

CAPÍTULO 13: DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

RESUMEN

En este capítulo se realiza una discusión general de los resultados que se obtienen en la presente tesis. En primer lugar se presenta una comparación entre secuencias químicas, que incluyen una etapa de ozono, y secuencias bioquímicas, con una etapa de tratamiento enzimático con el sistema lacasa mediador. Después, se analiza la influencia del sistema lacasa mediador a presión atmosférica en las propiedades de la pasta de lino, en función del tiempo de tratamiento y según la adición de oxígeno al sistema. Seguidamente, se expone la optimización de las secuencias bioquímicas que incorporan un tratamiento sistema lacasa mediador realizado en el reactor a presión. Se comenta la influencia de las variables de proceso y de cada etapa de blanqueo en las propiedades de las pastas, así como también de los efluentes obtenidos. Por último, se analiza la posible aplicación de xilanasas comerciales en una secuencia de blanqueo industrial y la influencia de este tratamiento en las propiedades de la pasta de eucalipto y de los efluentes.

13.1 INTRODUCCIÓN

En esta tesis se pretende determinar cuales son las óptimas condiciones de aplicación del sistema lacasa mediador, así como también determinar como influye cada una de las variables del proceso (dosis de reactivos, tiempo y presión de oxígeno) en las propiedades de las pastas y de los efluentes de proceso. También, se realiza una comparación entre secuencias químicas y bioquímicas, para comprobar la posible sustitución de la etapa con ozono por una etapa enzimática con el sistema lacasa mediador.

Así mismo, se estudia la posible aplicación de xilanasas comerciales en una línea de blanqueo industrial y se analizan las variables que pueden perjudicar la eficiencia del blanqueo. Como también la influencia del tratamiento con xilanasas a las propiedades de la pasta en cada etapa de la secuencia industrial.

En este capítulo se recopilan los resultados y se realiza una discusión general de los mismos.

13.2 COMPARACIÓN OZONO Y SISTEMA LACASA MEDIADOR

El tratamiento con ozono se realiza en un sistema que permite conocer en todo momento la cantidad de ozono consumida por la pasta. Este sistema ha sido especialmente automatizado e instalado en el laboratorio del Grupo de Investigación Papelero y Gráfico en ETSEIAT-UPC, que además ha elaborado un programa software para el control del proceso. Este equipo se modifica y se reinstala de nuevo en una campana extractora de gases. Se ha llevado a cabo un nuevo diseño de la distribución de los equipos, tuberías y válvulas para adaptarlo a la nueva ubicación y minimizar los tiempos de retardo en las medidas de ozono.

Se han realizado secuencias de blanqueo químico (Z, ZE y ZP) en las que se incluye una etapa con ozono a una dosis de 0,6 %odp. Las propiedades de las pastas y los efluentes de blanqueo después de las etapas Z, E y P se muestran en la Tabla 13-1.

Tabla 13-1. Propiedades de las pastas y de los efluentes después de cada secuencia de blanqueo química.

Ref.	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)	L	a	b	DQO (kg·t ⁻¹)	Color (kgPtCo·t ⁻¹)
Z	3,9	54,9	635 ± 12	84,5	1,5	10,1	3	3
ZE	1,8	62,7	605 ± 2	87,9	1,15	8,5	6	
ZP	1,9	75,8	505 ± 7	-	-	-	-	-

En la Tabla 13-1 se observa que la etapa Z produce una mayor deslignificación que la etapa enzimática con el sistema lacasa mediador; ya que el índice kappa mínimo obtenido en el estudio de la etapa L (capítulo 5) es de 7,2 y en la secuencia LE (capítulo 6) es de 3,0. También, la viscosidad en la etapa Z y la secuencia ZE es menor que la viscosidad mínima obtenida en la etapa L (839 mL·g⁻¹) y la secuencia LE (737 mL·g⁻¹); por lo que la etapa Z produjo una mayor degradación de la celulosa que la etapa enzimática.

La secuencia ZP presenta un índice kappa de 1,9 y una blancura de 75,8 %ISO. Estos valores de índice kappa y blancura son similares al índice kappa mínimo y a la blancura máxima (2,3 y 75,6 %ISO, respectivamente) obtenidos en el estudio de la secuencia LP (capítulo 8). La viscosidad en ZP es del mismo orden que la obtenida en LP (482 mL·g⁻¹). Por lo que ambas secuencias química y bioquímica, permiten obtener

propiedades similares en la pasta final. En cambio, la DQO y el color de los efluentes de la etapa Z son muy inferiores a los obtenidos en la etapa L.

13.3 ESTUDIO DEL SISTEMA LACASA MEDIADOR A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Se han realizado bioblanqueos con el sistema lacasa mediador (L) en los que se varía el tipo de adición de oxígeno al sistema y el tiempo de actuación (entre 0,5 y 30 h). Se evalúa la evolución de las propiedades de la pasta (índice kappa, blancura y viscosidad) después de aplicar la etapa L y la secuencia LE y las propiedades de los efluentes (color y DQO) después de la etapa L.

13.3.1 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO EN EL SISTEMA LACASA MEDIADOR

En el biotratamiento se observan dos fases diferenciadas, tanto después de aplicar la etapa L como la secuencia LE, una primera fase de deslignificación rápida (entre 0,5 y 5 h) en la que la viscosidad disminuye lentamente y una segunda fase de deslignificación lenta. En el momento en que disminuye la velocidad de deslignificación se produce una disminución rápida de la viscosidad de la pasta, a partir de las 9 h la viscosidad se mantiene prácticamente constante hasta el final del tratamiento.

13.3.2 INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ENZIMÁTICO EN LA BLANCURA. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE GRUPOS CROMÓFOROS

En cuanto a la blancura de la pasta, se observan diferentes comportamientos después de la etapa L y después de la secuencia LE. Al inicio (0,5 a 2,5 h) la blancura de la pasta después de la etapa L disminuye respecto a la pasta inicial, posteriormente la blancura aumenta rápidamente y se mantiene constante a partir de las 5 h hasta el final del tratamiento. En cambio, la blancura después de la secuencia LE durante todo el tratamiento es superior a la blancura inicial. En este caso, se distinguen dos fases diferenciadas, una primera fase de aumento rápido (entre 0,5 y 5 h) y una segunda fase de aumento lento. La disminución o aumento de la blancura de la pasta tratada enzimáticamente respecto a la pasta inicial depende del tiempo de tratamiento. Esta pérdida de blancura a tiempos cortos de tratamiento se recupera posteriormente en la etapa de extracción alcalina. A partir de los resultados del análisis de cromaticidad de las pastas, el estudio de las coordenadas cromáticas CIE $L^*a^*b^*$ y CIE L^*h^*C y las curvas espectrofotométricas, se puede deducir que la etapa de tratamiento enzimático

no solamente elimina lignina de la pasta sino que también produce una modificación de su estructura que lleva a la formación de grupos cromóforos que aportan color a la pasta. Se observa un rápido aumento de la tonalidad roja de la pasta durante la primera hora de tratamiento, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento disminuye la tonalidad adquirida, por lo que la pasta durante las dos primeras horas presenta una mayor cantidad de grupos cromóforos que la pasta inicial. Estos grupos se eliminan posteriormente en la etapa de extracción alcalina.

13.3.3 RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO Y LA DESLIGNIFICACIÓN

En los tratamientos sin adición de gas y con adición de aire se produce una disminución rápida de la concentración inicial de oxígeno durante los primeros minutos de reacción, que coincide con la fase de deslignificación rápida de la pasta. Posteriormente la concentración de oxígeno aumenta hasta llegar al estado estacionario a partir de las cuatro horas de tratamiento, tiempo a partir del cual ya prácticamente no se produce deslignificación. El hecho de que el incremento de la concentración de oxígeno en el sistema, de 4 a 7 ppm, produzca una disminución en el índice kappa límite y por tanto una disminución de la cantidad de lignina residual en la pasta, sugiere que el valor de índice kappa límite está relacionado con factores físicos de difusión de reactivos en la pasta. La presencia de una mayor cantidad de oxígeno en el tratamiento hace aumentar la capacidad del sistema lacasa mediador de modificar la lignina presente en la pasta en mayor medida que la capacidad de eliminar lignina en esta etapa de tratamiento enzimático.

13.3.4 ¿CÓMO AFECTA A LAS PROPIEDADES DE DQO Y COLOR?

Los valores de DQO y color en los efluentes aumentan en función del tiempo y del aporte de oxígeno al sistema. Existe una relación directa entre el color que presentan los compuestos químicos presentes en los efluentes y los valores de DQO durante las tres primeras horas de tratamiento, en cambio no se encuentra una relación entre el índice kappa y color y DQO, por lo que estas propiedades no se pueden relacionar directamente a la cantidad de lignina eliminada durante el tratamiento.

13.4 OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA LACASA MEDIADOR

13.4.1 TRATAMIENTO CONTROL SIN LA ADICIÓN DE LACASA NI MEDIADOR

En la Tabla 13-2 se describen las propiedades de la pasta inicial y de la experiencia Control después de cada una de las etapas de blanqueo. En la experiencia Control no

se adiciona enzima ni mediador, se realiza a 6,5 h de tiempo de tratamiento y 0,6 MPa de presión de oxígeno, condiciones máximas de tiempo y presión en el plan estadístico. A partir de la experiencia control se pretende determinar el efecto de la temperatura, la presión de oxígeno y el lavado en el tratamiento cuando se realiza sin la presencia de enzima ni mediador.

Se observa que la realización de la etapa control supone una ligera mejora de las propiedades de las pastas respecto a la pasta inicial. También se observa que la realización de la etapa E en la pasta inicial y control supone una disminución del índice kappa de la pasta, un aumento de blancura y una disminución de viscosidad. La realización de la etapa reductora en la secuencia RE, permite recuperar la viscosidad que ha disminuido en la etapa E. Estos efectos en la pasta se deberán tener en cuenta después al estudiar la influencia de las dosis de reactivos en la etapa L.

Tabla 13-2. Propiedades de la pasta inicial y del control después cada etapa de blanqueo.

Ref.	Índice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL·g ⁻¹)
inicial	10,4	37,4	1038
control	8,7		947
inicial E	8,2	41,5	772
control E	6,8	46,0	760
inicial RE	6,9	46,1	910
control RE	6,8	45,7	903
inicial P	-	58,3	463

13.4.2 RELACIÓN ENTRE LAS ETAPAS DE BLANQUEO EN LAS SECUENCIAS LE Y LP

13.4.2.1 Índice kappa en la etapa L y las secuencias LE y LP

Las respuestas de índice kappa medidas después de la etapa L, LE y LP y sus respectivas condiciones del tratamiento con el sistema lacasa mediador se presentan en la Tabla 13-3. Las respuestas de las experiencias realizadas en la etapa L varían de 10,1 a 6,9, en la secuencia LE entre 7,3 a 3,2 y en la secuencia LP entre 5,6 y 2,3. En la Fig. 13-1 se muestran las superficies de respuesta de los modelos que se han hallado para el índice kappa en la etapa L (capítulo 5) y las secuencias LE y LP (capítulos 6 y 8, respectivamente). Las variables se han codificado, de manera que cada factor X_i corresponde a cada una de las variables según: $X_1=(L-10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa (U·g⁻¹); $X_2=(M-1,05)/0,95$, M=dosis de HBT (%odp); $X_3=(t-3,5)/3$, t=tiempo de reacción (h).

Tabla 13-3. Índice kappa después de las secuencias L, LE y LP.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Índice kappa		
					L	LE	LP
1	0,1	0,5	0,2	1	9,5 ± 0,1	7,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1
20	0,1	0,5	0,6	2	8,7 ± 0,1	7,1 ± 0,0	5,3 ± 0,2
1	2	0,5	0,6	3	9,5 ± 0,1	7,2 ± 0,2	5,5 ± 0,1
20	2	0,5	0,2	4	8,6 ± 0,1	6,1 ± 0,2	4,3 ± 0,2
1	0,1	6,5	0,6	5	9,1 ± 0,1	7,3 ± 0,1	5,4 ± 0,1
20	0,1	6,5	0,2	6	8,8 ± 0,2	6,6 ± 0,1	5,3 ± 0,3
1	2	6,5	0,2	7	8,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1
20	2	6,5	0,6	8	7,2 ± 0,2	3,0 ± 0,0	2,4 ± 0,1
10,5	1	3,5	0,4	9	7,7 ± 0,3	4,9 ± 0,1	3,4 ± 0,2
10,5	1	3,5	0,4	10	8,0 ± 0,0	4,6 ± 0,1	3,2 ± 0,0
10,5	1	3,5	0,4	11	8,0 ± 0,0	4,7 ± 0,0	3,7 ± 0,3
20	2	0,5	0,6	12	9,1 ± 0,2	5,7 ± 0,1	4,0 ± 0,3
1	2	6,5	0,6	13	9,1 ± 0,1	5,5 ± 0,0	3,9 ± 0,1
20	0,1	6,5	0,6	14	9,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	5,4 ± 0,2
1	1	3,5	0,4	15	9,7 ± 0,1	6,7 ± 0,1	5,2 ± 0,2
10,5	0,1	3,5	0,4	16	9,5 ± 0,1	6,7 ± 0,0	3,2 ± 0,2
10,5	1	0,5	0,4	17	9,2 ± 0,0	6,7 ± 0,2	5,5 ± 0,1
10,5	1	3,5	0,6	18	8,2 ± 0,0	4,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1
20	0,1	0,5	0,2	A	9,6 ± 0,0	6,9 ± 0,0	5,5 ± 0,1
1	2	0,5	0,2	B	9,9 ± 0,2	6,9 ± 0,0	5,3 ± 0,3
1	0,1	6,5	0,2	C	9,5 ± 0,0	7,1 ± 0,2	5,4 ± 0,1
20	2	6,5	0,2	D	7,2 ± 0,1	3,3 ± 0,3	2,3 ± 0,1
1	0,1	0,5	0,6	E	10,1 ± 0,1	7,0 ± 0,2	5,3 ± 0,3
20	1	3,5	0,4	F	6,7 ± 0,0	4,0 ± 0,0	2,6 ± 0,0
10,5	2	3,5	0,4	G	6,4 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,9 ± 0,3
10,5	1	6,5	0,4	H	6,6 ± 0,0	3,4 ± 0,1	2,9 ± 0,1
10,5	1	3,5	0,2	I	7,4 ± 0,0	4,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1

El índice kappa de la pasta inicial es de 10,4 y el de la pasta control 8,7. Todas las experiencias presentan un índice kappa inferior al de la pasta Inicial. La mayor deslignificación se produce al realizar la etapa P en la secuencia LP. Si se comparan las propiedades de la pasta control (Tabla 13-2) con las propiedades de las pastas obtenidas después de la etapa L, la etapa E y la etapa P (Tabla 13-3), se observa que en aquellos tratamientos en los que ambas dosis de reactivos son bajas, tanto la dosis de lacasa como la de HBT, las propiedades de las pastas son del mismo orden que las obtenidas en la pasta control. De manera que el sistema lacasa mediador no es efectivo cuando la dosis de lacasa es de 1 U·g⁻¹ y la dosis de HBT es de 0,1 %odp.

