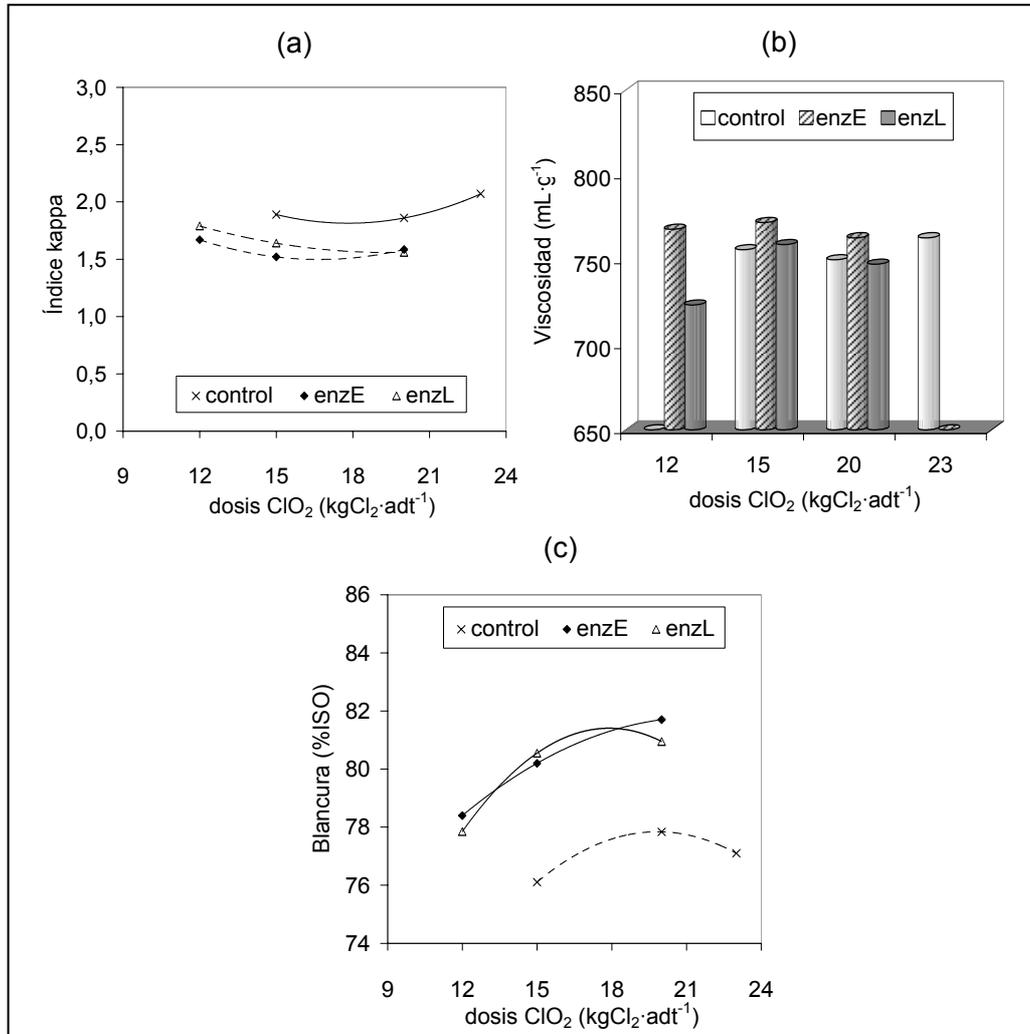
Se realiza un estudio del posible ahorro de reactivo dióxido de cloro que proporciona el tratamiento enzimático en la etapa D en la secuencia de blanqueo OXAZD. Para ello se realiza la etapa D a las pastas OXAZ a diferentes dosis de dióxido de cloro, entre 12 y 23  $\text{kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ . En la Tabla 12-13 y la Fig. 12-9 se muestran las propiedades de la pasta control y del promedio de las propiedades de las pastas tratadas con enzima después de la aplicación de la etapa D.

**Tabla 12-13. Propiedades de las pastas obtenidas tras la etapa D en el estudio de dosificación.**

Tratamiento	Dosis $\text{ClO}_2$ ( $\text{kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ )	Dosis NaOH ( $\text{kg}\cdot\text{adt}^{-1}$ )	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )
<b>enzE 12</b>	12	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,0$	$78,5 \pm 0,1$	$768 \pm 27$
<b>enzL 12</b>		$0,8 \pm 0,0$	$1,8 \pm 0,1$	$77,9 \pm 1,5$	$723 \pm 10$
<b>control 15</b>	15	1,5	1,9	76,1	756
<b>enzE 15</b>		$1,0 \pm 0,0$	$1,5 \pm 0,1$	$80,2 \pm 0,8$	$772 \pm 8$
<b>enzL 15</b>		$0,9 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$80,6 \pm 1,3$	$759 \pm 28$
<b>control 20</b>	20	1,6	1,9	77,8	750
<b>enzE 20</b>		$1,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$81,7 \pm 0,3$	$763 \pm 5$
<b>enzL 20</b>		$1,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$81,0 \pm 1,4$	$747 \pm 28$
<b>control 23</b>	23	2,0	2,1	77,1	763

En la Tabla 12-13 se observa como los resultados de índice kappa presentan diferencias poco importantes en un mismo tipo de tratamiento, control, enzE y enzL. En cambio, los resultados de blancura presentan variaciones más importantes entre los tratamientos realizados por duplicado, principalmente en el tratamiento con enzima enzL. La dosis de NaOH necesaria para ajustar el pH del tratamiento es  $0,6 \text{ kg}\cdot\text{adt}^{-1}$

menor en los tratamientos con enzimas respecto al control para una misma carga de dióxido de cloro. El pH al final del tratamiento oscila entre 3,0 y 3,7.



**Fig. 12-9. Propiedades de índice kappa (a), viscosidad (b) y blancura (c), de las pastas en el estudio de dosificación de dióxido de cloro.**

### Índice kappa y viscosidad

La realización de una etapa D supone una disminución de una unidad de índice kappa respecto a la etapa Z anterior. Un aumento en la dosis de dióxido de cloro produce una ligera disminución del índice kappa, aunque poco significativa (Fig. 12-9 a). La viscosidad disminuye unos 200 mL·g<sup>-1</sup> tras la realización de las etapas Z y D en la

secuencia XAZD respecto a la viscosidad tras la secuencia XA, por lo que se llega a  $780 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . No se observan diferencias de viscosidad entre las diferentes dosis de dióxido de cloro ni tampoco entre los tratamientos control, enzE y enzL (Fig. 12-9 b).

### Blancura

La blancura presenta diferencias en función de la dosificación de dióxido de cloro (Tabla 12-13 y Fig. 12-9 c). Se observa que el aumento de la dosis produce un aumento de blancura. Todos los tratamientos siguen un mismo comportamiento en función de la dosis, cuando las dosis son bajas, un aumento de  $3 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ , supone un aumento de blancura importante, a dosis más altas este aumento es poco significativo. Cuando la dosis aumenta entre  $12$  y  $15 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ , en las experiencias enzE y enzL se produce un aumento de  $3 \%$ ISO, en la experiencia control se produce un aumento de  $2 \%$ ISO entre  $15$  y  $20 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ . En cambio, un aumento por encima de esas dosis produce aumentos de blancura poco significativos en enzE y enzL, e incluso una disminución de blancura en el tratamiento control.

