

CAPÍTULO 7: ESTUDIO ESTADÍSTICO. SECUENCIA LRE

RESUMEN

La pasta de lino se blanquea mediante la secuencia TCF (LRE) incluyendo una etapa de tratamiento enzimático con lacasa y HBT como mediador (L), una etapa reductora (R) con NaBH_4 y una etapa de extracción alcalina (E). El sistema lacasa mediador se optimiza aplicando un plan estadístico secuencial de cuatro variables. Los márgenes de variación de dichas variables son: dosis de lacasa (1 a $20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$), dosis de HBT (0,1 a 2 %odp), tiempo de aplicación (0,5 a 6,5 h) y presión de oxígeno en el reactor (0,2 MPa a 0,6 MPa). Se estudia la influencia de estas variables en las propiedades de la pasta y de los efluentes después de la etapa E en la secuencia LRE.

Los resultados presentan valores de 3,2 a 7,3 de índice kappa, 44,0 y 56,7 %ISO de blancura y de $924 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ y $866 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de viscosidad. Se han obtenido modelos matemáticos que predicen las propiedades de índice kappa y blancura en función de los factores del proceso. Según los modelos obtenidos en los márgenes estudiados, las variables más influyentes en las propiedades de la pasta son la dosis de lacasa, la dosis de HBT y el tiempo. La variación de presión de oxígeno en el reactor entre 0,2 MPa y 0,6 MPa no influye en las propiedades de índice kappa y blancura.

7.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 6 se ha realizado la optimización de las dosis de enzima y mediador y del tiempo en las secuencia LE, que consistía en un biotratamiento con lacasa y HBT, más una etapa de extracción alcalina. Se ha observado la gran eficiencia del biotratamiento con lacasa comercial de *Trametes villosa* junto con el mediador HBT para deslignificar pasta de lino.

El efecto principal de la extracción alcalina en los procesos de blanqueo industrial es la disolución de la lignina, que tiene lugar por la ionización de los grupos ácidos formados en la lignina durante las etapas previas (García et al. 1984). Además de la eliminación de material orgánico, esta etapa permite la reactivación de la lignina

residual. Las oxidaciones ácidas llevan a una modificación de la estructura molecular de la lignina y a la formación de grupos que la bloquean y que impiden su oxidación en etapas de blanqueo posteriores, estos grupos se pueden eliminar en condiciones alcalinas. Después de una etapa de blanqueo aunque el oxidante se encuentre en exceso, queda una lignina residual en la pasta. Si se realiza una extracción alcalina, la pasta se puede blanquear en etapas posteriores. Es sabido que el sistema lacasa mediador introduce grupos carbonilo y carboxilo 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;Freudenreich et al. 1998). La oxidación de la pasta durante el proceso de blanqueo puede introducir grupos carbonilo en la estructura de carbohidratos de la celulosa. Estos grupos se degradan en una posterior etapa de extracción alcalina, por lo que se puede producir una disminución de la viscosidad de la pasta. Una etapa reductora con borohidruro sódico (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;Dence and Reeve 1996).

En pocos trabajos se han aplicado enzimas oxidativas para el blanqueo de pastas no madereras (Camarero et al. 2004;Camarero et al. 2002;García 2003;Herpöel et al. 2002;Sigoillot et al. 2005). En la bibliografía la mayoría de los estudios tratan la influencia del sistema lacasa mediador en reacciones con los compuestos modelo de la lignina para tiempos cortos de tratamiento (Balakshin et al. 2000;Balakshin et al. 2001). En general, los estudios de deslignificación de pasta mediante el sistema lacasa mediador no suelen analizar la degradación de la celulosa a partir de la medida de la viscosidad (Balakshin et al. 1999;García 2003). En cuanto a la influencia de la concentración de oxígeno en el sistema lacasa mediador, algunos autores indican que cuando el tratamiento se realiza en un reactor a presión, un aumento en la presión de oxígeno produce un aumento de la deslignificación de la pasta (Balakshin et al. 2001;Call and Mücke 1997;Oudia et al. 2004). También se ha observado que se produce un aumento en la deslignificación de la pasta de lino y una disminución de la viscosidad después de aplicar la secuencia LP cuando el tratamiento se realiza en el reactor a presión respecto al tratamiento a presión atmosférica (García 2003).