En la Tabla 13-3 y la Fig. 13-1 se observa como la realización de la etapa L, la etapa E y la etapa P produce una disminución del índice kappa de la pasta respecto a la pasta procedente de la etapa anterior. En general, un aumento en las dosis de reactivos y/o el tiempo produce una disminución de índice kappa, y esta disminución tiene un comportamiento similar en función de las variables de proceso en cada una de las secuencias. Un aumento en la presión de oxígeno del reactor entre 0,2 y 0,6 MPa no influye en el índice kappa. En los capítulos 5, 6 y 7 se describe con más detalle el comportamiento del índice kappa en función de las variables de proceso para cada una de las secuencias.

En cada una de las secuencias se llega a un índice kappa límite, a partir del cual un aumento de las dosis de reactivos no supone una mayor deslignificación. En trabajos anteriores (Balakshin et al. 1999; Balakshin et al. 2000; Balakshin et al. 2001) se ha observado también que se llega a un índice kappa límite cuando las dosis de lacasa y mediador son fijas y se aumenta el tiempo de tratamiento por encima de un determinado valor, por lo que sólo una parte de la lignina presente en la pasta se puede eliminar en una sola etapa de tratamiento enzimático. Los autores sugieren que esto puede ser debido a una pérdida de actividad de la enzima al final del tratamiento (García et al. 2003; García 2003; Ibarra et al. 2006), a la oxidación del HBT a su forma no activa (Li et al. 1998; Potthast et al. 2001), a la acumulación de fragmentos oxidados de la lignina de alta reactividad y a problemas de difusión de los reactivos químicos en las fibras. En este estudio se ha observado que la actividad enzimática disminuye considerablemente, hasta un 70 %, cuando la dosis de mediador es elevada (capítulo 9).

Índice kappa: Etapa E

La realización de una etapa E a la pasta inicial o a la pasta control produce una disminución del índice kappa de dos unidades (Tabla 13-2). De modo que una fracción de la lignina presente en la pasta inicial y control se disuelve en la etapa de extracción alcalina. La etapa enzimática L produce una oxidación de la lignina y una parte de esta lignina se puede solubilizar al pH 4 del tratamiento y durante los posteriores lavados de la pasta.

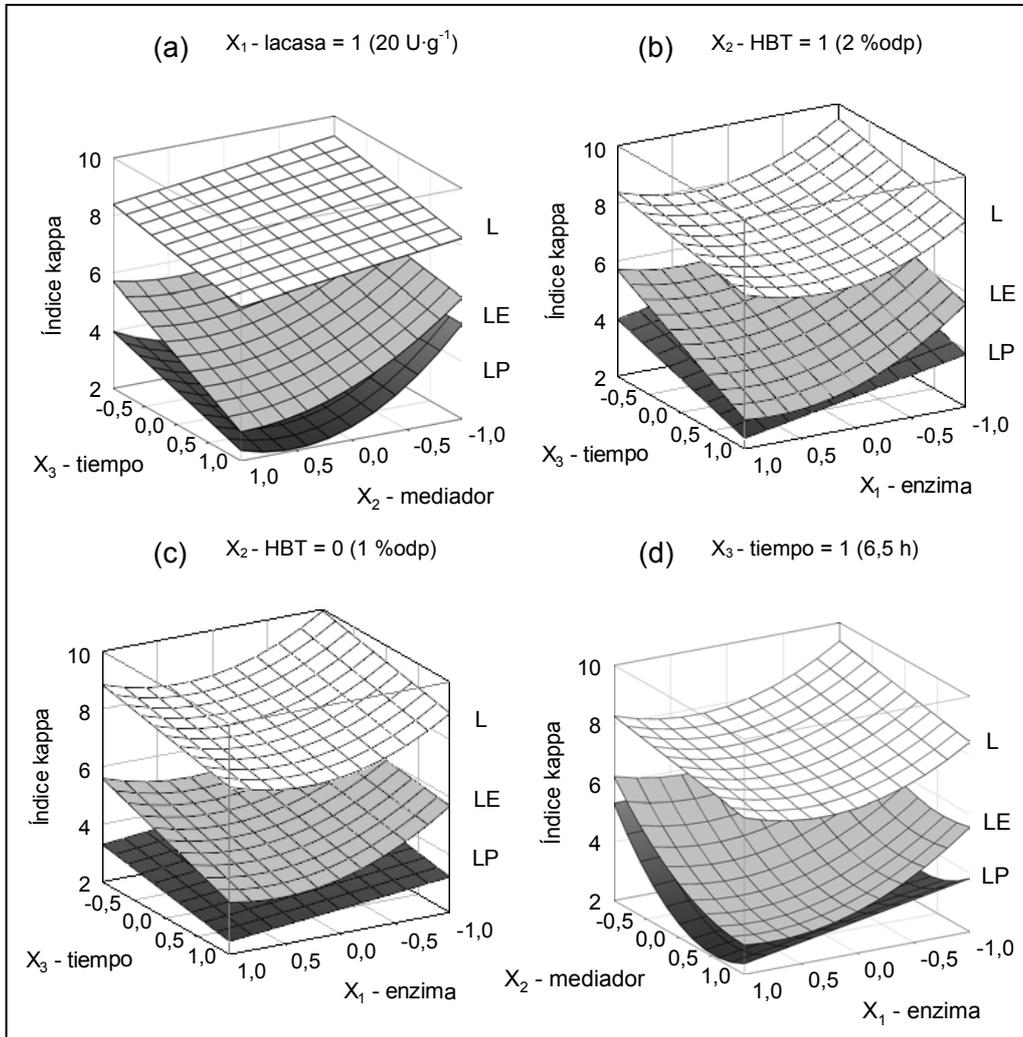


Fig. 13-1. Índice kappa en función de los factores del plan estadístico en la etapa L y las secuencias LE y LP cuando la dosis de lacasa (a), dosis de mediador (b) y tiempo (d) están en el nivel más alto y a la dosis de mediador en el nivel medio (c).

La diferencia de índice kappa de la pasta tratada después de la secuencia LE respecto al índice kappa obtenido tras la etapa L es superior durante todo el tratamiento a 2. Por lo que se puede deducir que durante la etapa L se producen modificaciones en la estructura de la lignina que provocan que ésta no sea soluble a pH 4 durante el tratamiento L, ni a pH neutro durante los lavados posteriores de la pasta y sin embargo esta lignina modificada se solubiliza en la etapa de extracción alcalina. El sistema lacasa mediador produce la formación de grupos carbonilo y carboxilo (Ibarra et al. 2005) en la estructura de la lignina, estos últimos hacen que la lignina sea más hidrofílica y que se pueda disolver en una etapa alcalina posterior (Chakar and

Ragauskas 2000;Poppius-Levlin et al. 1999), por lo que es necesario aplicar dicha etapa alcalina posterior para extraer la lignina que ha modificado el sistema enzimático (Call and Mücke 1997).

Índice kappa: Etapa P

La etapa P tiene un doble efecto sobre la pasta de disolución de lignina debido al pH alcalino del proceso, debido a la ionización de los grupos ácidos formados en la lignina durante las etapas previas (Dence and Reeve 1996) y por el proceso de oxidación del agente oxidante peróxido de hidrógeno. Estos dos efectos se pueden estudiar por separado al comparar la secuencia LE y la LP, ya que la etapa E, se realiza en las mismas condiciones que la etapa P pero sin la adición de peróxido de hidrógeno. Aunque la etapa P presenta un índice kappa de un punto inferior al que presenta la secuencia LE, por lo que el agente peróxido de hidrógeno oxidativo también produce una cierta disolución de lignina, se observa en la Tabla 13-3 y Fig. 13-1 como la disminución más importante del índice kappa respecto a la etapa L anterior se debe a la etapa E, o sea al pH alcalino del tratamiento.

13.4.2.2 Porcentaje de deslignificación en la etapa L y las secuencias LE y LP

Se ha calculado el porcentaje de deslignificación para la etapa L y las secuencias LE y LP a partir de la pasta inicial según la ecuación Ec. 13-1. Así como también el porcentaje que corresponde a la realización de la etapa E y P en la secuencia LE y LP correspondiente (Ec. 13-2 y Ec. 13-3) y el que aporta la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P (Ec. 13-4).

$$\% \text{ deslignificación} = \frac{\text{Índice kappa pasta inicial} - \text{Índice kappa final}}{\text{Índice kappa pasta inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 13-1}$$

$$\% \text{ deslignificación}_{\text{etapa E}} = \% \text{ deslignificación}_{\text{LE}} - \% \text{ deslignificación}_{\text{L}} \quad \text{Ec. 13-2}$$

$$\% \text{ deslignificación}_{\text{etapa P}} = \% \text{ deslignificación}_{\text{LP}} - \% \text{ deslignificación}_{\text{L}} \quad \text{Ec. 13-3}$$

$$\% \text{ deslignificación}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \% \text{ deslignificación}_{\text{LP}} - \% \text{ deslignificación}_{\text{LE}} \quad \text{Ec. 13-4}$$

En la Tabla 13-4 y la Fig. 13-2 se observa que el porcentaje de deslignificación de la etapa L (Ec. 13-1) varía en función del tratamiento, lo que es de esperar ya que las condiciones de aplicación de L son distintas en cada experiencia, así como también el

porcentaje de deslignificación respecto a la pasta inicial después de la secuencia LE y LP.

Tabla 13-4. Porcentaje de deslignificación de cada etapa respecto a la pasta inicial y diferencias entre etapas.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Porcentaje de deslignificación (%)					
					Respecto a inicial			Entre etapas		
					L	LE	LP	Etapa E	Etapa P	H ₂ O ₂
1	0,1	0,5	0,2	1	8	33	46	24	38	14
20	0,1	0,5	0,6	2	17	32	49	15	32	17
1	2	0,5	0,6	3	9	30	47	22	38	17
20	2	0,5	0,2	4	17	42	59	25	42	17
1	0,1	6,5	0,6	5	13	30	48	18	35	18
20	0,1	6,5	0,2	6	15	37	49	22	34	12
1	2	6,5	0,2	7	18	44	62	26	44	18
20	2	6,5	0,6	8	31	72	77	41	46	5
10,5	1,05	3,5	0,4	9	26	53	67	27	42	14
10,5	1,05	3,5	0,4	10	23	56	69	33	46	13
10,5	1,05	3,5	0,4	11	23	55	64	32	41	10
20	2	0,5	0,6	12	13	45	62	32	49	16
1	2	6,5	0,6	13	12	47	63	35	50	15
20	0,1	6,5	0,6	14	14	42	48	28	34	6
1	1,05	3,5	0,4	15	6	35	-	29	-	-
10,5	0,1	3,5	0,4	16	8	36	50	27	42	14
10,5	1,05	0,5	0,4	17	11	36	-	25	-	-
10,5	1,05	3,5	0,6	18	21	58	69	38	48	11
20	0,1	0,5	0,2	A	7	34	47	27	40	13
1	2	0,5	0,2	B	5	33	49	28	44	16
1	0,1	6,5	0,2	C	6	32	48	25	42	17
20	2	6,5	0,2	D	31	68	78	38	47	10
1	0,1	0,5	0,6	E	2	33	50	30	48	17
20	1,05	3,5	0,4	F	35	62	75	26	40	13
10,5	2	3,5	0,4	G	38	63	67	25	29	4
10,5	1,05	6,5	0,4	H	36	67	72	31	35	5
10,5	1,05	3,5	0,2	I	29	58	74	29	45	16

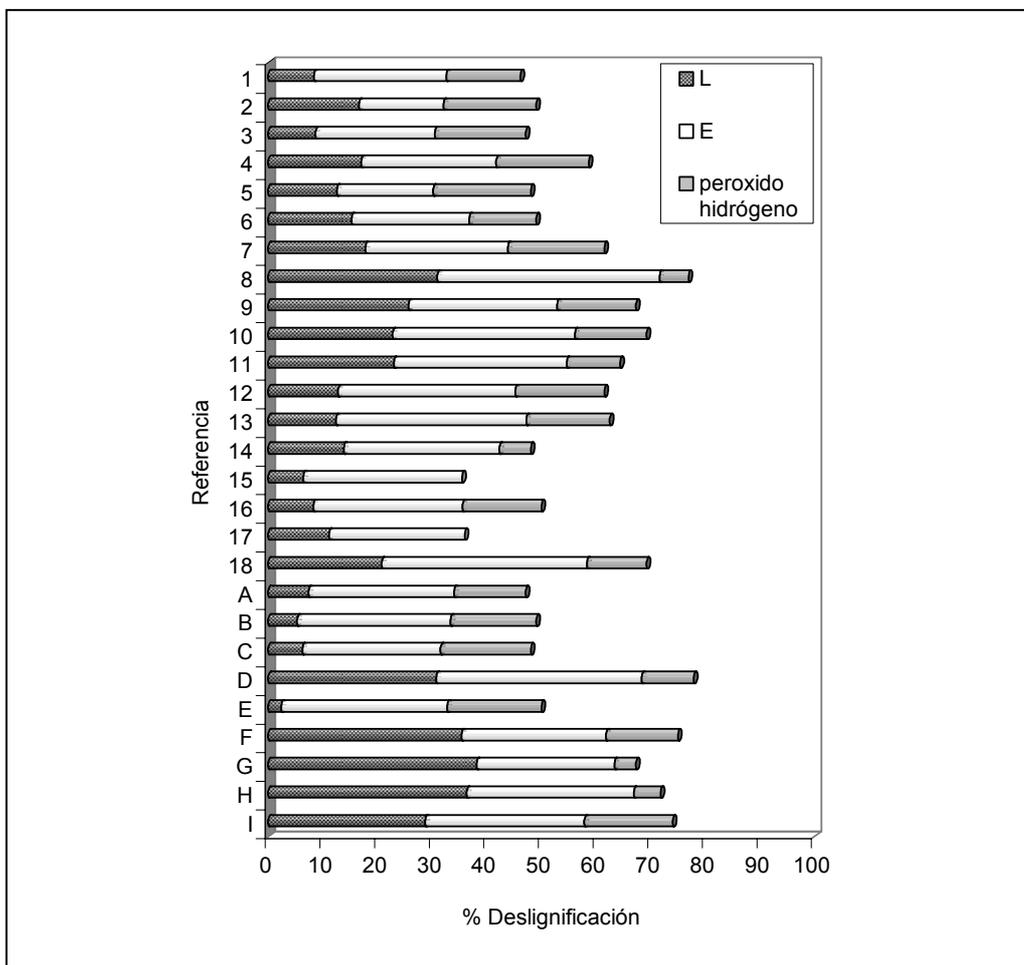


Fig. 13-2. Porcentaje de deslignificación de cada experiencia después de aplicar la etapa L (Ec. 13-1), la etapa E (Ec. 13-2) y la que corresponde a la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P (Ec. 13-4).