En la Fig. 12-9 (c) se observa también que el control a la dosis de  $20 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$  presenta una blancura de  $78 \%$ ISO, no puede alcanzar los resultados de blancura que se consiguen en los tratamientos con enzima, hasta  $82 \%$ ISO. Para una misma dosis de dióxido de cloro las diferencias de blancura entre el control y los tratamientos enzE y enzL pueden llegar a  $4 \%$ ISO. Los tratamientos con enzima a dosis baja de dióxido de cloro,  $12 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ , ya presentan una blancura de  $78 \%$  ISO, similar a la blancura del tratamiento control a la dosis óptima de  $20 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ . Por lo que la aplicación de enzimas en el proceso puede disminuir la dosis de dióxido de cloro utilizada para conseguir un determinado valor de blancura después de la etapa D en la secuencia XAZDP en  $8 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$  o  $3 \text{ kgClO}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ . Este ahorro de dióxido de cloro es del mismo orden que los observados por otros autores en trabajos recientes (Manji 2006;Robles et al. 2006;Teixeira Duarte et al. 2003;Tolan and Collins 2004).

#### **12.3.4.2 Etapa D en la secuencia OXAZD**

A partir de los resultados del estudio de dosificación de dióxido de cloro se decide utilizar una dosis de cloro en la etapa D de  $18 \text{ kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$  para asegurar que se va a obtener un valor de blancura suficiente elevado en esta etapa para conseguir en la etapa P final una blancura superior a  $88 \%$ ISO. En la Tabla 12-14 se muestra la dosis de NaOH necesaria para conseguir un pH inicial de  $4,0$  y el dióxido de cloro residual al final del proceso. De igual modo que en el estudio de dosificación de dióxido de cloro anterior, la dosis de NaOH necesaria para ajustar el pH del tratamiento es algo inferior

en los tratamientos con enzimas. El pH final del tratamiento se encuentra alrededor de 2,9.

**Tabla 12-14. Dosis de NaOH y dióxido de cloro residual del filtrado de la etapa D (18 kgCl<sub>2</sub>·adt<sup>-1</sup>) en el estudio de la secuencia OXAZD.**

Tratamiento	Dosis NaOH (kg·adt <sup>-1</sup> )	Dióxido residual (kgClO <sub>2</sub> ·adt <sup>-1</sup> )
control	2,3 ± 0,1	1,2 ± 0,2
enzE	2,0 ± 0,0	2,7 ± 0,4
enzL	1,9 ± 0,0	1,9 ± 0,5

En la Tabla 12-15 y la Fig. 12-6 se muestran los resultados promedio de las propiedades de las pastas obtenidas después de la etapa D en la secuencia XAZD.

**Tabla 12-15. Propiedades de las pastas tras la etapa D (18 kgCl<sub>2</sub>·adt<sup>-1</sup>) en el estudio de la secuencia de OXAZD.**

Tratamiento	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g <sup>-1</sup> )	HexA (μmol·g <sup>-1</sup> )
control	1,5 ± 0,0	80,0 ± 0,3	781 ± 1	4,3 ± 0,4
enzE	1,3 ± 0,0	82,5 ± 0,4	785 ± 21	3,3 ± 0,2
enzL	1,3 ± 0,1	82,5 ± 0,0	759 ± 20	2,1 ± 0,5

#### Índice kappa

Tal como se observa en el estudio de dosificación de dióxido de cloro, si se comparan los resultados de índice kappa de esta etapa D con los obtenidos en la etapa Z anterior, se observa que la etapa D disminuye el índice kappa de las pastas en más de 1,5 puntos (Tabla 12-15). Se observa también que el índice kappa es ligeramente inferior en los tratamientos con enzima respecto al tratamiento control, aunque las diferencias son poco significativas (Tabla 12-15 y Fig. 12-6 a).

#### Ácidos hexenurónicos

El contenido en ácido hexenurónicos después de aplicar las etapas Z y D, disminuye respecto a la secuencia XA, con un contenido de 26 a 29 μmol·g<sup>-1</sup>, hasta valores inferiores a 5 μmol·g<sup>-1</sup>. Todavía se pueden observar diferencias de 1 μmol·g<sup>-1</sup> entre los tratamientos control y con enzimas enzE y enzL, aunque menores a las observadas tras las etapas X y A (Tabla 12-15 y Fig. 12-6 c).

### Blancura

Si se comparan los resultados de blancura obtenidos en esta etapa D con los obtenidos en el estudio de dosificación de dióxido de cloro, se observa que el blanqueo es más eficiente cuando se realiza con una mayor cantidad de pasta, ya que en todas las muestras la blancura es superior y el índice kappa inferior a los resultados obtenidos en el estudio de dosificación (Tabla 12-13 y Tabla 12-15).

La etapa D supone un aumento de la blancura de las pastas respecto a la etapa Z de unos 15 %ISO, por lo que se llega a valores de blancura comprendidos entre 80 y 82 %ISO. Las diferencias entre el tratamiento control y el tratamiento con enzimas es de 2,5 %ISO, diferencia inferior a la observada después de aplicar la etapa Z (Fig. 12-6 b).

### Viscosidad

La viscosidad disminuye unos 200 mL·g<sup>-1</sup> tras la realización de las etapas Z y D en la secuencia XAZD respecto a la viscosidad tras la secuencia XA, por lo que se llega a 780 mL·g<sup>-1</sup>. No se observan diferencias de viscosidad ni en función de la dosis de dióxido de cloro ni entre tratamientos control, enzE y enzL (Tabla 12-15 y Fig. 12-6 ).

## **12.3.5 ETAPA P**

### **12.3.5.1 Estudio de la dosificación de peróxido de hidrógeno en la etapa P**

Se realiza un estudio de la dosificación necesaria de peróxido de hidrógeno con el objetivo de conseguir unas pastas al final de la secuencia OXAZDP con una blancura comprendida entre 88 y 90 %ISO, valor de blancura final de la pasta industrial en la unidad de Jacareí de VCP. Para ello se realiza la etapa P a la pasta OXAZD a dos cargas diferentes de peróxido de hidrógeno 8 y 10 kg·adt<sup>-1</sup>. El pH al final del tratamiento es inferior al inicial y se sitúa entre 9,4 y 10,1. En la Tabla 12-16 no se observan diferencias de blancura apreciables entre los tratamientos realizados a ambas cargas de peróxido, la blancura en todos los casos se encuentra por encima de 88 %ISO; en cambio, se observan diferencias de blancura entre el control y los tratamientos enzE y enzL entre 0,5 y 1,8 %ISO.

**Tabla 12-16. Propiedades de las pastas obtenidas tras la etapa P en el estudio de dosificación.**

Código muestra	Dosis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kg·adt <sup>-1</sup> )	Blancura (%ISO)
control-8	8	89,3 ± 0,1
enzE-8		90,4 ± 0,2
enzL-8		89,9 ± 0,4
control-10	10	88,5 ± 0,0
enzE-10		90,3 ± 0,2
enzL-10		90,3 ± 0,5

### 12.3.5.2 Etapa P en la secuencia OXAZDP

A partir de los resultados del estudio anterior de dosificación de peróxido de hidrógeno se decide utilizar una dosis de peróxido de hidrógeno en la etapa P de 8 kg·adt<sup>-1</sup> y aumentar el pH al inicio del tratamiento hasta 11,5, debido a que el pH final en el estudio de dosificación fue algo bajo. En la Tabla 12-17 y la Fig. 12-6 se muestran los resultados promedio de las propiedades de pastas obtenidas después de la etapa P en la secuencia XAZDP. El pH al final de los tratamientos es de 10,9.