En el presente capítulo se utiliza un plan estadístico secuencial para estudiar la influencia de las variables del tratamiento lacasa mediador (dosis de lacasa, dosis de mediador, tiempo de actuación y presión de oxígeno en el reactor) en las propiedades de la pasta (blancura, índice kappa y viscosidad) después de realizar una etapa reductora y una extracción alcalina.

7.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se indican las materias primas utilizadas, las condiciones generales de aplicación de las distintas etapas y los análisis realizados en este capítulo. En el capítulo 2 “Materiales y Métodos” se describe la metodología de manera más detallada.

7.2.1 MATERIA PRIMA

La pasta inicial es la pasta cruda de lino después de un lavado ácido, sus propiedades se muestran en la Tabla 7-1. La enzima utilizada es una lacasa comercial de *Trametes villosa* proporcionada por Novozymes® (Ref. NS-51002) y tiene una actividad de 39,4 U·mL⁻¹. El mediador utilizado es el HBT (Fluka Ref. 54802).

Tabla 7-1. Propiedades de la pasta inicial.

| | |
|----------------------------------|------|
| Índice kappa | 10,5 |
| Blancura (%ISO) | 36,5 |
| Viscosidad (mL·g ⁻¹) | 952 |

7.2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Los diferentes tratamientos enzimáticos se realizan siguiendo un diseño secuencial, que consta de un diseño factorial 2⁴ con tres réplicas en el centro y una estrella de cuatro experiencias. Las cuatro variables o factores varían en los siguientes márgenes: X₁ ≡ dosis de lacasa (1 a 20 U·g⁻¹), X₂ ≡ dosis de HBT (0,1 a 2 %odp), X₃ ≡ tiempo de aplicación (0,5 a 6,5 h) y X₄ ≡ presión de oxígeno en el reactor (0,2 a 0,6 MPa).

Por cuestiones de estabilidad experimental y admitiendo que se espera que en el estudio estadístico se utilicen todas las experiencias previstas en el diseño secuencial, se decide realizar los 23 tratamientos de la etapa L “en bloque” al inicio del estudio. La etapa E y los diferentes análisis de pastas y efluentes se realizan según los resultados estadísticos que se obtienen en el estudio del diseño secuencial. Los resultados experimentales se analizan con el programa “EXCEL” mediante la “Herramienta para análisis: Regresión” y mediante el “Método de regresión paso a paso hacia atrás”.

7.2.3 ETAPA CON EL SISTEMA LACASA MEDIADOR (ETAPA L)

Los tratamientos se efectúan sobre 40 g de pasta inicial al 3 %odp de consistencia en una solución tamponada 50 mM en tartrato sódico a pH 4 a una temperatura de 30 °C. Se añade Tween 80 como tensoactivo. Las experiencias se llevan a cabo en un

reactor a presión. La dosis de lacasa, la dosis de mediador, el tiempo de tratamiento y la presión de oxígeno son las cuatro variables del diseño experimental y se especifican en su correspondiente apartado.

7.2.4 ETAPA REDUCTORA (ETAPA R)

A las pastas obtenidas después de la etapa L se les realiza una etapa reductora R. El objetivo de esta etapa es evitar la degradación de los hidratos de carbono en posteriores etapas alcalinas, debido a la posible formación de grupos carbonilo en la celulosa en la etapa de tratamiento enzimático. La etapa R se realiza en bolsas de polietileno, con 20 g de pasta al 5 %odp de consistencia. Las condiciones de esta etapa son 2 %odp de NaBH_4 durante 30 min a temperatura ambiente.