Se observa un porcentaje de deslignificación elevado cuando los factores de dosis y tiempo se encuentran a nivel alto, y es bajo cuando estos factores se encuentran a nivel bajo, tanto en la etapa L como en las secuencias LE y LP. El porcentaje de deslignificación que se consigue al realizar la etapa E tanto a la pasta inicial como a la pasta control es alrededor de 20 %. Cuando la etapa E se realiza en los tratamientos L, calculado a partir de la diferencia de los porcentajes de deslignificación de la pasta después de la etapa L y la secuencia LE (Ec. 13-2), el porcentaje es del mismo orden o superior, entre 15 y 41 %, aún siendo constantes en todos ellos las condiciones de aplicación de la etapa E. También el porcentaje de deslignificación que corresponde a la realización de la etapa P, calculado como la diferencia entre el porcentaje de la etapa L y el de la secuencia LP (Ec. 13-3), varía en función del tratamiento, entre 29 y

50 %, aún siendo constantes en todos los tratamientos las condiciones de aplicación de la etapa P (Tabla 13-4). A partir de estos resultados se deduce que las condiciones en las que se realiza la etapa L influyen en la efectividad de la etapa E y de la P.

En la Tabla 13-4 y la Fig. 13-2 se observa que el porcentaje de deslignificación que corresponde a la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P, calculado como la diferencia de deslignificación entre la secuencia LE y LP (Ec. 13-4), es entre un 4 y 18 %; por lo que la deslignificación en la etapa P se debe en gran parte al hecho de que la etapa P se realiza en medio alcalino, producida por la disolución de la lignina de la pasta proveniente de la etapa L.

13.4.2.3 Blancura en la etapa L y las secuencias LE y LP

Las respuestas de las experiencias realizadas en la etapa L varían de 35,1 y 41,2 %ISO, en la secuencia LE entre 44,0 a 56,7 %ISO y en la secuencia LP varían entre 56,5 y 75,6 %ISO. Las diferencias de blancura antes y después de la realización de la etapa E y P se calculan mediante las ecuaciones Ec. 13-5 y Ec. 13-6, respectivamente. El aumento de blancura que supone la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P se calcula según la ecuación Ec. 13-7.

$$\text{Blancura}_{\text{etapa E}} = \text{Blancura}_{\text{LE}} - \text{Blancura}_{\text{L}} \quad \text{Ec. 13-5}$$

$$\text{Blancura}_{\text{etapa P}} = \text{Blancura}_{\text{LP}} - \text{Blancura}_{\text{L}} \quad \text{Ec. 13-6}$$

$$\text{Blancura}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{Blancura}_{\text{LP}} - \text{Blancura}_{\text{LE}} \quad \text{Ec. 13-7}$$

Al igual que se ha comentado respecto al índice kappa, un aumento en la presión de oxígeno del reactor entre 0,2 y 0,6 MPa no influye en la blancura. En los capítulos 5, 6 y 7 se describe con más detalle el comportamiento de la blancura en función de las variables de proceso para cada una de las secuencias. Si se comparan las propiedades de la pasta control (Tabla 13-2) con las propiedades de las pastas obtenidas después de la secuencia LE (Tabla 13-5), se observa que en aquellos tratamientos en los que ambas dosis de reactivos son bajas, tanto la dosis de lacasa como la de HBT, las propiedades de las pastas son del mismo orden que las obtenidas en la pasta control. De manera que el sistema lacasa mediador no es efectivo cuando la dosis de lacasa es de 1 U·g⁻¹ y la dosis de HBT es de 0,1 %odp.

Tabla 13-5. Blancura en % ISO después la etapa L y las secuencias LE y LP. Aumento de blancura al aplicar la etapa E y P, aumento de blancura asociada a la adición de peróxido en la etapa P.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Blancura (%ISO)					
					L	LE	LP	Etapa E	Etapa P	H ₂ O ₂
1	0,1	0,5	0,2	1	38,6	45,3	60,7	4	22	18
20	0,1	0,5	0,6	2	38,7	44,5	57,8	5	19	14
1	2	0,5	0,6	3	38,2	44,5	59,8	5	22	17
20	2	0,5	0,2	4	36,3	45,8	64,0	8	28	20
1	0,1	6,5	0,6	5	39,1	46,1	59,3	6	20	14
20	0,1	6,5	0,2	6	37,7	44,7	61,6	6	24	18
1	2	6,5	0,2	7	36,9	46,6	66,6	8	30	22
20	2	6,5	0,6	8	38,7	55,8	75,2	16	36	20
10,5	1	3,5	0,4	9	36,1	49,2	68,3	12	32	20
10,5	1	3,5	0,4	10	36,5	48,4	69,6	11	33	22
10,5	1	3,5	0,4	11	35,3	49,2	67,0	13	32	19
20	2	0,5	0,6	12	36,8	47,8	66,2	10	29	19
1	2	6,5	0,6	13	36,1	48,5	66,2	12	30	18
20	0,1	6,5	0,6	14	35,6	46,2	59,6	11	24	13
1	1	3,5	0,4	15	37,3	44,8		8	-36	-
10,5	0,1	3,5	0,4	16	36,2	43,8	59,1	8	23	15
10,5	1	0,5	0,4	17	35,1	42,9		8	-35	-
10,5	1	3,5	0,6	18	38,4	47,9	69,5	12	31	19
20	0,1	0,5	0,2	A	37,3	44,9	57,7	6	19	13
1	2	0,5	0,2	B	38,6	45,2	58,8	6	19	13
1	0,1	6,5	0,2	C	39,9	45,0	56,5	6	19	13
20	2	6,5	0,2	D	38,7	55,5	75,6	17	37	20
1	0,1	0,5	0,6	E	39,5	45,2	60,2	5	21	15
20	1	3,5	0,4	F	38,8	53,7	73,1	14	34	20
10,5	2	3,5	0,4	G	40,3	54,4	68,5	13	28	15
10,5	1	6,5	0,4	H	41,2	56,5	71,1	16	30	13
10,5	1	3,5	0,2	I	39,3	53,0	70,7	14	31	18

En la Fig. 13-3 se observa que la blancura en L aumenta y disminuye respecto a la blancura de la pasta inicial. Este comportamiento se asocia a la formación de grupos cromóforos en la pasta, tal como se ha comentado en el capítulo 5. La blancura después de la secuencia LE y LP varía en función de las variables del tratamiento, de manera, que en general se observa una blancura elevada cuando los factores de dosis y tiempo se encuentran a nivel alto, y es baja cuando estos factores se encuentran a nivel bajo (Tabla 13-5). La propiedad de blancura tiene un

comportamiento distinto cuando se mide después de la etapa L y cuando ésta se determina después de las secuencias LE y LP. La realización de la etapa E a las pastas tratadas enzimáticamente supone un aumento de blancura entre 4 y 17 %ISO (Tabla 13-5 y Fig. 13-3), por otro lado, la realización de la etapa P supone un aumento entre 19 y 37 %ISO. Tal como se ha comentado en el estudio del índice kappa, la etapa P tiene un doble efecto sobre la pasta de disolución de lignina debido al pH alcalino del proceso y por el proceso de oxidación del agente oxidante peróxido de hidrógeno. El aumento de blancura en la etapa P se debe principalmente a la adición del peróxido de hidrógeno, y es entre 13 y 22 %ISO (Tabla 13-5 y Fig. 13-3).

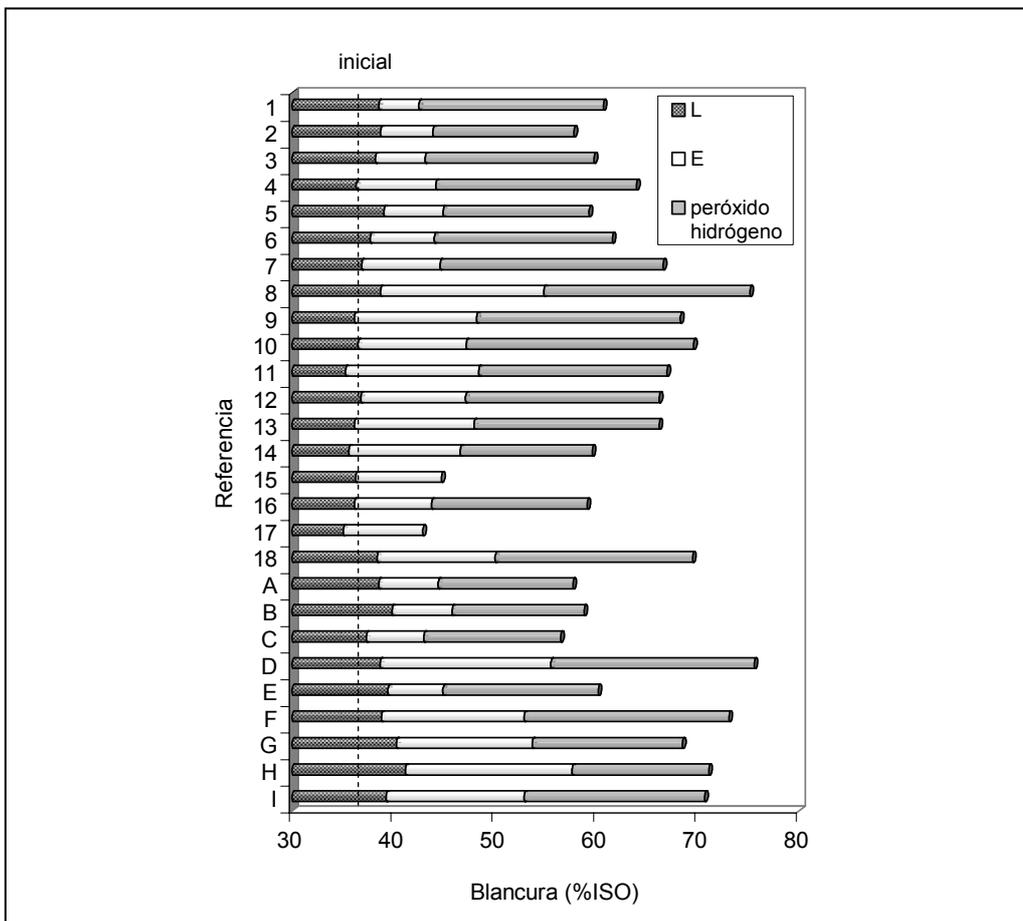


Fig. 13-3. Blancura obtenida de cada experiencia después de aplicar la etapa L, la etapa E y la que corresponde a la adición del peróxido de hidrógeno en la etapa P, blancura de la pasta inicial (línea discontinua).

En la Fig. 13-4 se muestran las superficies de respuesta de blancura para cada una de las secuencias LE y LP cuando la variable dosis de lacasa (a), dosis de mediador (b) y

tiempo (c) se encuentran en el nivel más alto. Las variables se han codificado, de manera que cada factor X corresponde a cada una de las variables según: $X_1=(L-10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa ($U \cdot g^{-1}$); $X_2=(M-1,05)/0,95$, M=dosis de HBT (%odp); $X_3=(t-3,5)/3$, t=tiempo de reacción (h).

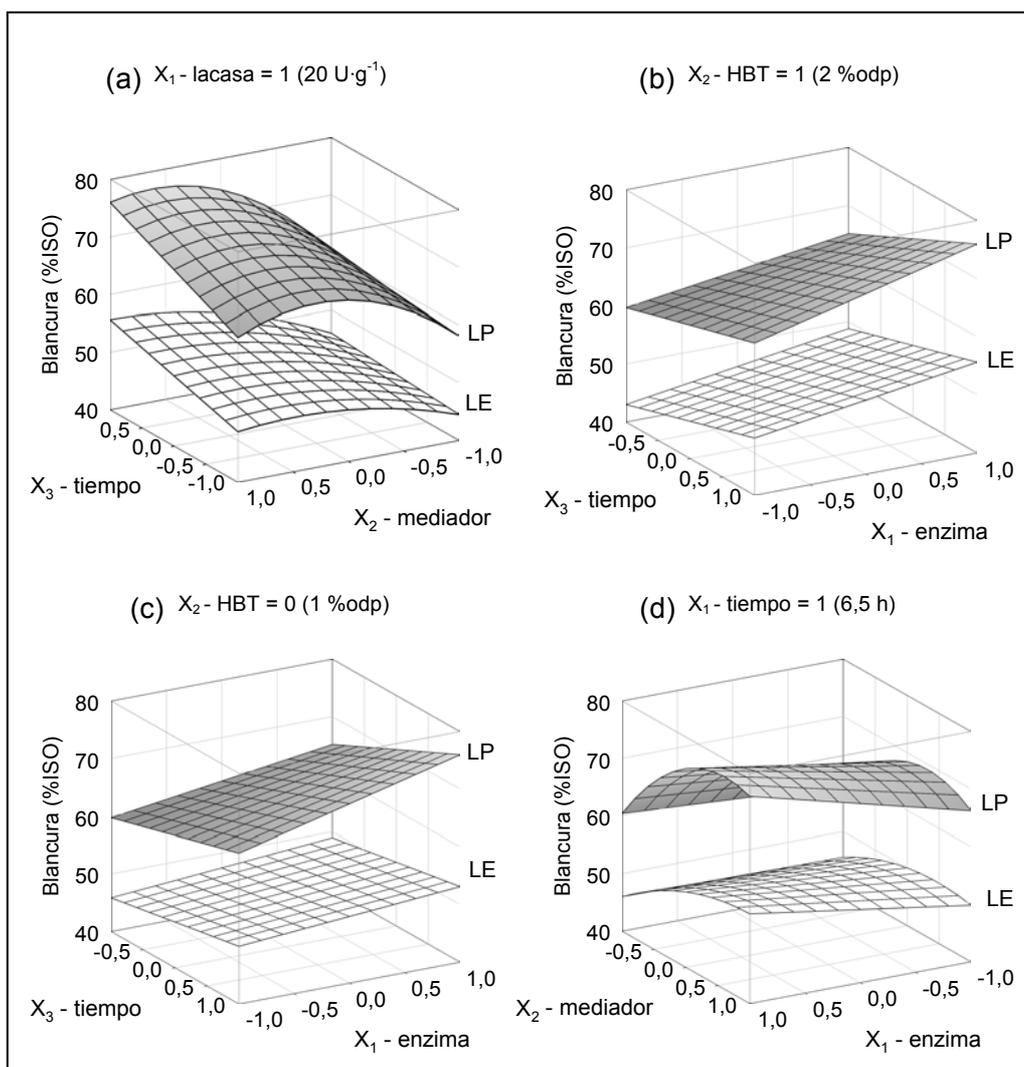


Fig. 13-4. Blancura en función de los factores del plan estadístico en las secuencias LE y LP cuando la dosis de lacasa (a), la dosis de mediador (b), y el tiempo (d) están en el nivel más alto. Mediador en el nivel medio (c).