**Tabla 12-17. Blancura y viscosidad de las pastas tras la etapa P en el estudio de la secuencia de OXAZDP.**

Tratamiento	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g <sup>-1</sup> )
control	88,6 ± 0,0	627 ± 44
enzE	89,7 ± 0,0	603 ± 5
enzL	89,4 ± 0,2	618 ± 80

#### Blancura

La etapa P supone un aumento de blancura respecto a la etapa D anterior de alrededor de 8 %ISO, por lo que la blancura de las pastas en todos los tratamientos es superior a 88,5 %ISO (Tabla 12-15 y Tabla 12-17). Se observan diferencias de 1 %ISO entre el tratamiento control y los tratamientos con enzima enzE y enzL, que llegan a una blancura en torno a 89,6 %ISO. Al igual que se observó anteriormente en el estudio de la etapa D, también hay diferencias entre los tratamientos cuando estos se realizan con una cantidad de pasta distinta (Tabla 12-15 y Tabla 12-17). En este caso, al contrario que en la etapa D, el blanqueo es más eficiente cuando se realiza con una menor cantidad de pasta, ya que en todas las muestras la blancura es inferior a los resultados obtenidos en el estudio de dosificación de peróxido de hidrógeno.

### Viscosidad

La viscosidad disminuye en la etapa P unos  $160 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  respecto a la etapa D anterior y se sitúa en torno a  $620 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , no se observan diferencias de viscosidad entre los tratamientos control y con enzimas enzE y enzL (Tabla 12-17 y Fig. 12-6).

## **12.3.6 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LAS PASTAS FINALES**

### **12.3.6.1 Contenido en AOX**

El contenido en AOX (halógenos orgánicos adsorbibles) de la pasta control es de  $1,25 \text{ g}\cdot\text{adt}^{-1}$ , en cambio en los tratamientos con enzima enzE y enzL, el contenido en AOX disminuye a la mitad y se encuentra alrededor de  $0,6 \text{ g}\cdot\text{adt}^{-1}$ , el tratamiento con enzimas produce una reducción importante de los AOX de la pasta final. En trabajos recientes se ha observado la disminución en el contenido en OX en la pasta tratada con xilanasas (Robles et al. 2006). Esta reducción en el contenido de AOX puede ser interesante desde un punto de vista ambiental, por su efecto nocivo, y por el requerimiento de un contenido en AOX por debajo de un determinado valor por parte de algunos clientes (Fig. 12-10 a).

### **12.3.6.2 Reversión de blancura**

La pasta de eucalipto blanqueada bajo ciertas condiciones puede mostrar baja estabilidad de blancura. La interacción de factores medioambientales, como la luz UV, temperatura, humedad con carbohidratos o carbohidratos modificados puede causar la reversión (Longue et al. 2005), estas subunidades incluyen ácidos urónicos y hexenurónicos presentes en los xilanos. Por lo que la naturaleza química de la pasta blanqueada, y por tanto la eliminación selectiva de xilanos puede afectar a la reversión (Wong and Mansfield 1999).

Se presentan en la Tabla 12-18 los resultados de los promedios de blancura después del tratamiento de envejecimiento y la reversión de blancura. Se observa que los tratamientos con enzima la blancura siempre es superior a la blancura de los tratamientos control. También la reversión de blancura es superior en los tratamientos control, 1,2 %ISO, comprado con los tratamientos con enzima, 0,7 %ISO, de manera que el tratamiento con enzima mejora ligeramente la reversión de blancura (Fig. 12-10 b). Estos resultados coinciden con estudios anteriores (Torres et al. 2000).

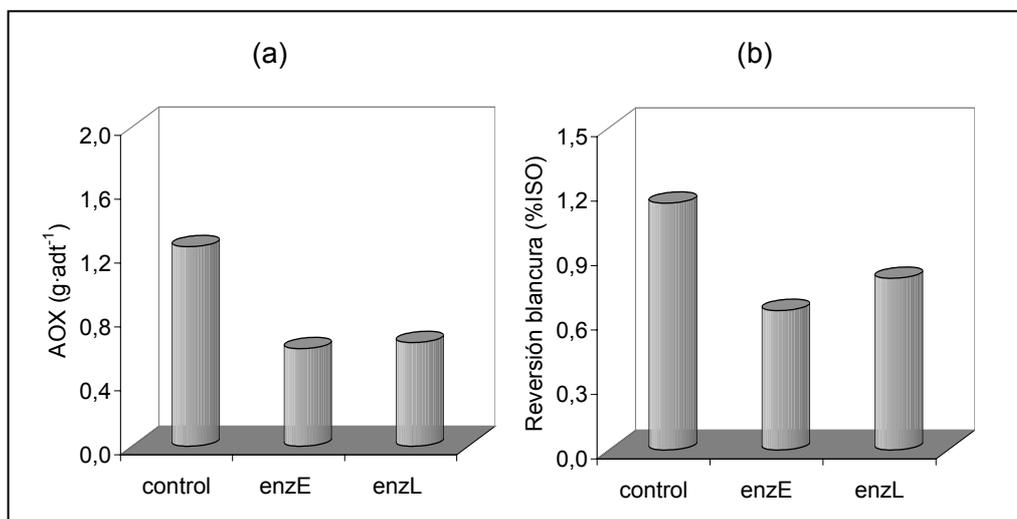


Fig. 12-10. Contenido en AOX (a) y reversión de blancura (b) de las pastas después de las etapas de blanqueo en la secuencia OXAZDP.

Tabla 12-18. Blancura final de las pastas, blancura después del envejecimiento y de la reversión de blancura.

	Blancura OXZDP (%ISO)	Blancura 4h a 105 °C (%ISO)	Reversión blancura (%ISO)
control	88,6 ± 0,1	87,4 ± 0,2	1,2
enzE	89,7 ± 0,0	89,1 ± 0,2	0,7
enzL	89,4 ± 0,5	88,6 ± 0,5	0,8

### 12.3.6.3 Solubilidad en sosa al 5 %

Los resultados de solubilidad en sosa al 5 % de la pastas al final de la secuencia OXAZDP son: la pasta control presenta 7,9; la pasta tratada con enzE tiene 7,7 y la pasta tratada con enzL presenta 7,5. Se observa que los tratamientos con enzima la solubilidad es ligeramente inferior que en el tratamiento control, aunque estas diferencias son poco significativas.

### 12.3.7 PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DE LAS FIBRAS

En la Tabla 12-19 se observa que no existen diferencias importantes en la morfología de las pastas entre los tratamientos con enzima enzE y enzL y el tratamiento control. La única propiedad que presenta una ligera diferencia es la curvatura de fibra, ligeramente superior en los tratamientos con enzima.