7.2.5 ETAPA DE EXTRACCIÓN ALCALINA (ETAPA E)

A las pastas obtenidas después de la etapa L se les realiza una etapa E de extracción alcalina. Mediante esta etapa se consigue solubilizar y extraer aquellas fracciones de lignina que no se han solubilizado durante la etapa de tratamiento enzimático ni en los correspondientes lavados. La etapa E se realiza en el reactor individual oscilante Easydye AHIBA de Datacolor, con 5 g de pasta al 5 %odp de consistencia. Las condiciones de esta etapa son 1,5 %odp de NaOH durante 120 min a una temperatura de 90 °C.

7.2.6 PROPIEDADES DE LAS PASTAS

Después de realizar la etapa E se caracterizan las muestras, se miden las propiedades de blancura, índice kappa y viscosidad según la normativa ISO correspondiente.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1 EFECTO DEL TRATAMIENTO Y ETAPA E EN LA PASTA INICIAL

En la Tabla 7-2 se describen las propiedades de la pasta inicial y de la experiencia control después de aplicar la etapa E en la secuencia RE. 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.

Tabla 7-2. Condiciones de la pasta inicial y de las experiencias control después de la secuencia RE.

| Ref. | Índice kappa | Blancura (%ISO) | Viscosidad (mL·g ⁻¹) |
|------------|--------------|-----------------|----------------------------------|
| inicial RE | 6,9 ± 0,0 | 46,1 | 910 |
| control RE | 6,8 ± 0,2 | 45,7 | 903 |

Si se comparan las propiedades de la pasta inicial (Tabla 7-1) con las propiedades de la pasta tras realizar una etapa E (Tabla 7-2), se observa que la realización de la secuencia RE, etapa reductora y extracción alcalina, supone una disminución del índice kappa, un aumento de blancura y una ligera disminución de la viscosidad de la pasta. Una parte de la lignina presente en la pasta se solubiliza en la secuencia RE.

7.3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la realización del diseño factorial las variables se han codificado en factores de nivel -1, 0 y 1. En la Tabla 7-3 se muestra la relación entre las variables de proceso y los factores codificados de la etapa L.

Tabla 7-3. Valor de las variables para cada nivel en la etapa L.

| Variables | Factores | Niveles | | |
|-----------------------------------|----------------|---------|------|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| dosis lacasa (U·g ⁻¹) | X ₁ | 1 | 10,5 | 20 |
| dosis HBT (%odp) | X ₂ | 0,1 | 1,05 | 2,0 |
| tiempo (h) | X ₃ | 0,5 | 3,5 | 6,5 |
| presión oxígeno (MPa) | X ₄ | 0,2 | 0,4 | 0,6 |

El análisis estadístico de las propiedades de las pastas se ha realizado a partir de una planificación secuencial de las experiencias. Este diseño se basa en el análisis de las experiencias por etapas hasta completar el diseño. Después de cada una de las etapas se analizan los resultados obtenidos y se decide si es necesario realizar la siguiente etapa. La primera etapa en una planificación secuencial es el estudio del diseño factorial. Se requiere encontrar un modelo lineal que evalúe los efectos principales y sus interacciones (Etapa 1). Se realiza la prueba de homocedasticidad a partir de la variancia en el centro y el cuadrado medio residual del diseño factorial. Si la variancia es homogénea, el modelo es homocedástico, es decir, la variancia es constante en la región experimental estudiada y se puede continuar con el estudio de las posibles curvaturas (Etapa 2). Para ello se estima un modelo lineal a partir de los términos declarados significativos en el diseño factorial anterior y las repeticiones del centro para comprobar si alguno de los términos cuadráticos es significativo (Etapa 3). Si el término representativo cuadrático es significativo se amplía el diseño y se añade

la estrella de experiencias para desconfundir los términos cuadráticos (Etapa 4). Por último se realiza la verificación del modelo obtenido (Etapa 5).