No se ha hallado un modelo de blancura para la etapa L. Se observa como la realización de cada una de las etapas en las secuencias LE y LP produce un aumento de blancura de la pasta y este aumento tiene un comportamiento en función de las

variables de proceso similar. La blancura de la pasta inicial es de 37,4 %ISO. El aumento más importante de blancura respecto a la pasta inicial se produce al realizar la etapa P en la secuencia LP. Tal como se ha comentado anteriormente, se puede estudiar el efecto individual del peróxido de hidrógeno al comparar la secuencia LE y la LP. Se observa como, aunque la blancura aumenta al realizar la etapa alcalina E a la pasta tratada enzimáticamente, el mayor aumento se produce cuando se aplica el agente oxidativo peróxido de hidrógeno.

13.4.2.4 Viscosidad en la etapa L y las secuencias LE y LP

Se ha determinado la viscosidad de cada par de experiencias en las que los niveles de las variables dosis de lacasa, dosis de mediador y tiempo de tratamiento son bajos (1 U·g⁻¹; 0,1 %odp y 0,5 h), en las experiencias en las que los niveles de estas variables son medios (10 U·g⁻¹; 1 %odp y 3,5 h) y en aquellas en las que los niveles son altos (20 U·g⁻¹; 2 %odp y 6,5 h). En cada caso se determina la viscosidad para la presión de oxígeno de 0,2 y 0,6 MPa cuando los niveles son bajos y altos; y de dos de las experiencias a nivel medio en los que la presión es de 0,4 MPa.

Tabla 13-6. Viscosidad (mL·g⁻¹) después la etapa L y las secuencias LE, LRE, LP y LRP.

				Viscosidad (mL·g ⁻¹)			
				Ref.	-	E	P
				inicial	952	772	463
Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	L	LE	LP
-	-	6,5	0,6	control	947 ± 7	760 ± 14	-
1	0,1	0,5	0,2 a 0,6	bajo	935 ± 5	764 ± 4	467 ± 25
10,5	1	3,5	0,4	medio	867 ± 10	757 ± 1	469 ± 22
20	2	6,5	0,2 a 0,6	alto	839 ± 4	737 ± 5	482 ± 17
Diferencia máxima entre tratamientos L					96	27	15

En las experiencias realizadas a nivel bajo y a nivel alto, al igual que en el estudio de las propiedades de índice kappa y blancura, la presión de oxígeno entre 0,2 y 0,6 MPa no influye en la viscosidad. Debido a esto, en la Tabla 13-6 se presenta la media de los resultados de viscosidad de las experiencias realizadas a presión 0,2 y 0,6 MPa, así como la media de las dos experiencias realizadas a la presión de 0,4 MPa. En la Tabla 13-7 y Fig. 13-5 se muestran las diferencias de viscosidad entre las diferentes etapas. En este estudio, se considera que las diferencias de viscosidad entre las experiencias con los niveles altos y bajos no son suficientemente elevadas para establecer un modelo matemático de la viscosidad en cada una de las secuencias en función de los factores de la etapa L. Anteriormente se ha comentado que el sistema lacasa mediador no es efectivo cuando la dosis de lacasa es de 1 U·g⁻¹ y la dosis de

HBT es de 0,1 %odp, de la misma manera, la viscosidad de la pasta cuando las dosis son bajas también es del mismo orden que la pasta inicial y/o control en cada una de las secuencias (Tabla 13-6).

Viscosidad en la etapa L y la secuencia LE

La viscosidad de la pasta inicial es de 952 mL·g⁻¹. En la Tabla 13-6 se observa que la viscosidad después de la etapa L disminuye unos 100 mL·g⁻¹ al aumentar las dosis de reactivos y/o el tiempo de tratamiento, hasta 839 mL·g⁻¹. A partir de los datos disponibles no se puede determinar directamente cual de los factores es el que influye en mayor medida en esta pérdida de viscosidad.

La viscosidad de las pastas después de la secuencia LE, así como las de las pastas inicial y control después de la etapa E, es del orden de 760 mL·g⁻¹. La realización de la etapa E en las pastas supone una disminución de la viscosidad de unos 180 mL·g⁻¹. Cuando las dosis y el tiempo son elevados, se observa una cierta disminución de viscosidad respecto a la pasta a nivel bajo, aunque poco significativa. De manera que no se observa una disminución de la viscosidad asociada a la realización de una etapa L anterior a la extracción alcalina.

Tabla 13-7. Diferencias de viscosidad (mL·g⁻¹) entre la etapa L y las secuencias LE, LRE y LP respecto a la pasta inicial. Diferencias de viscosidad (mL·g⁻¹) entre etapas en las secuencias. En la tabla, I corresponde a la pasta inicial.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Ref.	Disminución de viscosidad (mL·g ⁻¹)					
				I - L	I - LE	I - LP	LE - LP	L - LE	LE - LP
-	-	-	inicial	-	180	489	309	180	309
-	-	6,5	control	5	192	489	297	187	297
1	0,1	0,5	bajo	18	188	486	298	171	298
10,5	1,05	3,5	medio	86	195	484	289	110	289
20	2	6,5	alto	113	216	470	255	103	255

¿Cómo afecta la etapa P a la viscosidad de la pasta?

La viscosidad de las pastas después de la etapa P en las pastas inicial y control y en la secuencia LP, es del orden de 470 mL·g⁻¹ (Tabla 13-6), lo que supone una disminución de 490 mL·g⁻¹ respecto a la pasta inicial. Al igual que en la secuencia LE no se produce una disminución de viscosidad cuando se aumenta la dosis de reactivos y/o el tiempo en la etapa L. Tampoco se observa una disminución de la viscosidad asociada a la realización de una etapa L anterior a la etapa P.

La pérdida de viscosidad asociada a la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P, calculada como la diferencia de viscosidad entre la secuencia LE y la secuencia LP se encuentra alrededor de $280 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, por lo que la pérdida de viscosidad en la etapa P se debe tanto a la acción del pH fuertemente alcalino, como a la adición del reactivo oxidativo peróxido de hidrógeno (Fig. 13-5). Esta pérdida de viscosidad se puede relacionar con la presencia de metales en la pasta. En un trabajo anterior se realizó la determinación del contenido en cationes metálicos de una pasta de lino de características similares a la utilizada en este estudio y se observó un elevado contenido en hierro en la pasta (151,5 ppm). Es de esperar que si esta etapa se realiza en un reactor pasivado o se realiza una etapa con quelante previa a la etapa P, de manera que se evite la descomposición del peróxido de hidrógeno, el valor final de viscosidad en esta secuencia sea superior.

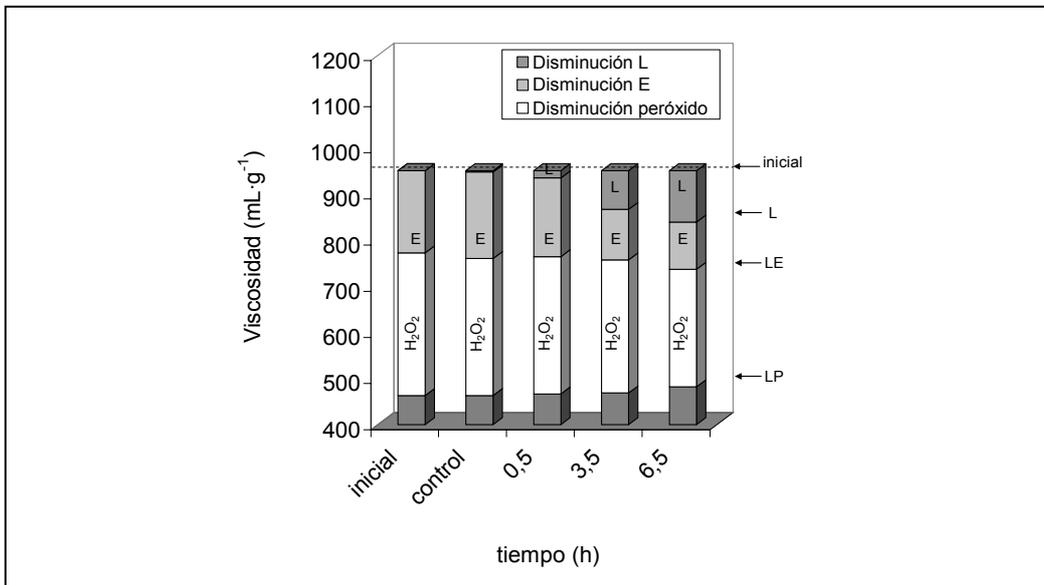


Fig. 13-5. Disminución de viscosidad debida a la etapa L y E y a la adición de peróxido de hidrógeno en la etapa P.

13.4.2.5 Efecto del tratamiento reductor en las propiedades de las pastas

¿La etapa R influye en las propiedades de índice kappa y blancura?

En la Fig. 13-6 se muestran los modelos de índice kappa y blancura obtenidos en las secuencias LE y LRE. Se observa que ambos modelos no presentan diferencias significativas, de manera que la realización de la etapa reductora R en la secuencia LRE no influye en las medidas de índice kappa ni de blancura respecto a la secuencia LE.

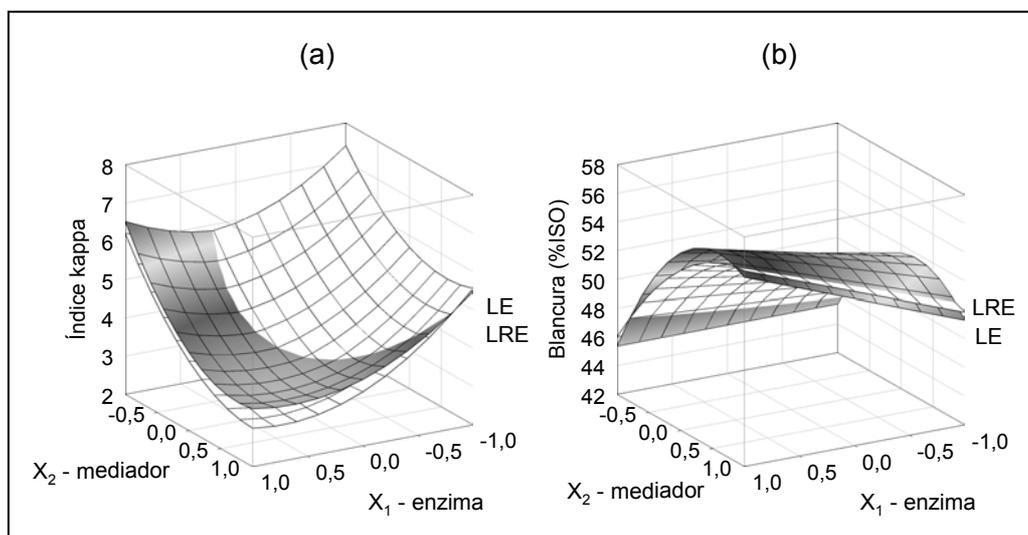


Fig. 13-6. Índice kappa (a) y blancura (b) en función de los factores del plan estadístico en las secuencias LE y LRE cuando el tiempo está en el nivel más alto

¿La etapa reductora afecta a la viscosidad de la pasta?

Debido a la degradación de la celulosa durante la etapa L y la secuencia LE, comentada anteriormente, se realiza un estudio de la posible aplicación de una etapa reductora con borohidruro sódico (etapa R) después de la etapa L. Esta etapa R permite reducir los grupos funcionales de la celulosa que se han oxidado durante los tratamientos anteriores, de manera que en una etapa alcalina posterior no se produce la degradación de esta celulosa modificada (Camarero et al. 2002;García 2003). La medida de viscosidad de la pasta con el reactivo cuprietilendiamina es un método utilizado en medio alcalino, por lo tanto, actúa de modo similar a una etapa de extracción alcalina.

Las medidas de viscosidad después de la secuencia LR (Tabla 13-8) son algo superiores a la viscosidad de las pastas después de la etapa L (Tabla 13-6), unos $25 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. También la realización de una etapa R a la pasta control supone un aumento similar de la viscosidad. Por lo que tanto la pasta control, como las pastas procedentes de la etapa L, presentan una cierta cantidad de celulosa oxidada que se degrada durante la medida de viscosidad. Durante la etapa L se produce una pérdida de viscosidad, que aumenta al aumentar la dosis de reactivos y/o el tiempo de tratamiento (Tabla 13-6), que no se puede recuperar con la etapa reductora R. Por lo que existe una cierta degradación de la celulosa en esta etapa enzimática (Fig. 13-7).