**Tabla 12-19. Propiedades morfológicas de las pastas tras la secuencia OXAZDP. En la tabla: Lc (referente al centro de curvatura de la fibra) y Lp (referente a la sombra proyectada de la fibra).**

Propiedad morfológica	control		enzE		enzL	
	Lc	Lp	Lc	Lp	Lc	Lp
Curvatura de fibra (%)	20,9		22,2		22,1	
Largura de Fibra (µm)	16,56		16,40		16,46	
Espesura da Pared (µm)	2,72		2,77		2,71	
Fracción de Pared (%)	32,81		33,76		32,97	
Diámetro de Lúmen (µm)	11,12		-		11,03	
Índice de Flexibilidad (%)	67,19		-		67,03	
Índice de Afieltramiento	49,49		48,78		49,00	
Índice de Runkel	0,49		0,58		0,48	
Masa lineal, Lc, (mg·100m <sup>-1</sup> )	6,67	8,17	6,53	8,09	6,87	8,52
Número de Fibras·g <sup>-1</sup> , Lc, (n° x 106)	21,14	21,14	21,72	21,72	21,03	21,03
Long. Media Ponderado, Lc, (mm)	0,82	0,67	0,80	0,65	0,81	0,65
Finos (n) < 0,1 mm - Lc (%)	1,01	1,03	-	-	1,44	1,48
Finos (l) < 0,1 mm- Lc (%)	0,11	0,14	-	-	0,14	0,18
Finos (n) < 0,2 mm - Lc (%)	4,62	5,13	3,86	4,33	5,01	5,51

### 12.3.8 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PAPELES

Las propiedades físicas de los papeles obtenidos a partir de las pastas de la secuencia OXAZDP se muestran en las tablas Tabla 12-20 y Tabla 12-21. El gramaje de las formetas realizadas oscila entre 61 y 67 g·m<sup>-2</sup>, por lo que son aptas para la realización de los ensayos físicos.

En la Tabla 12-20 y la Fig. 12-11 se observa que para un mismo grado de refino se obtienen una drenabilidad, índice Schopper, y un índice de tracción inferior en los tratamientos con enzimas respecto al tratamiento control. Debido a esto, también se aprecian diferencias en las demás propiedades de las pastas para un mismo grado de refino, Tabla 12-21. Otros autores ya habían notado este efecto de las xilanasas en el refino y lo atribuyen a una disminución en el contenido de hemicelulosas en la pasta (Kim and Paik 2000; Roncero et al. 2003b; Roncero et al. 1996; Siles et al. 1996; Valls et al. 2005; Vicuña et al. 1997; Vidal et al. 1997; Wong et al. 1997b).

Muestras	control			enzE			enzL					
	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000
Refino (rev)	16	23	34	46	15	20	29	39	15	21	30	39
Grado Shopper - Riegler (°SR)	578	665	721	747	572	655	710	735	554	658	714	726
Densidad aparente (kg·m <sup>-3</sup> )	1,73	1,50	1,39	1,34	1,75	1,53	1,41	1,36	1,81	1,52	1,40	1,38
Volumen específico (cm <sup>3</sup> ·g)	0,50	1,30	5,32	18,4	0,44	1,30	3,21	12,72	0,43	1,30	3,97	13,0
Resistencia al aire (s·0,10mL <sup>-1</sup> )	462	246	131	92	504	262	158	104	548	271	147	109
Rugosidad Bendtsen (mL·min <sup>-1</sup> )	26,5	52,4	75,8	84,4	23,1	46,9	66,0	76,6	22,2	49,0	66,6	78,5
Índice de tracción (Nm·g <sup>-1</sup> )	2,39	3,44	4,07	4,7	2,13	3,33	3,98	4,42	2,09	3,30	3,94	4,67
Flexibilidad (%)												

Tabla 12-20. Propiedades físicas de los papeles obtenidos en la secuencia XAZDP (I).

Muestras	control			enzE			enzL					
	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000
Refino (rev)	471	1307	2145	2682	370	1155	1858	2360	350	1176	1878	2538
Índice de TEA (mJ·g <sup>-1</sup> )	4,03	6,00	7,27	7,51	3,66	5,83	7,01	7,25	3,58	6,03	6,99	7,24
Índice de rigidez a la tracción (MNm·kg <sup>-1</sup> )	2,91	5,77	8,35	9,29	2,55	5,16	7,27	8,43	2,45	5,40	7,33	8,64
Longitud de rotura (km)	1,43	3,40	4,75	5,97	1,20	2,77	4,37	5,04	1,08	2,83	4,27	5,43
Índice de reventamiento (kPam <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	4,55	8,00	8,84	9,07	4,04	7,56	8,72	9,19	3,78	7,48	9,26	8,76
Índice de desgarró (mNm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	35,2	36,7	27,6	26,8	35,5	31,3	28,2	27,7	36,6	31,0	28,7	28,4
Coef. dispersión de luz (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	76,4	74,0	72,3	71,1	76,1	73,9	72,0	72,1	77,1	74,1	72,3	72,4
Opacidad (%)	109	69	47	30	110	72	47	31	117	78	44	34
Capilaridad Klemm (mm·10 min <sup>-1</sup> )												

Tabla 12-21. Propiedades físicas de los papeles obtenidos en la secuencia XAZDP (II).