En primer lugar se estudia el diseño factorial fraccionado 2^{4-1} a partir de las experiencias LRE 1, LRE 2, LRE 3, LRE 4, LRE 5, LRE 6, LRE 7 y LRE 8 (Tabla 7-4). Se realiza el gráfico probabilístico del modelo saturado (Ec. 7-1). En el análisis gráfico del modelo de índice kappa y de blancura (Fig. 7-1) se observa que la distribución de puntos en el gráfico seminormal no es satisfactoria, esto puede ser debido a I) un problema de heterocedasticidad (la variancia no es constante en la región experimental), II) a la poca influencia de los factores en la respuesta, III) a un exceso de ruido experimental o IV) a que se dispone de poca información para evaluar cambios muy pequeños en la respuesta. A partir de este diseño no se puede estimar ningún modelo. Así pues, se estudia en ambos casos el diseño secuencial a partir del factorial 2^4 , para ello se realizan las 16 experiencias que se muestran en la Tabla 7-4.

$$Y_{LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad \text{Ec. 7-1}$$

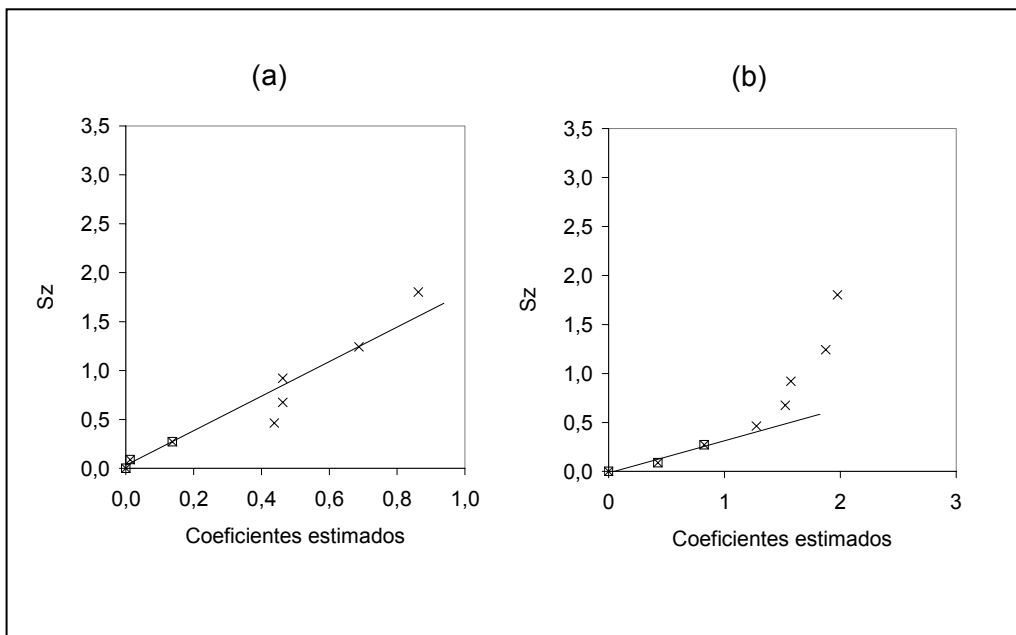


Fig. 7-1. Gráficos probabilísticos de las respuestas de índice kappa (a) y blancura (b) en la secuencia LRE a partir del diseño 2^{4-1} .

7.3.2.1 Análisis estadístico del índice kappa en la secuencia LRE

a) Índice kappa. Estudio del diseño factorial 2^4

Debido a que a partir del estudio del diseño factorial fraccionado 2^{4-1} no ha sido posible la estimación del modelo de índice kappa, se procede al estudio del diseño factorial 2^4 . Este diseño se lleva a cabo a partir de las experiencias LRE 1 a LRE 8, LRE 12 a LRE 14 y LRE A a LRE E (Tabla 7-4). Se realiza el gráfico probabilístico del modelo saturado (Ec. 7-2, Tabla 7-5 y Fig. 7-2).