La pasta obtenida después de la secuencia LRE presenta una viscosidad alrededor de los $900 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta viscosidad es del mismo orden que la obtenida al realizar la

secuencia RE a la pasta control (Tabla 13-8). La diferencia de viscosidad entre la secuencia LRE y LE es de $150 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabla 13-9). Las pastas antes de la realización de la etapa E, presentan un contenido significativo de celulosa oxidada que se degrada durante la etapa de extracción alcalina, produciendo una disminución de viscosidad. En la etapa E se degrada una mayor cantidad de celulosa que en la medida de viscosidad, debido a las condiciones más drásticas de esta etapa alcalina. Al igual que en el caso anterior, la etapa reductora R permite conservar gran parte de la viscosidad, aunque la secuencia LRE no permite alcanzar los valores de viscosidad iniciales, por lo que una cierta parte de la celulosa se degrada durante la etapa L. La etapa R en la secuencia LRP también produce un aumento de la viscosidad respecto al secuencia LP de más de $250 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; tanto en la pasta control como en la pasta tratada enzimáticamente. Por lo que la secuencia LRP produce una pasta con las mismas propiedades de índice kappa y blancura que la secuencia LP pero con una viscosidad superior, alrededor de $650 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabla 13-8. Viscosidad ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) después las secuencias LE, LRE, LP y LRP.

Lacasa ($\text{U}\cdot\text{g}^{-1}$)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Viscosidad ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)		
					LR	LRE	LRP
-	-	6,5	0,6	control	978 ± 10	903 ± 18	769 ± 30
1	0,1	0,5	0,2 a 0,6	bajo	955 ± 6	926 ± 26	-
10,5	1	3,5	0,4	medio	896 ± 10	918 ± 7	-
20	2	6,5	0,2 a 0,6	alto	863 ± 40	888 ± 22	637 ± 12
Diferencia máxima entre tratamientos L					92	38	-

Tabla 13-9. Diferencias de viscosidad ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) entre las secuencias LR, LRE y LRP respecto a la pasta inicial. Diferencias de viscosidad ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$) entre etapas en las secuencias. En la tabla I, corresponde a la pasta inicial.

Lacasa ($\text{U}\cdot\text{g}^{-1}$)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Ref.	I - LR	I - LRE	I - LRP	LR - L	LRE - LE
-	-	-	inicial	-	49	-	-	-
-	-	6,5	control	-26	26	-	31	143
1	0,1	0,5	bajo	-3	35	-	21	162
10,5	1,05	3,5	medio	57	65	-	29	161
20	2	6,5	alto	89	49	-	24	151

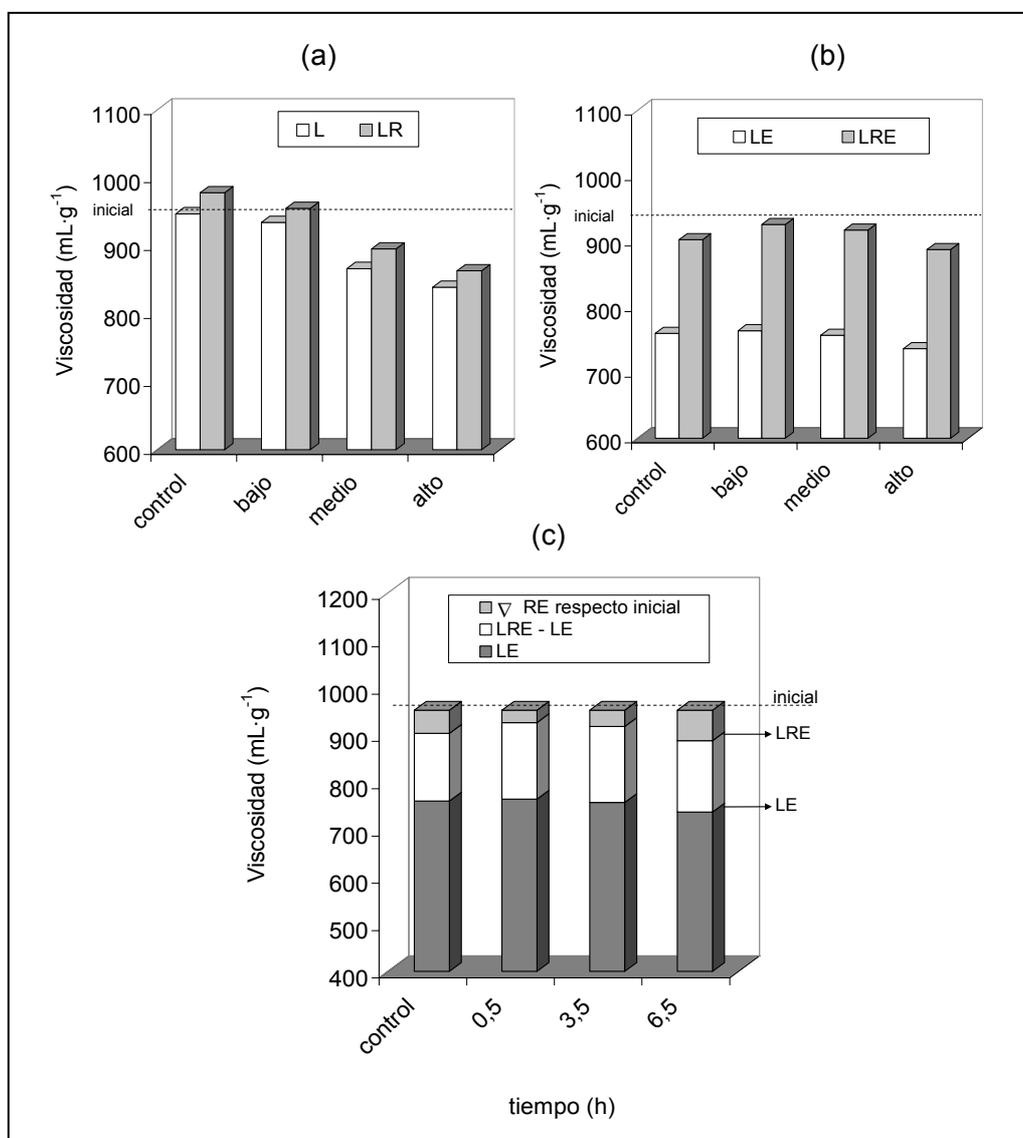


Fig. 13-7. Disminución de viscosidad debida a la etapa L y la secuencia LR (a). Disminución de viscosidad debida a la secuencia LRE y LE (b). Viscosidad que permite recuperar la etapa R en la secuencia LRE respecto a la LE (c).

¿Se producen cortes en la cadena celulósica durante el tratamiento con el sistema lacasa mediador?

El objetivo de este estudio es analizar la degradación de la celulosa en el proceso de blanqueo estudiado, y principalmente, observar la degradación producida por β -eliminación debido a la formación de grupos carbonilo.

El estudio de la degradación de la celulosa se puede realizar calculando el valor medio del número de cortes de los enlaces glucosídicos de la cadena celulósica. Este cálculo se efectúa en primer lugar convirtiendo el valor de viscosidad a valor medio de grado de polimerización (DP) según la expresión de la Ec. 13-8 de la norma SCAN-CM 15:88 (Evans and Wallis 1987).

$$DP^{0,85} = 1,1 \cdot [\mu] \quad \text{Ec. 13-8}$$

Donde μ es la viscosidad intrínseca de la pasta.

A continuación, a partir del valor de DP, el número de cortes en la cadena celulósica CS (Chain Scission) se puede calcular según la expresión de la Ec. 13-9 (Bouchard et al. 2000; Johansson et al. 2000; Lindholm 1990; Roncero et al. 2003a; Roncero et al. 2002; Roncero et al. 2003b; Zhang et al. 2000).

$$CS = \frac{DP_0 - DP}{DP} \quad \text{Ec. 13-9}$$

Donde DP_0 es el grado de polimerización inicial y DP es el obtenido después del tratamiento o etapa correspondiente.

El número de cortes en la cadena calculado después de la secuencia LE (CS_{LE}) representa el número total de cortes de la cadena celulósica debidos al propio biotratamiento (L) y a la alcalinidad (E) (CS_{GLE} =CS generados por L y por E) más el número de cortes debidos a la reacción por β -eliminación en medio alcalino, en el lugar donde los grupos carbonilos están presentes en la cadena celulósica ($CS_{C=O}$) (Ec. 13-10).

$$CS_{LE} = CS_{GLE} + CS_{C=O} \quad \text{Ec. 13-10}$$

Al realizar la etapa R, en la secuencia LRE, los grupos carbonilo presentes en la pasta se reducen a grupos alcohol, y el número de cortes en la cadena celulósica representa sólo la despolimerización por el propio biotratamiento y la alcalinidad, eliminando los producidos por β -eliminación (Ec. 13-11).

$$CS_{LRE} = CS_{GLE} \quad \text{Ec. 13-11}$$

Por lo que al sustituir en la Ec. 13-10 se obtiene:

$$CS_{LE} - CS_{LRE} = CS_{C=O} \quad \text{Ec. 13-12}$$

Con esta Ec. 13-12 se pueden calcular los cortes de la cadena debidos a la reacción de β -eliminación en medio alcalino de los grupos carbonilo. Y este valor es el número de cortes en la cadena celulósica que se consiguen evitar aplicando un tratamiento reductor posterior al bioblanqueo con lacasas y previo a un estadio alcalino. Si $CS_{C=O} > 0$ indicará que el sistema lacasa mediador puede oxidar la celulosa a grupos carbonilo.

De forma paralela se pueden aplicar las ecuaciones para la secuencia LP. En este caso se suma el efecto del H_2O_2 . CS_{LP} representa el número total de cortes en la cadena de celulosa debido a los propios tratamientos L y P, más el número de cortes producidos por la reacción de β -eliminación en medio alcalino (Ec. 13-13)

$$CS_{LP} = CS_{GLP} + CS_{C=O} \quad \text{Ec. 13-13}$$

Cuando se aplica un tratamiento reductor (R) entre L y P (LRP) se elimina la degradación por β -eliminación, en medio alcalino, teniendo en este caso (Ec. 13-14).

$$CS_{LRP} = CS_{GLP} \quad \text{Ec. 13-14}$$

Y sustituyendo en la Ec. 13-15 Ec. 13-13 se obtienen los CS producidos por β -eliminación en la etapa alcalina con peróxido de hidrógeno:

$$CS_{LP} - CS_{LRP} = CS_{C=O} \quad \text{Ec. 13-15}$$

Del mismo modo que para LE, si $CS_{C=O} > 0$, quiere decir que el tratamiento enzimático forma grupos carbonilo.

En la Fig. 13-8 se observa que los cortes en la cadena celulósica aumentan muy ligeramente al aumentar las variables del proceso y son del mismo orden que en el tratamiento control; por lo que el sistema lacasa mediador en sí no produce corte en la cadena celulósica a partir de la reacción de β -eliminación por la presencia de grupos carbonilo.

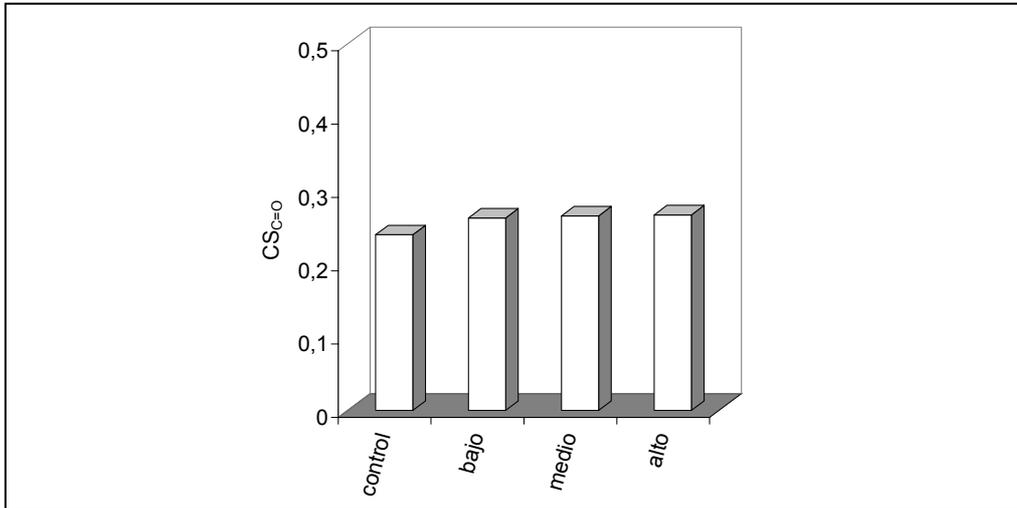


Fig. 13-8. Evolución del número de cortes en la cadena celulósica debido a la presencia de grupos carbonilo.

13.4.3 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE LAS PASTAS

¿Qué influencia tiene cada una de las etapas en la relación entre índice kappa y blancura?

Si se comparan las propiedades de las pastas gráficamente (Fig. 13-9 a), blancura frente índice kappa, se observa que ambas propiedades siguen una tendencia y se puede ajustar una recta con un índice de correlación (R^2) entre 0,85 y 0,96, excepto en la etapa L. En las secuencias LE y LP existe una relación lineal entre ambas propiedades, relación lógica desde un punto de vista papelerero revelando que los resultados experimentales son como mínimo coherentes. En general, una mayor deslignificación se relaciona con un aumento de blancura en la pasta. El hecho de que no correlacionen las propiedades de índice kappa y blancura en la etapa L se asocia a la formación de grupos cromóforos en la pasta, como se ha comentado en el capítulo 5. Tal como se observa en la Fig. 13-9 (a y b), la etapa E produce básicamente una disminución del índice kappa en la pasta; el aumento de blancura en esta etapa E se asocia a la disolución de la lignina oxidada previamente en la etapa L, y también en parte a la eliminación de los grupos cromóforos formados en la etapa L, como se comenta en el estudio de las coordenadas cromáticas del capítulo 5. El hecho de que en la etapa P se produzca deslignificación se debe básicamente al pH alcalino de la etapa P y el aumento de blancura respecto a la etapa E se debe a la acción del agente blanqueante peróxido de hidrógeno que oxida la lignina residual presente en la pasta.