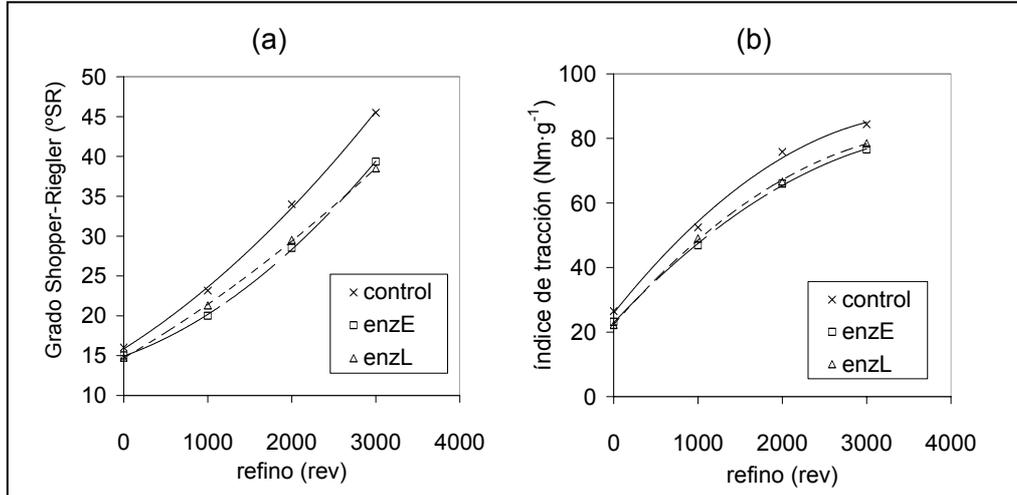


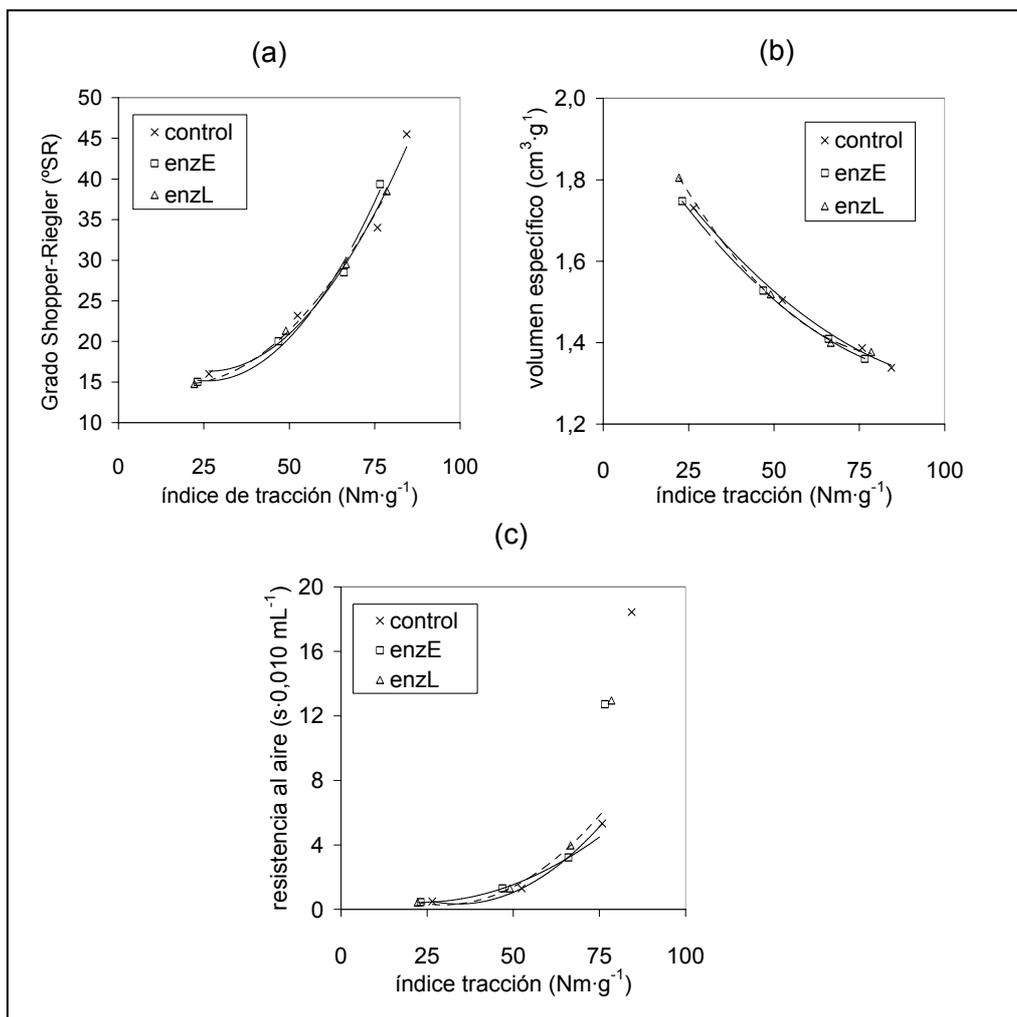
Fig. 12-11. Grado Shopper-Riegler(a) e índice de tracción (b) según grado de refino.

Se han ajustado ecuaciones que relacionan las propiedades físicas de las pastas con el índice de tracción, a partir de estas ecuaciones se ha interpolado el valor de la propiedad que corresponde a un índice de tracción de  $70 \text{ Nm}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabla 12-22).

Tabla 12-22. Propiedades físicas en función del índice de tracción.

Propiedad física	muestra	Ajuste ecuación	R <sup>2</sup>	A $70 \text{ Nm}\cdot\text{g}^{-1}$
Grado Shopper-Riegler (°SR)	control	$y = 8,21 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 4,32 \cdot 10^{-1} \cdot x + 22,0$	0,98	32,9
	enzE	$y = 9,20 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 4,79 \cdot 10^{-1} \cdot x + 21,4$	0,99	33,0
	enzL	$y = 6,35 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 2,23 \cdot 10^{-1} \cdot x + 16,6$	0,99	32,1
Volumen específico ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	control	$y = 5,79 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 1,31 \cdot 10^{-2} \cdot x + 2,04$	0,99	1,41
	enzE	$y = 6,64 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 1,384 \cdot 10^{-2} \cdot x + 2,03$	1,00	1,39
	enzL	$y = 1,09 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 1,87 \cdot 10^{-2} \cdot x + 2,17$	0,99	1,40
Resistencia al aire ( $\text{s} \cdot 0,10 \text{ mL}^{-1}$ )	control	$y = 2,68 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 1,95 \cdot 10^{-1} \cdot x + 3,65$	1,00	3,13
	enzE	$y = 1,49 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 6,79 \cdot 10^{-2} \cdot x + 1,22$	1,00	3,77
	enzL	$y = 2,86 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 1,95 \cdot 10^{-1} \cdot x + 2,64$	1,00	3,00
Índice de desgarro ( $\text{mN}\cdot\text{g}^{-1}$ )	control	$y = -1,65 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 2,59 \cdot 10^{-1} \cdot x - 1,13$	0,99	8,91
	enzE	$y = -1,64 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 2,58 \cdot 10^{-1} \cdot x - 1,02$	0,99	9,02
	enzL	$y = -1,94 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 2,88 \cdot 10^{-1} \cdot x - 1,72$	0,98	8,93
Opacidad (%)	control	$y = 8,82 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 7,88 \cdot 10^{-2} \cdot x + 78,5$	0,99	73,4
	enzE	$y = 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 1,63 \cdot 10^{-1} \cdot x + 79,4$	0,98	72,1
	enzL	$y = 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 2,05 \cdot 10^{-1} \cdot x + 81,1$	0,98	72,6

Cuando se representan las propiedades físicas en función del índice de tracción de las pastas se observa que todas las pastas presentan las mismas características (Tabla 12-22, Fig. 12-13 y Fig. 12-12). El tratamiento enzimático no afecta a las propiedades físicas de las pastas, tal como se ha observado en otros estudios (Manji 2006; Popovici et al. 2004; Roncero et al. 2003b; Vicuña et al. 1997; Vidal et al. 1997; Wong et al. 1997b).



**Fig. 12-12. Grado Shopper-Riegler (a), volumen específico (b) y resistencia al aire (c) de los papeles obtenidos en la secuencia OXAZDP.**

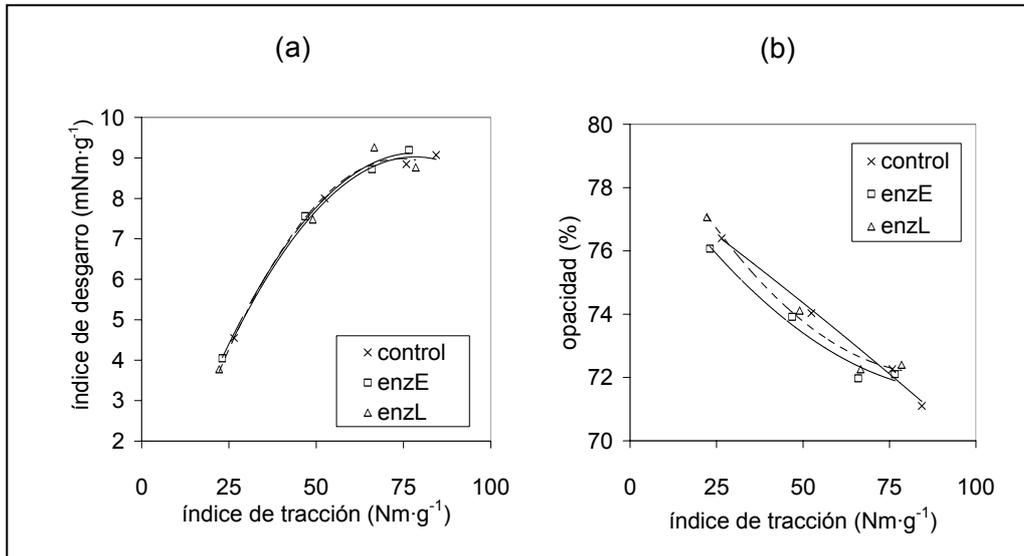


Fig. 12-13. Índice de desgarro (a) y opacidad (b) de los papeles obtenidos en la secuencia OXAZDP.