Tabla 7-4. Índice kappa después de aplicar la secuencia LRE.

| x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | Ref. | Índice kappa |
|-------|-------|-------|-------|--------|---------------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | LRE 1 | $7,5 \pm 0,2$ |
| 1 | -1 | -1 | -1 | LRE A | $7,2 \pm 0,1$ |
| -1 | 1 | -1 | -1 | LRE B | $7,3 \pm 0,2$ |
| 1 | 1 | -1 | -1 | LRE 4 | $5,8 \pm 0,0$ |
| -1 | -1 | 1 | -1 | LRE C | $6,4 \pm 0,0$ |
| 1 | -1 | 1 | -1 | LRE 6 | $7,0 \pm 0,1$ |
| -1 | 1 | 1 | -1 | LRE 7 | $5,3 \pm 0,0$ |
| 1 | 1 | 1 | -1 | LRE D | $3,9 \pm 0,0$ |
| -1 | -1 | -1 | 1 | LRE E | $7,2 \pm 0,2$ |
| 1 | -1 | -1 | 1 | LRE 2 | $7,2 \pm 0,1$ |
| -1 | 1 | -1 | 1 | LRE 3 | $7,3 \pm 0,3$ |
| 1 | 1 | -1 | 1 | LRE 12 | $5,5 \pm 0,2$ |
| -1 | -1 | 1 | 1 | LRE 5 | $6,8 \pm 0,0$ |
| 1 | -1 | 1 | 1 | LRE 14 | $6,2 \pm 0,1$ |
| -1 | 1 | 1 | 1 | LRE 13 | $6,0 \pm 0,2$ |
| 1 | 1 | 1 | 1 | LRE 8 | $3,2 \pm 0,0$ |

$$Y_{IK-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

Ec. 7-2

A partir del análisis gráfico de este modelo saturado se eliminan los coeficientes considerados no significativos. Los coeficientes significativos son aquellos que se sitúan a la derecha de la recta de significación y se alejan de ella (Fig. 7-2).

Tabla 7-5. Coeficientes estimados del modelo saturado de índice kappa en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes | Sz |
|-------------------|--------------|------|
| b ₂₃₄ | 0,01 | 0,04 |
| b ₁₂₄ | -0,01 | 0,13 |
| b ₁₃₄ | -0,02 | 0,21 |
| b ₂₄ | -0,03 | 0,30 |
| b ₁₂₃ | -0,05 | 0,39 |
| b ₄ | -0,06 | 0,48 |
| b ₃₄ | -0,07 | 0,57 |
| b ₁₄ | -0,08 | 0,67 |
| b ₁₂₃₄ | 0,11 | 0,78 |
| b ₁₃ | -0,28 | 0,90 |
| b ₁₂ | -0,34 | 1,04 |
| b ₂₃ | -0,46 | 1,19 |
| b ₁ | -0,57 | 1,38 |
| b ₃ | -0,58 | 1,64 |
| b ₂ | -0,72 | 2,13 |
| b ₀ | 6,2 | - |