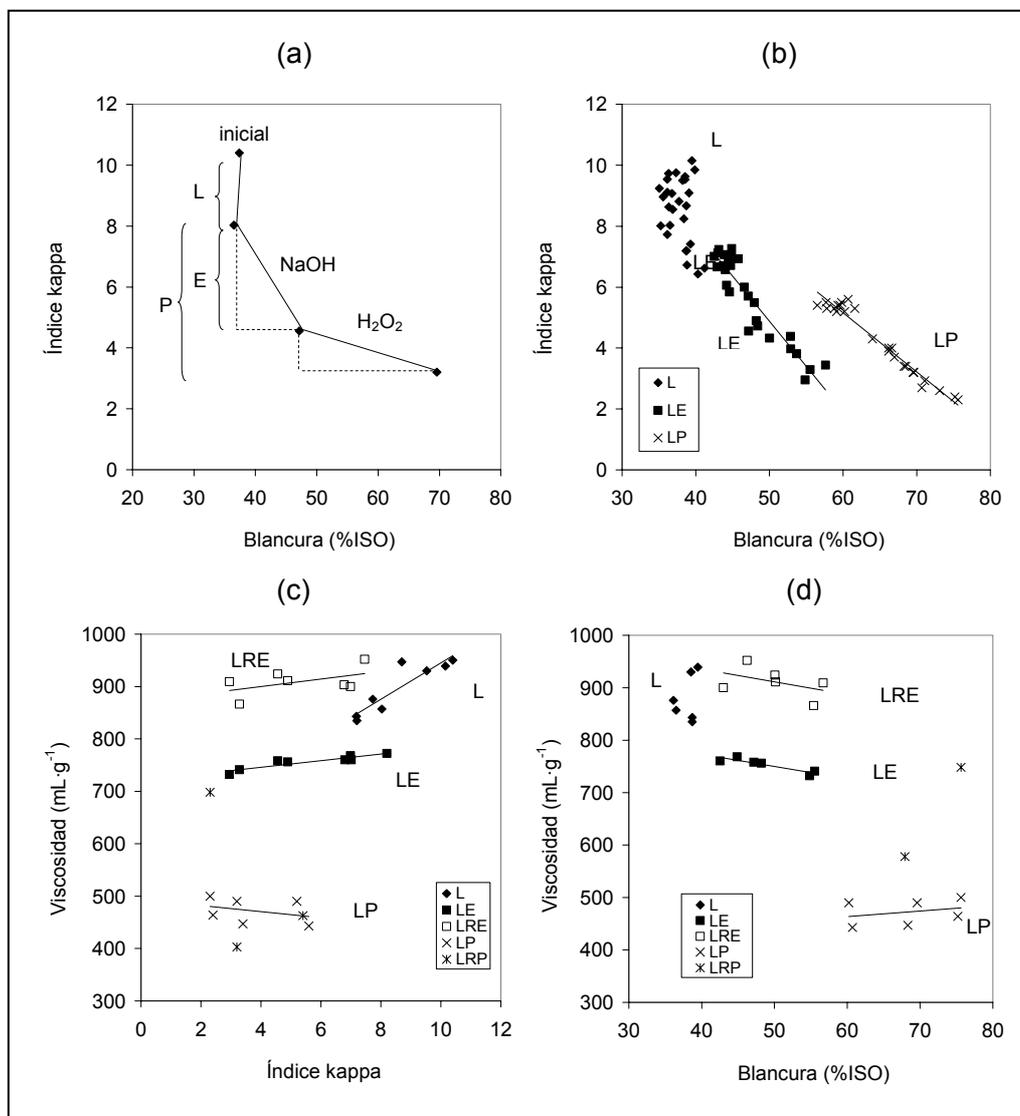


Fig. 13-9. Relación entre índice kappa y blancura en la experiencia 9 realizada a una dosis de lacasa de 10,5 U·g⁻¹, dosis de HBT de 1 %odp, tiempo de 6,5 h y presión de 0,4 MPa (a). Relación entre las propiedades de las pastas en la etapa L y en cada una de las secuencias de blanqueo (b, c y d).

En los modelos de índice kappa de las secuencias LE y LRE se encuentra una dosis límite de lacasa. La dosis límite de HBT es la misma (1,5 %odp a 20 U·g⁻¹ y 6,5 h) en ambos modelos cuando las demás variables están en su nivel alto. A dosis de lacasa y tiempo menores, la dosis límite de HBT también es similar en ambos modelos. Por tanto, un aumento en la dosis de HBT o lacasa presenta el mismo efecto en ambas propiedades en la secuencia LP. En los modelos obtenidos en las secuencias LE y

LRE (capítulos 6 y 7) la dosis de lacasa se relaciona con el aumento de blancura y la dosis de mediador con el aumento de deslignificación. Por lo que la etapa P, que es una etapa tanto de deslignificación como de blanqueo, puede enmascarar el efecto individual de ambos reactivos en las propiedades de las pastas.

¿Cómo afecta cada una de las etapas en las secuencias de blanqueo a la selectividad del proceso?

La relación entre la deslignificación y la disminución de viscosidad se determina a partir de la medida de selectividad (Ec. 13-16 y Ec. 13-17).

$$Sel_{IK} \% = \frac{IK_o - IK_f}{\mu_o - \mu_f} \cdot 100 \quad \text{Ec. 13-16}$$

$$Sel_B \% = \frac{B_o - B_f}{\mu_o - \mu_f} \cdot 100 \quad \text{Ec. 13-17}$$

Donde, IK_o , μ_o y B_o son los valores de índice kappa, viscosidad y blancura de la pasta inicial y IK_f , μ_f y B_f son el índice kappa, la viscosidad y la blancura de la pasta después de aplicar la secuencia de blanqueo correspondiente.

En la Fig. 13-9 (c y d) se observa que una disminución de índice kappa y un aumento de blancura no se relaciona con una disminución significativa de la viscosidad en las secuencias LE, LRE, LP y LRP. Solamente en la etapa L se observa una ligera disminución de la viscosidad al disminuir el índice kappa (Fig. 13-9 c). Las pastas obtenidas en las secuencias LE y LRE presentan las mismas propiedades de índice kappa y blancura en función de las variables de proceso, por lo que la etapa R permite un aumento muy significativo de la selectividad del proceso (Tabla 13-10 y Tabla 13-11). La importante disminución de viscosidad en la etapa P produce una disminución de la selectividad de deslignificación en la secuencia LP respecto a la LE. En cambio, la selectividad respecto a la blancura es similar en LE y LP, debido al aumento importante de blancura que se produce al adicionar el peróxido de hidrógeno en la etapa P.

Tabla 13-10. Selectividad de proceso después de la etapa L y las secuencias LE, LRE, LP y LRP, respecto al índice kappa.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Sel _k				
					L	LE	LRE	LP	LRP
1	0,1	0,5	0,2 a 0,6	bajo	2,9	1,8	6,6	1,0	-
10,5	1	3,5	0,4	medio	3,0	2,9	17,1	1,5	-
20	2	6,5	0,2 a 0,6	alto	2,8	3,4	12,8	1,7	-

Tabla 13-11. Selectividad de proceso después de la etapa L y las secuencias LE, LRE, LP y LRP, respecto a la blancura.

Lacasa (U·g ⁻¹)	HBT (%odp)	tiempo (h)	Presión (MPa)	Ref.	Sel _b				
					L	LE	LRE	LP	LRP
1	0,1	0,5	0,2 a 0,6	bajo	-	3,4	10,8	4,8	-
10,5	1	3,5	0,4	medio	-	5,3	38,2	6,5	-
20	2	6,5	0,2 a 0,6	alto	-	8,3	32,9	8,1	-

13.4.4 ESTUDIO DE LOS EXTRACTIVOS LIPOFÍLICOS

En la bibliografía se describe la capacidad del sistema lacasa mediador de eliminar extractivos lipofílicos en pasta de eucalipto (Gutiérrez et al. 2006a) y en pasta de lino (Gutiérrez et al. 2007). En este caso, se pretende estudiar como influyen las distintas variables de proceso en la eliminación de estos compuestos. Se ha realizado el estudio de los extractivos de las pastas después del tratamiento con el sistema lacasa mediador. Los análisis de cromatografía se realizaron en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), organismo perteneciente al CSIC.

En la Fig. 13-10 se muestran las señales cromatográficas de los diversos extractivos lipofílicos presentes en las pastas tratadas con el sistema lacasa mediador, a diferentes dosis de reactivos y tiempos de tratamiento, pastas control y pastas L5, L9 y L8 (Tabla 13-3). En los cromatogramas se puede observar la disminución de la señal correspondiente al sitosterol en la pasta control, respecto a las pastas tratadas con el sistema lacasa mediador. La concentración de sitoesterol disminuye a medida que se aumentan las dosis de reactivos y el tiempo de tratamiento, de manera que cuando las variables de proceso son elevadas (pasta L8) sólo se detectan trazas de este compuesto (Tabla 13-12). A su vez, la señal correspondiente al 7-oxositosterol es superior en las pastas tratadas con enzima que en la pasta control; y la señal aumenta a medida que aumentan las dosis de reactivos y el tiempo de tratamiento. Por lo que el sistema lacasa mediador es capaz de oxidar al sitosterol, disminuyendo su contenido en la pasta y aumentando el de 7-oxositosterol. En la Fig. 13-11 se pueden

observar las estructuras químicas de ambos compuestos. En la Tabla 13-12 se observa como la concentración de ácido esteárico y octacosanal disminuye en la pasta tratada con el sistema lacasa mediador a dosis de reactivos y tiempo elevados.

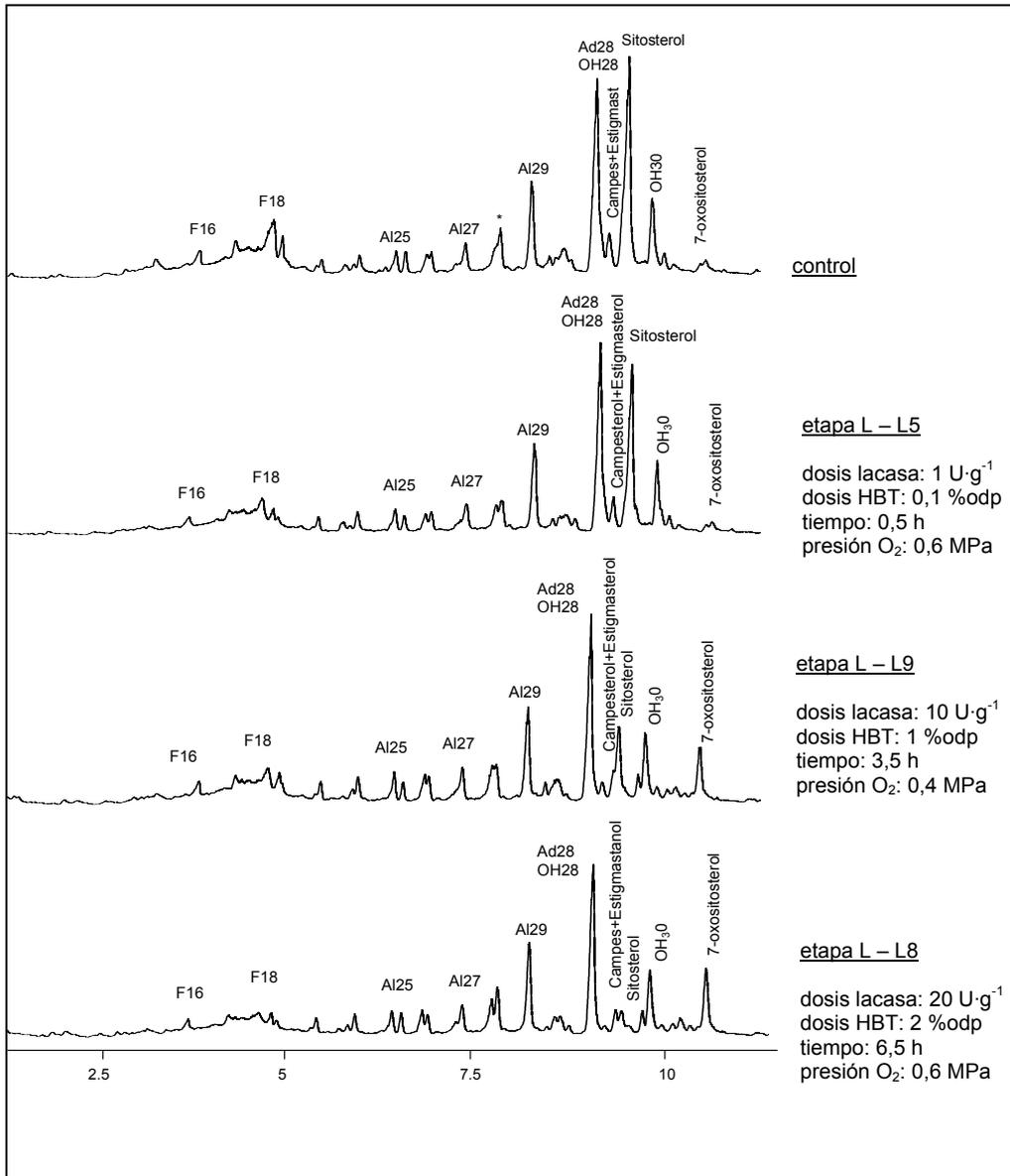


Fig. 13-10. Cromatogramas de la pasta control y de las pastas después de la etapa L.

Tabla 13-12. Contenido en extractivos lipofílicos de las pastas en porcentaje de área respecto el control (%).

Código cromatograma	Compuestos mayoritarios	control	L5	L9	L8
F16	Ácido hexadecanoico (ácido palmítico)	100	59	90	56
F18	Ácido octadecanoico (ácido esteárico)	100	50	42	26
Al25	Pentacosano	100	101	135	92
Al27	Heptacosano	100	85	114	82
Al29	Nonacosano	100	92	103	87
Ad28	Octacosanal	100	81	82	63
sitosterol	Sitosterol	100	70	39	trazas
OH ₃ O	Triacantanol	100	87	99	80
7-oxo-sitosterol	7-oxo-sitosterol	100	65	346	341

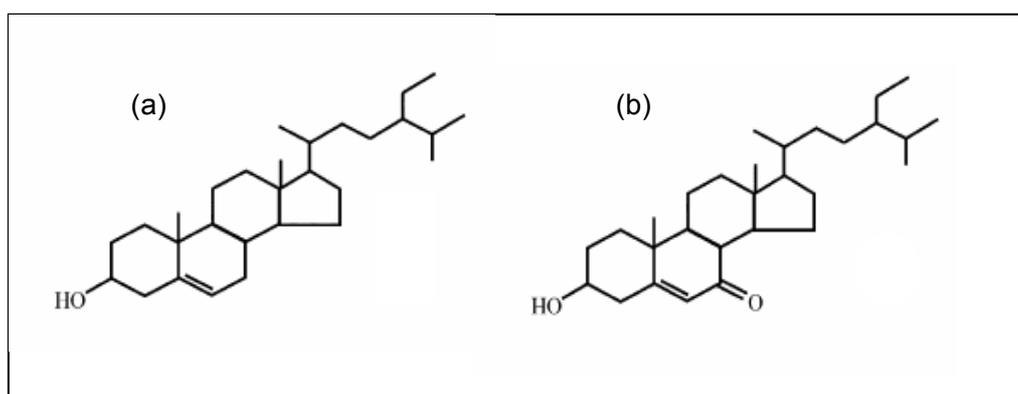


Fig. 13-11. Estructuras químicas del sitosterol (a) y el 7-oxositosterol (b).