### 12.3.9 CONTENIDO EN CARBONO ORGÁNICO TOTAL EN LOS EFLUENTES DE LA SECUENCIA OXAZDP

#### 12.3.9.1 Etapa X

En la Tabla 12-23 se observa que los tratamientos de la etapa X al inicio del tratamiento ya presentan valores elevados de TOC. En la experiencia control, que presenta un TOC de  $5,8 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$ , el TOC es debido a la presencia de licor negro con  $\text{DQO}$  de  $16 \text{ kgO}_2\cdot\text{t}^{-1}$ . Por otro lado, en las experiencias enzE y enzL, el TOC inicial de  $7,4$  y  $6,9 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$  respectivamente, se debe a tanto a la presencia de  $\text{DQO}$  como de enzima en el tratamiento. El TOC inicial en la etapa X, correspondiente a la presencia de enzima en los efluentes, se calcula por diferencia entre el TOC de los tratamientos enzE y enzL y el TOC del control, de manera que el TOC asociado a la enzima enzE y enzL es de  $1,5$  y  $1,1 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$  respectivamente.

El TOC de los efluentes obtenidos al finalizar la etapa X se debe a la presencia de licor negro, enzima y al efecto del tratamiento en la pasta. Tal como se ha comentado anteriormente, se calcula el TOC del tratamiento sin  $\text{DQO}$ , por diferencia entre el TOC final de los tratamientos enzE y enzL y el TOC final del control, por lo que se obtiene un TOC sin  $\text{DQO}$  en los tratamientos enzE y enzL en torno a  $6 \text{ kgC}\cdot\text{t}^{-1}$ . De manera similar, se calcula el TOC asociado al efecto del tratamiento enzimático en la pasta por diferencia, entre el TOC final de enzE y enzL y el TOC asociado a enzima calculado

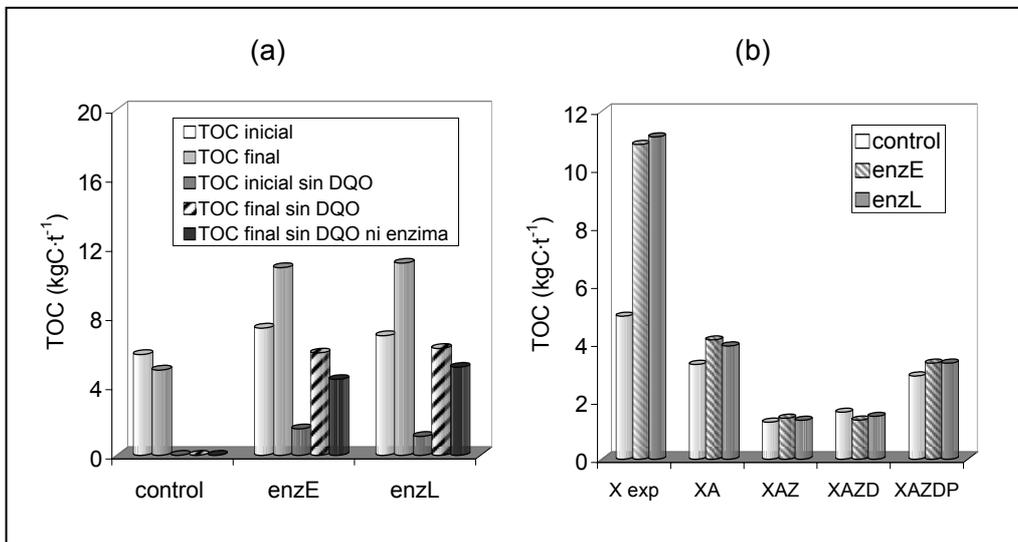
anteriormente. Por lo que el TOC asociado al efecto del tratamiento enzimático de enzE y enzL en la pasta es de 4,4 e 5,5 kgC·t<sup>-1</sup> respectivamente (Fig. 12-14 a).

**Tabla 12-23. Cálculo del TOC asociado al efecto del tratamiento enzimático a la pasta durante la etapa X.**

muestra	TOC (kgC·t <sup>-1</sup> )				
	Inicio etapa X		Final etapa X		
	experimental	enzima sin DQO	experimental	tratamiento sin DQO	Tratamiento sin DQO ni enzima
control	5,8	-	4,9	-	-
enzE	7,4	1,5	10,9	5,9	4,4
enzL	6,9	1,1	11,1	6,2	5,1

**12.3.9.2 Secuencia OXAZDP**

Los resultados promedio correspondientes a las determinaciones de TOC de cada una de las etapas de blanqueo de la secuencia OXAZDP se muestran en la Tabla 12-24 y la Fig. 12-14 (a). En las etapas A, Z, D y P, el TOC de los efluentes es prácticamente el mismo en los tratamientos con enzima que en el tratamiento control.



**Fig. 12-14. TOC asociado a la DQO y a la enzima en la etapa X (a) y TOC después de cada etapa de blanqueo en la secuencia OXAZDP (b). Donde X exp, es el TOC experimental.**

Tabla 12-24. Resultados de TOC en cada una de las etapas de blanqueo.

Tratamientos	TOC (kgC·t <sup>-1</sup> )					
	X	XA	XAZ	XAZD	XAZDP	mezcla
control	4,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,3 ± 0,0	1,6 ± 0,1	2,9 ± 0,2	2,8
enzE	10,9 ± 0,2	4,1 ± 0,6	1,4 ± 0,0	1,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2	4,3
enzL	11,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1	1,3 ± 0,0	1,5 ± 0,1	3,3 ± 0,5	4,2

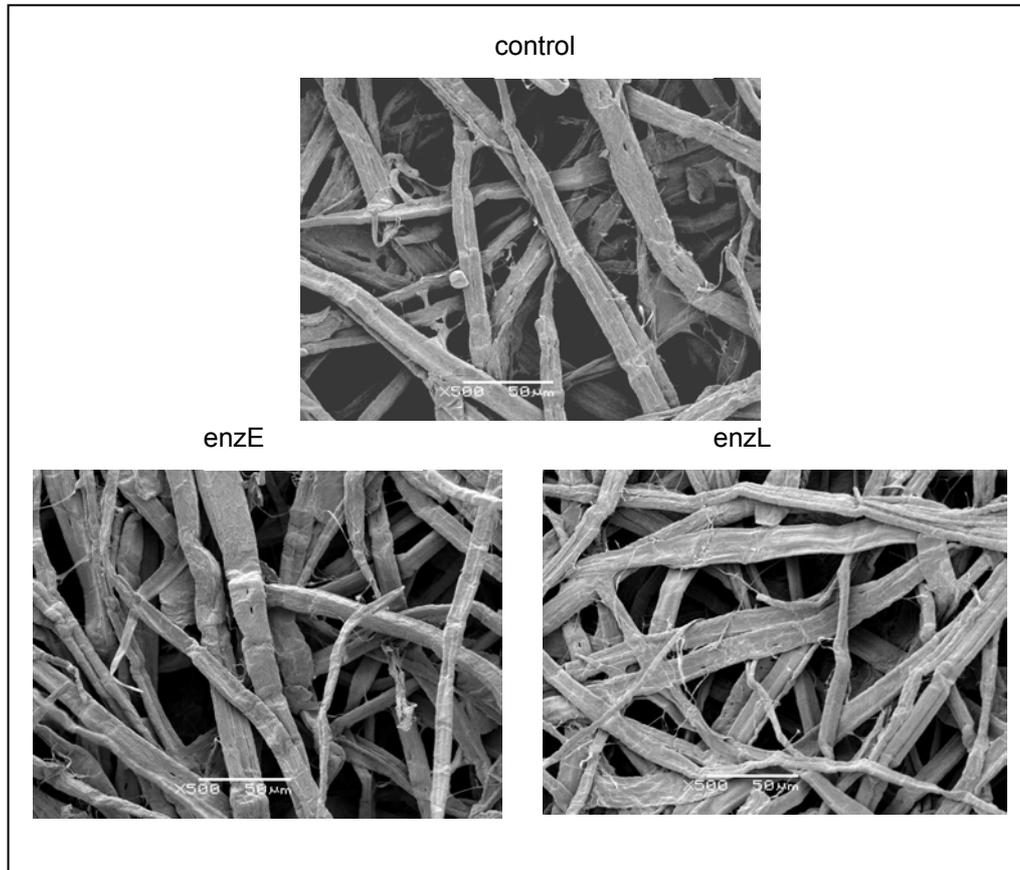
### 12.3.9.3 Relación entre TOC y rendimiento de pasta