13.4.5 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS PASTAS CON LAS EXPERIENCIAS PRELIMINARES

En la Tabla 13-13 se presentan los resultados de las experiencias preliminares, tratamientos en el reactor a presión a dosis superiores de lacasa y mediador, $25 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ y 3 %odp, y a una presión de 0,6 MPa a distintos tiempos de tratamiento 1, 4 y 7 h. En la Fig. 13-12 y la Fig. 13-13 se observa que el aumentar las dosis de reactivos en la etapa L y en la secuencia LE permite obtener las mismas propiedades de pasta en un menor tiempo de tratamiento, tal como predicen los modelos obtenidos en los capítulos 5 y 6. Los modelos de índice kappa y blancura para la secuencia LE predicen una dosis límite de HBT de 2 %odp a partir de la cual no mejoran las propiedades de la pasta. En este caso, en la experiencia realizada a un tiempo de tratamiento de 7 h y a $25 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ y 3 %odp, este aumento de dosis y tiempo no produce una mejora significativa de las propiedades, tal como predicen los modelos obtenidos.

Tabla 13-13. Resultados de índice kappa, blancura y viscosidad al aplicar las secuencias L, LE, LR en el estudio preliminar.

tiempo	Índice kappa			Blancura (%ISO)			Viscosidad (mL·g ⁻¹)		
	L	LE	LR	L	LE	LR	L	LE	LR
1 h	9,0 ± 0,3	4,5 ± 0,1	7,0 ± 0,1	41,3	49,7	41,3	904	745	907
4 h	7,6 ± 0,2	3,0 ± 0,1	5,2 ± 0,1	38,8	54,7	45,5	860	736	930
7 h	7,8 ± 0,2	2,4 ± 0,4	5,4 ± 0,1	41,5	57,4	46,4	820	671	890

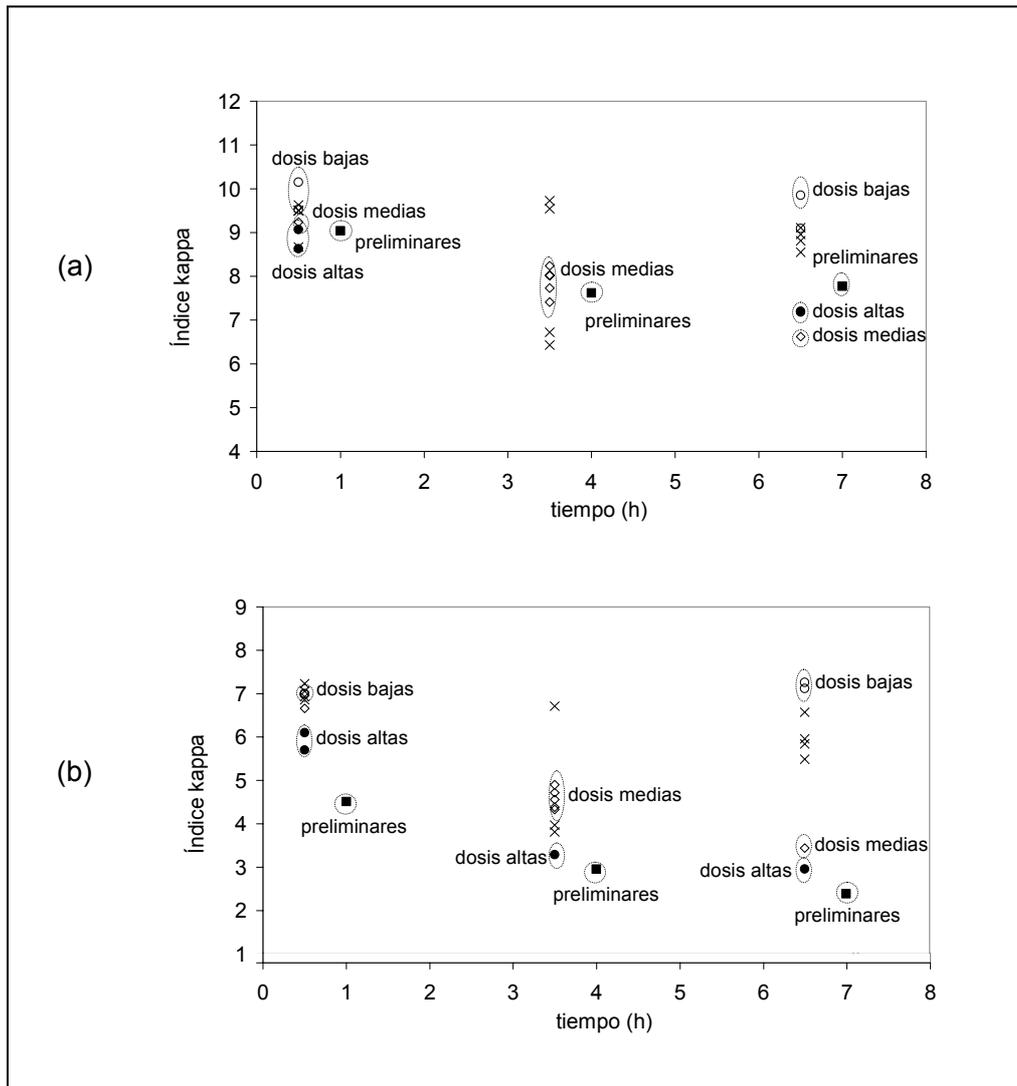


Fig. 13-12. Índice kappa en función del tiempo en la etapa L (a) y la secuencia LE (b). En las figuras, $X_1=X_2=-1$ (○), $X_1=X_2=0$ (◇), $X_1=X_2=1$ (●), $X_1\neq X_2$ (×) y experiencias preliminares (■).

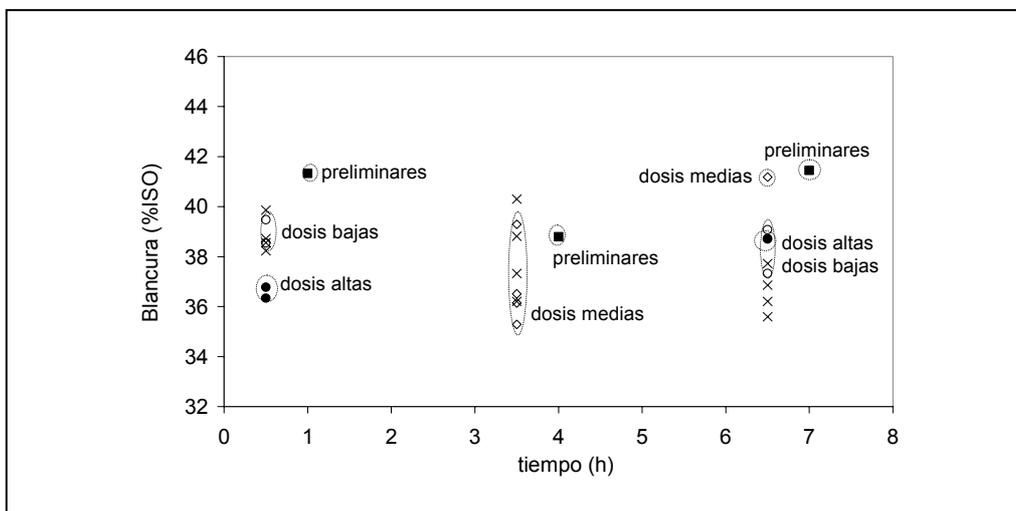


Fig. 13-13. Blancura en función del tiempo después de la secuencia LE. En las figuras, $X_1=X_2=-1$ (o), $X_1=X_2=0$ (◇), $X_1=X_2=1$ (●), $X_1\neq X_2$ (x) y experiencias preliminares (■).

Si se comparan los valores de viscosidad anteriores con los valores obtenidos al realizar las experiencias preliminares, no se observan diferencias significativas entre las experiencias a nivel medio y alto. En cambio la viscosidad de la experiencia preliminar a un tiempo de 1h es algo inferior al valor de viscosidad de las experiencias a niveles bajos (Tabla 13-13 y Fig. 13-14). De manera que un aumento en las dosis de reactivos a 1 h de tratamiento produce una disminución de viscosidad.

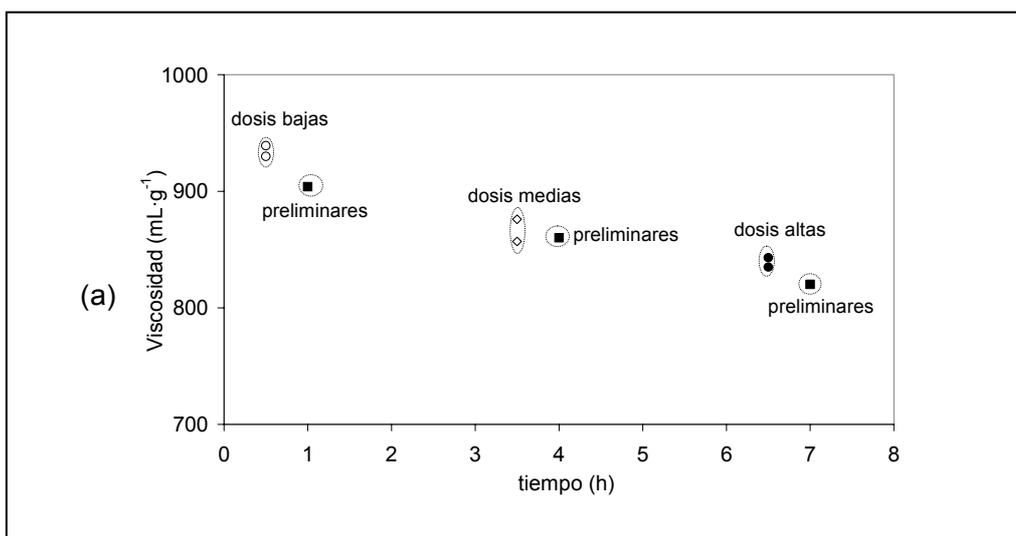


Fig. 13-14. Viscosidad en la etapa L. En las figuras, $X_1=X_2=-1$ (o), $X_1=X_2=0$ (◇), $X_1=X_2=1$ (●) y experiencias preliminares (■)

13.4.6 SECUENCIA LRP: ESTUDIO DE LA DOSIS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Las respuestas de blancura e índice kappa de las experiencias, cuando las variables están en su nivel bajo, medio y alto, medidas después de la etapa P en la secuencia LRP se presentan en la Tabla 13-14. Se han ensayado dos dosis de peróxido de hidrógeno, 2 y 3 %odp.

Las respuestas de las experiencias realizadas varían entre 5,5 y 2,3 unidades de índice kappa y 60,1 y 75,6 %ISO de blancura. Se observa que se obtienen las mismas respuestas en la secuencia LRP para las dos dosis de peróxido, excepto en la experiencia LRP 8 y LRP D, en la que la blancura obtenida es inferior cuando la dosis de peróxido es del 2 %odp.

Tabla 13-14. Propiedades de las pastas después de la secuencia LRP.

Ref.	Dosis H ₂ O ₂ (%odp)	Índice kappa	Blancura (%ISO)
LRP 1	2	4,7	61,4
LRP 9	2	3,0	67,9
LRP 8	2	2,3	68,2
LRP E	3	5,4	60,2
LRP 11	3	3,2	67,9
LRP D	3	2,3	75,6
LP E modelo	3	5,5	60,1
LP 11 modelo	3	3,3	69,3
LP D modelo	3	2,4	76,0

13.4.7 EFLUENTES DEL SISTEMA LACASA MEDIADOR

La optimización de las dosis y el tiempo de tratamiento en el bioblanqueo es necesaria para obtener unas buenas propiedades de la pasta a un menor coste, pero también se debe tener en cuenta la influencia de las variables en las propiedades de los efluentes ya que una sobre dosificación puede dificultar la posible reutilización de estos efluentes de blanqueo. Las respuestas de cada experiencia medidas después de la etapa L varían entre 129 y 491 kg·t⁻¹, 0 y 79 kg·t⁻¹ y entre 0 y 11 equitox·m⁻³ de DQO, color y toxicidad, respectivamente. Se han obtenido modelos matemáticos que predicen las propiedades de DQO, color y actividad enzimática residual en función de los factores del proceso.

13.4.7.1 ¿A qué se debe la DQO y el color del proceso?

La alta DQO de los tratamientos enzimáticos se debe a la utilización de la lacasa comercial, en concreto a los aditivos que contiene para evitar pérdidas de actividad enzimática durante el transporte, almacenamiento o durante el bioblanqueo. Por lo que en las formulaciones de estas enzimas se debería tener en cuenta la DQO que aportan estos componentes y que puede ser un problema en una futura aplicación industrial.

El color que se forma en el sistema lacasa mediador podría deberse a que aumenta el contenido en lignina degradada en los efluentes, pero también, a que cambia el tipo de lignina disuelta o a la formación de otros productos de degradación, tanto del mediador HBT como de la enzima durante el tratamiento. El índice kappa de las pastas después de la etapa L no se correlaciona con el color de los efluentes (Fig. 13-15), por lo que el color se debe básicamente a productos de degradación del mediador HBT. El HBT se convierte parcialmente a BT (benzotriazol) en el sistema lacasa mediador (Bourbonnais et al. 1997; Gutiérrez et al. 2006b; Potthast et al. 2001; Sealey and Ragauskas 1998), por lo que este compuesto podría ser el responsable del aumento de color rojo en los efluentes a tiempos largos de tratamiento.

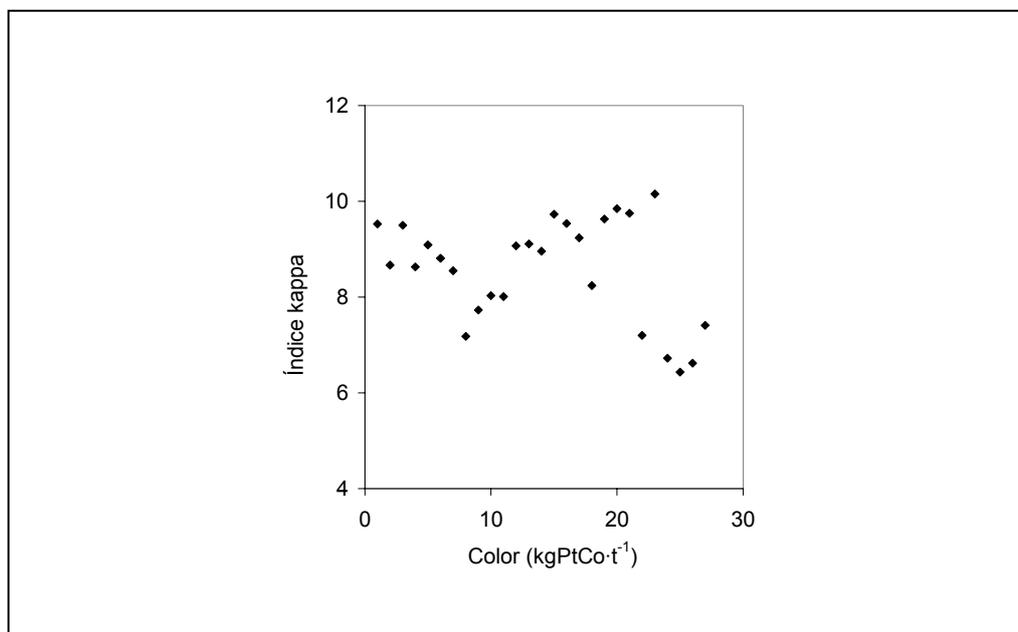


Fig. 13-15. Relación entre índice kappa de las pastas y el color de los efluentes de la etapa L.

13.4.7.2 ¿El tratamiento con lacasa mediador es tóxico?

Las experiencias realizadas a las dosis altas de enzima y mediador ($20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ y 2 %odp) son las que presentan una mayor toxicidad, aunque los valores máximos medidos se encuentran por debajo de los límites que fija la ley de vertidos del área metropolitana de Barcelona. Un aumento en la consistencia de los tratamientos podría aumentar los valores de toxicidad de los efluentes a valores próximos a los que fija la legislación. Aunque también se debe tener en cuenta que estos efluentes se podrían reutilizar en otras fases del proceso, diluirse con las aguas de proceso o enviar a la caldera de recuperación. La toxicidad de los efluentes de la etapa L no sólo se atribuye a la presencia del mediador HBT, sino que se forman subproductos de degradación que presentan una mayor toxicidad que el mediador HBT en su forma inicial.

13.4.7.3 ¿Se produce pérdida de actividad enzimática residual en el sistema lacasa mediador?

La actividad enzimática residual depende básicamente de la dosis de lacasa y de la dosis de mediador, la variable tiempo tiene poca influencia en la respuesta, de manera, que en los primeros 30 min es cuando se produce la pérdida de actividad en el sistema. La actividad residual relativa depende básicamente de la dosis de mediador. Aunque a dosis de mediador bajas ya se produce una pérdida de actividad del 40 %; a una dosis de mediador del 2 %odp la actividad residual disminuye hasta un 90 %. Los radicales de HBT formados durante el tratamiento inactivan a las lacasas por la oxidación de los aminoácidos aromáticos de la superficie proteica (Amann 1997). En la bibliografía se ha descrito que la presencia de pasta en el sistema lacasa mediador reduce la inactivación de enzima (Fillat et al. 2007;Ibarra et al. 2006;Li et al. 1999) debido a que los radicales formados reaccionan con la pasta ralentizando la inactivación. En este caso, se puede asociar la pérdida de actividad enzimática al aumentar la dosis de mediador a una mayor formación de radicales de oxidación al inicio del proceso que reaccionarían con la pasta pero que también aumentarían la inactivación de la enzima lacasa.

13.5 XILANASAS

13.5.1 ESTUDIO DE LAS XILANASAS COMERCIALES

13.5.1.1 ¿Qué efecto tiene la aplicación de xilanasas comerciales en las propiedades de las pastas?

Los resultados obtenidos indican que las enzimas que presentan una mayor influencia, a pH y temperatura elevados, en las propiedades de las pastas y de los efluentes después de la aplicación del tratamiento enzimático, tanto después de la etapa X como después de las secuencias XD y XDE son las enzimas enzE y enzL. Se observa que la aplicación de estas enzimas produce, después de la etapa de tratamiento enzimático, una disminución de índice kappa de 1,5 puntos y una reducción del contenido en ácidos hexenurónicos de más de $10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ comparativamente al tratamiento control sin adición de enzima. La disminución de índice kappa está relacionada con la disminución del contenido en HexA, debido a la hidrólisis de xilanos por parte de la xilanasas.

Aunque ya se observa un aumento de blancura de 2,5 %ISO después de la etapa X, las variaciones de blancura más importantes se observan después de aplicar una etapa oxidativa, etapa D, en las pastas tratadas enzimáticamente, de manera que los tratamientos enzE y enzL después de la secuencia XD y XDE presentan una blancura entre 4 y 5 %ISO superior cuando se comparan con el tratamiento control. El tratamiento con xilanasas mejora las propiedades de las pastas pero no implica una disminución de la viscosidad de las pastas.

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.

13.5.1.2 ¿Cómo afecta el tratamiento a los efluentes del proceso?

Las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez del filtrado al final del tratamiento son superiores a las propiedades del filtrado control en todos los tratamientos con enzimas. Los aumentos más importantes se producen después de la aplicación de las enzimas enzE y enzL.

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 índice kappa y del contenido en HexA; así como también en el aumento de DQO, TOC, color y turbidez de los efluentes de blanqueo.

13.5.1.3 ¿Es posible introducir una etapa de tratamiento con xilanasas en la fábrica de pasta de Jacareí?

El tratamiento enzimático con las enzimas enzE y enzL, a las condiciones de temperatura y pH elevados de la torre de almacenamiento de la línea B de la unidad de Jacareí, permite disminuir el índice kappa y el contenido en HexA de las pastas y aumentar la blancura sin producir una disminución de viscosidad. No es necesario modificar el proceso existente, lo que es favorable desde el punto de vista industrial, ya que no se requiere una inversión en nuevos equipos. Debido al potencial ahorro de reactivos de blanqueo, el uso de xilanasas puede incrementar la productividad de aquellas plantas en las que la capacidad de producción de dióxido de cloro es un factor limitante, como es el caso de la unidad de Jacareí; y también permite una mayor flexibilidad de la secuencia de blanqueo.

13.5.2 ¿CÓMO INFLUYE EL pH Y LA PRESENCIA DE LICOR NEGRO EN LA ETAPA X?

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.

13.5.3 SECUENCIA DE BLANQUEO INDUSTRIAL OXAZDP

13.5.3.1 ¿Qué influencia tiene el tratamiento con xilanasas en cada una de las etapas de la secuencia industrial OXAZDP?

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 xilanasas 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.

13.5.3.2 ¿La etapa con xilanasas permite un ahorro de reactivos?

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 $\text{kgClO}_2\cdot\text{adt}^{-1}$.

13.5.3.3 ¿Qué influencia tiene el tratamiento con xilanasas en las propiedades finales de las pastas?

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 mL·g⁻¹ en todos los tratamientos. La cantidad de AOX en las pastas tratadas con xilanasas disminuye a la mitad respecto al control y se sitúa en 0,6 g·adt⁻¹. La reversión de blancura mejora en las pastas tratadas con enzima, 0,5 %ISO inferior al control.

13.5.3.4 ¿Las propiedades físicas se ven afectadas por el tratamiento con xilanasas?

El estudio de las propiedades físicas permite observar que para un mismo grado de refino se obtiene una drenabilidad y 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 Nm·g⁻¹, por lo que los tratamientos con xilanasas no afectan a las propiedades físicas de los papeles obtenidos a partir de las pastas.

13.6 BIBLIOGRAFÍA

Amann, M. (1997) The LignoZym(R) process coming closer to the mill. *I SWPC - 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry - Oral Presentations* F41-F45.

Balakshin, M., Chen, C.-L., Gratzl, J., Kirkman, A. and Jakob, H. (2001) Biobleaching of pulp with dioxygen in laccase-mediator system - effect of variables on the reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16, 205-215.

Balakshin, M., Chen, C.-L., Gratzl, J., Kirkman, A. and Jakob, H. (1999) Biobleaching of pulp with dioxygen in the Laccase-Mediator System. Part 1. Kinetics of delignification. *Holzforchung* 54, 390-396.

Balakshin, M., Chen, C.-L., Gratzl, J., Kirkman, A. and Jakob, H. (2000) Kinetic studies on oxidation of veratryl alcohol by laccase-mediator system. Part 1. Effects of mediator concentration. *Holzforchung* 54, 165-170.

Bouchard, J., Morelli, E. and Berry, R.M. (2000) Gas-phase addition of solvent to ozone bleaching of kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science* 26, 30-35.

Bourbonnais,R., Paice,M.G., Freiermuth,B., Bodie,E. and Borneman,S. (1997) Reactivities of various mediators and laccases with kraft pulp and lignin model compounds. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 4627-4632.

Call,H.P. and Mücke,I. (1997) History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator systems (LignozymR-process). *Journal of Biotechnology* 53, 163-202.

Camarero,S., García,O., Vidal,T., Colom,J., del Río,J.C. and Gutiérrez,A. (2002) Flax pulp bleaching and residual lignin modification by laccase-mediator systems. *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* 21, 213-221.

Chakar,F.S. and Ragauskas,A. (2000) The kismet of residual lignins during LMS delignification of high-kappa kraft pulps. *Holzforschung* 54, 647-653.

Dence,C. and Reeve,D. (1996) *Pulp bleaching. Principles and practice*. Atlanta: Tappi Press.

Evans,R. and Wallis, A.F.A. (1987) Comparison of cellulose molecular weights determined by high performanec size exclusion chromatography and viscometry. *4th International Symposium Wood Chemistry* pp. 201-205. Paris, France..

Fillat,A., Colom,J. and Vidal,T. (2007) Exploring enzyme stability during delignification of flax pulp by laccase and natural mediators. *10th International Congress on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Integrating biology with processes*. pp. 86.

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.

García,O., Camarero,S., Colom,J.F., Martínez,A.T., Martínez,M.J., Monje,R. and Vidal,T. (2003) Optimization of a laccase-mediator stage for TCF bleaching of flax pulp. *Holzforschung* 57, 513-519.

Gutiérrez,A., del Río,J.C., Ibarra,D., Rencoret,J., Romero,J., Speranza,M., Camarero,S., Martínez,M.J. and Martínez,A.T. (2006a) Enzymatic removal of free and conjugated sterols forming pitch deposits in environmentally sound bleaching of eucalypt paper pulp. *Environmental Science and Technology* 40, 3416-3422.

Gutiérrez,A., del Río,J.C., Rencoret,J., Ibarra,D. and Martínez,A.T. (2006b) Main lipophilic extractives in different paper pulp types can be removed using the laccase-mediator system. *Applied Microbiology and Biotechnology* 72, 845-851.

Gutiérrez,A., Rencoret,J., Ibarra,D., Molina,S., Camarero,S., Romero,J., del Río,J.C. and Martínez,A.T. (2007) Removal of lipophilic extractives from paper pulp by laccase and lignin-derived phenols as natural mediators. *Environmental Science and Technology* 41, 4124-4129.

Ibarra,D., Camarero,S., Romero,J., Martínez, M.J. and Martínez,A.T. (2005) Biobleaching of eucalypt kraft pulp: Effect of including the laccase-mediator treatment at different stages of a totally chlorine-free industrial sequence. *COST Action E-23: "Biotechnology for Pulp and Paper Manufacture: From Tailor-Made Biocatalysts to Mill Application"*.

Ibarra,D., Romero,J., Martínez,M.J., Martínez,J. and Camarero,S. (2006) Exploring the enzymatic parameters for optimal delignification of eucalypt pulp by laccase-mediator. *Enzyme Microbial Technology* 39, 1319-1327.

Johansson,E.E., Lind,J. and Ljunggren,S. (2000) Aspects of the chemistry of cellulose degradation and the effect of ethylene glycol during ozone delignification of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 26, 239-244.

Li,K., Helm,R.F. and Eriksson,K.-E. (1998) Mechanistic studies of the oxidation of a non-phenolic lignin model compound by the laccase/1-hydroxybenzotriazole redox system. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 27, 239-243.

Li,K., Xu,F. and Eriksson,K.-E. (1999) Comparison of fungal laccases and redox mediators in oxidation of a nonphenolic lignin model compound. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 2654-2660.

Lindholm,C.A. (1990) Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. part 6. Strength properties. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1, 27.

Poppius-Levlin,K., Wang,W., Tamminen,T., Hortling,B., Viikari,L. and Niku-Paavola,M.L. (1999) Effects of laccase/HBT treatment on pulp and lignin structures. *Journal of Pulp and Paper Science* 25, 90-94.

Potthast,A., Rosenau,T. and Fischer,K. (2001) Oxidation of benzyl alcohols by the laccase-mediator system (LMS) - A comprehensive kinetic description. *Holzforschung* 55, 47-56.

Roncero,B., Colom,J.F. and Vidal,T. (2002) Application of post-treatments to the ozone bleaching in an Eucalyptus kraft pulp. Increasing the selectivity. Part A. *Appita Journal* 55, 305-309.

Roncero,B., Colom,J.F. and Vidal,T. (2003a) Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments? *Carbohydrate Polymers* 52, 411-422.

Roncero,M.B., Colom,J.F. and Vidal,T. (2003b) Cellulose protection during ozone treatments of oxygen delignified eucalyptus kraft pulp. *Carbohydrate Polymers* 51, 254.

Sealey,J. and Ragauskas,A.J. (1998) Investigation of laccase/N-hydroxybenzotriazole delignification of Kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 18, 403-416.

Zhang,X.-Z., Ni,Y. and Van Heiningen,A. (2000) Kinetics of cellulose degradation during ozone bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science* 26, 335-340.