En general, la pérdida de rendimiento en una etapa de blanqueo incrementa la carga orgánica en los efluentes (Paice et al. 2004). Debido a esto, algunos autores proponen el cálculo del rendimiento de la pasta en cada etapa de blanqueo, a partir de medidas del TOC de los efluentes (Ala-Kaila et al. 2005; Longue et al. 2005; Rööst and Jönsson 2001). En el tratamiento enzimático con xilanasas, cada xilano solubilizado durante el tratamiento va a disminuir el rendimiento en pasta. Aunque esta pérdida de rendimiento afecta negativamente al proceso, esta pérdida se podría compensar en las siguientes etapas de blanqueo debido a la utilización de menores dosis de reactivos.

En las etapas A, Z, D y P, el TOC de los efluentes es prácticamente el mismo en los tratamientos con enzima y en el tratamiento control, por lo que no hay diferencias de rendimiento en estas etapas de blanqueo entre las pastas tratadas con o sin enzima. El TOC de la etapa X es superior en el tratamiento con enzimas, enzE y enzL, por eso se espera una pérdida de rendimiento en la aplicación de xilanasas. En este estudio, se asume que 4 kgC·t<sup>-1</sup> de TOC representan un pérdida de rendimiento aproximada de 1 % (Ventorim et al. 2004). La pérdida de rendimiento se calcula a partir de esta relación y del TOC asociado al tratamiento enzimático de enzE y enzL, calculado anteriormente (apartado 19.2.9.1). Por lo que el rendimiento disminuye en el tratamiento con enzimas respecto al tratamiento control en algo más del 1 %. En estudios anteriores, la pérdida de rendimiento asociada al tratamiento enzimático con xilanasas es inferior al 1 % (Paice et al. 2004; Paice et al. 2006; Yee and Tolan 1997).

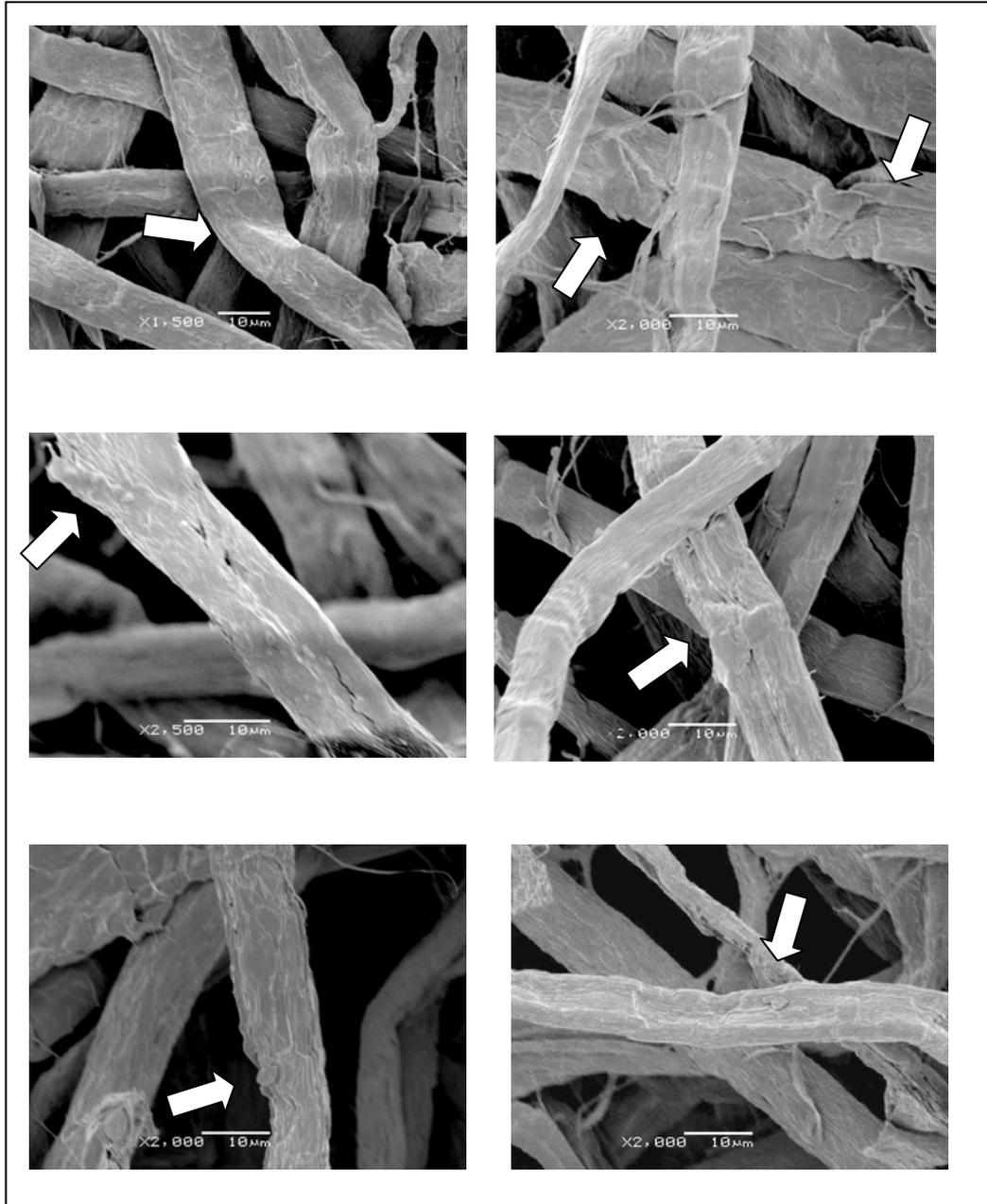
## 12.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En las figuras Fig. 12-15 y Fig. 12-16 se muestran las fotografías de microscopía electrónica de barrido a diversos aumentos de las pastas después del tratamiento con xilanasas.



**Fig. 12-15. Fotografías de microscopía electrónica de barrido de la pasta control y las pastas tratadas con las xilanasas enzE y enzL (x500).**

No se observan diferencias en la fibrilación de la fibra entre las pastas tratadas con enzima y el control (Fig. 12-15). Aunque en las pastas tratadas con enzima se puede observar como en algunos puntos de la superficie se desprenden escamas de fibra que pueden ser aglomeraciones de hemicelulosa y glucosa que hayan reprecipitado en durante la cocción kraft y que el tratamiento enzimático consigue desprender (Fig. 12-16). Este efecto ya se ha observado en otros estudios (Roncero 2001;Roncero et al. 2000), así como otras diferencias en las superficies de las fibras (Beg et al. 2001;Torres et al. 2000).



**Fig. 12-16. Fotografías de microscopía electrónica de barrido de las pastas tratadas con xilanasas. Efectos del tratamiento en las superficies de las fibras.**

## 12.5 CONCLUSIONES

Ambas enzimas, enzE y enzL, presentan un comportamiento similar en cuanto a las propiedades de las pastas. En cada una de las etapas de blanqueo de la secuencia OXAZDP se observan diferencias al aplicar las enzimas en las propiedades de las pastas analizadas, aunque el efecto positivo es más evidente en las primeras etapas de blanqueo. Las diferencias más importantes en índice kappa y en contenido en HexA se observan después de la etapa X, y son de 1,5 y 6  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Por otro lado, las diferencias más importantes en blancura se observan después de la etapa oxidativa Z y son de 3,5 %ISO. En cambio, no se observan diferencias significativas de viscosidad entre control y enzimas en ninguna de las etapas de blanqueo. El porcentaje en hidratos de carbono en las pastas es ligeramente diferente en las pastas tratadas con enzimas respecto al control, el tratamiento con xilanasa aumenta en 2 % el porcentaje de glucosa y disminuye en 0,7 % el de xilosa. En los efluentes de la etapa X, las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez son superiores en las experiencias con enzimas que en la experiencia control.

A partir del estudio de dosificación de dióxido de cloro en las pastas obtenidas con la secuencia OXAZ, se observa que, a una misma dosis de dióxido de cloro de 20  $\text{kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ , el tratamiento enzimático aumenta la blancura en 4 %ISO respecto al control. Los tratamientos con enzimas permiten disminuir la dosis de dióxido de cloro utilizada para llegar a un mismo valor de blancura de 78 %ISO en 8  $\text{kgCl}_2\cdot\text{adt}^{-1}$  o 3  $\text{kgClO}_2\cdot\text{adt}^{-1}$ .

En cuanto a las propiedades finales de las pastas tras la secuencia OXAZDP, la blancura final en todos los tratamientos es superior a 88,5 %ISO. Se observan diferencias de 1 %ISO entre el tratamiento control y los tratamientos con enzima enzE y enzL, que llegan a una blancura en torno a 89,6 %ISO. La viscosidad se sitúa en torno a 620  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$  en todos los tratamientos. La cantidad de AOX en las pastas tratadas con xilanasa disminuye a la mitad respecto el control y se sitúa en 0,6  $\text{g}\cdot\text{adt}^{-1}$ . La reversión de blancura mejora en las pastas tratadas con enzima, 0,5 %ISO inferior al control.

El estudio de las propiedades físicas permite observar que para un mismo grado de refino se obtiene una drenabilidad e un índice de tracción inferior en los tratamientos con enzimas respecto al tratamiento control. En cambio, las pastas no presentan diferencias de propiedades entre los tratamientos para un índice de tracción de 70  $\text{Nm}\cdot\text{g}^{-1}$ , por lo que los tratamientos con xilanasa no afectan a las propiedades físicas de los papeles obtenidos a partir de las pastas.

## 12.6 BIBLIOGRAFÍA

Ala-Kaila, K., Salmela, M. and Alén, R. (2005) Experiences on estimating pulp yield and reaction selectivity in industrial oxygen-alkali delignification processes through dissolved material analysis. *2005 International Pulp Bleaching Conference* pp. 68-73.

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.

Clarke, J.H., Rixon, J.E., Ciruela, A. and Gilbert, H.J. (1997) Family-10 and Family-11 xylanases differ in their capacity to enhance the bleachability of hardwood and softwood paper pulps. *Applied Microbiology Biotechnology* 48, 177-183.

Dhillon, A., Gupta, J.K., Jauhari, B.M. and Khanna, S. (2000) A cellulase-poor, thermostable, alkali-tolerant xylanase produced by *Bacillus circulans* AB 16 grown on rice straw and its application in biobleaching of eucalyptus pulp. *Bioresource Technology* 73, 273-277.

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.

García, O. (2003) Utilización de fibras de lino en la fabricación de papel. Nuevas secuencias de blanqueo y aplicación de sistemas enzimáticos. Terrassa, España: Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Textil e Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña.

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

Garg, A.P., McCarthy, A.J. and Roberts, J.C. (1996a) 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.

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.

Longue, D., Colodette, J.L. and Gomide, J.L. (2005) Uma nova técnica para avaliação da perda de rendimento em plantas de branqueamento modernas. *2o Colóquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto*. pp. 255-256.

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.

Paice, M., Renaud, S., Bourbonnais, R., Labonté, S. and Berry, R. (2004) The effect of xylanase on kraft pulp bleaching yield. *Journal of Pulp and Paper Science* 30, 241-245.

Paice, M., Renaud, S., Bourbonnais, R., Labonté, S. and Berry, R. (2006) Specificity of kraft pulp bleaching with xylanase - A key factor in cost benefit analysis. *2005 TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference, Aug 28-31 2005* pp. 12.

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.

Popovici, C. and Tolan, J. (2002) Novel xylanase treatments to enhance the bleaching of kraft pulp. *2002 TAPPI Fall Technical Conference ans Trade Fair*.

Robles, Y.A.M., Bem, E.C., Turner, O. and Ishii, E. (2006) Avaliação em escala laboratorial da inserção da tecnologia enzimática na sequência de branqueamento ECF. 39º *Pulp and Paper International Congress and Exhibition ABTCP-TAPPI*.

Roncero, B. (2001) Obtención de una secuencia "TCF" con la aplicación de ozono y enzimas, para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes. Terrassa, España: Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Cataluña.

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, B., Torres, A.L., Colom, J. and Vidal, T. (2003b) TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. Part A: paper quality assesment. *Bioresource Technology* 87, 305-314.

Roncero, B., Vidal, T., Torres, A.L. and Colom, J. (1996) Use of xylanase in the totally chlorine-free bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Enzymes for Pulp and Paper Processing* pp. 219-227.

Roncero, M.B., Colom, J. and Vidal, T. (2003c) 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.

Rööst, C. and Jönsson, T. (2001) Total organic carbon, TOC, as a tool to estimate pulp yield in the bleach plant. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 16, 261-265.

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

Teixeira Duarte, M.C., Cristina da Silva, E., Menezes de, B.G., Nunes Ponezi, A., Princi Portugal, E., Roberto Vicente, J. and Davanzo, E. (2003) Xylan-hydrolyzing enzyme system from *Bacillus pumilus* CBMAI 0008 and its effects on *Eucalyptus grandis* kraft pulp for.. *Bioresource Technology* 88, 9-15.

Tolan, J. and Thibault, L. (1997) Decreasing ECF bleaching costs with enzymes in a mill with oxygen delignification. *Pulp & 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.

Ventorim, G., Eiras, M.M. and Colodette, J.L. (2004) Alternativas para aumentar la eficiencia del blanqueo ECF en pulpa kraft de eucalipto. *Celulosa y Papel* 20, 8-15.

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

Vidal, T., Torres, A.L., Colom, F.J. and Siles, F.J. (1997) Xylanase bleaching of Eucalyptus kraft pulp - an economical ECF process. *Appita Journal* 50, 144-148.

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., Teleman, 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. (1997a) 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. (1997b) Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 2: target substrates. *Appita Journal* 50, 509-518.

Wong, K. and Mansfield, S.D. (1999) Enzymatic processing for pulp and paper manufacture - a review. *Appita Journal* 52, 409-418.

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

Wong,K.K.Y., Allison,R.W. and Spehr,S. (2001a) 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 experience running enzymes continuously to enhance bleaching at Weyerhaeuser Prince Albert. *Pulp & 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.