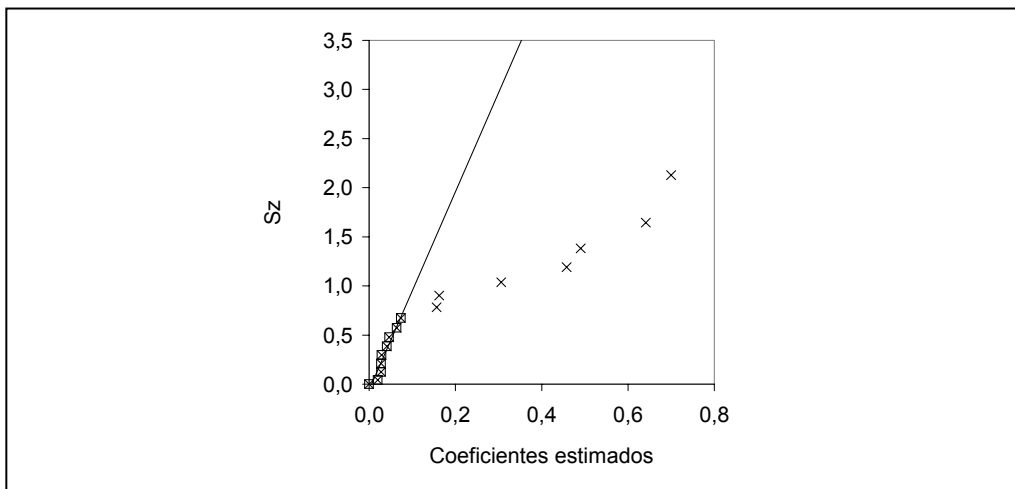


Fig. 7-2. Gráfico seminormal del modelo saturado de índice kappa en LRE.

b) Índice kappa. Estudio del modelo obtenido con los coeficientes significativos

Se estudia el modelo con los coeficientes declarados significativos en el análisis gráfico anterior (Ec. 7-3) y se determinan los coeficientes y su significación. En la

Tabla 7-6 se muestran los términos del modelo y se observa que todos ellos son significativos (Probabilidad < 0,05).

$$Y_{IK-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad \text{Ec. 7-3}$$

Tabla 7-6. Coeficientes del modelo estimado para el índice kappa en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|------------------|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b ₀ | 6,2 | 0,045 | 139 | 0,000 |
| b ₁ | -0,49 | 0,045 | -10,9 | 0,000 |
| b ₂ | -0,70 | 0,045 | -15,6 | 0,000 |
| b ₃ | -0,64 | 0,045 | -14,3 | 0,000 |
| b ₁₂ | -0,46 | 0,045 | -10,2 | 0,000 |
| b ₁₄ | -0,16 | 0,045 | -3,48 | 0,008 |
| b ₂₃ | -0,31 | 0,045 | -6,83 | 0,000 |
| b ₁₃₄ | -0,16 | 0,045 | -3,62 | 0,007 |

c) Índice kappa. Estudio de la variancia

Para poder continuar con el estudio de las posibles curvaturas del modelo, se debe verificar si la variancia es constante en el campo experimental estudiado. A partir de la comparación del cuadrado medio residual (CMR) y la variancia de los tres puntos centrales (S_c^2) se realiza la prueba de homocedasticidad, obteniendo que p value > 0,05, con lo que el modelo es homocedástico, es decir, la variancia es constante (Tabla 7-7).

Tabla 7-7. Análisis de variancia del modelo de índice kappa en LRE.

| | | | |
|----------------|----|-------------------|------|
| n | 16 | SCR | 0,48 |
| p | 7 | CMR | 0,05 |
| r | 3 | S_c^2 | 0,03 |
| v _R | 9 | F _{calc} | 0,54 |
| v _C | 2 | p value | 0,80 |

d) Índice kappa. ¿Influyen los términos cuadráticos?

Para realizar el estudio de las posibles curvaturas, en el modelo obtenido en el estudio del diseño factorial 2^4 anterior se incluyen los 8 coeficientes ya declarados significativos y el coeficiente representante de los términos cuadráticos, de modo que se obtiene el modelo de la Ec. 7-4. Se incluyen en la matriz de diseño las experiencias centrales LRE 9, LRE 10 y LRE 11 (Tabla 7-8), diseño 2^4 con tres respuestas

centrales, y se analizan las posibles curvaturas. Según el análisis estadístico (Tabla 7-9) el término representativo cuadrático tiene un coeficiente de 1,54 y resulta significativo (Probabilidad = 0,00). A partir de las experiencias centrales no se puede determinar qué factor influye de forma cuadrática en la respuesta, por lo que se deben añadir experiencias adicionales en el estudio estadístico.

Tabla 7-8. Índice kappa de las experiencias centrales después de aplicar la secuencia LRE.

| x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | Ref. | Índice kappa |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|--------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 9 | 4,8 ± 0,1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 10 | 4,4 ± 0,0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 11 | 4,8 ± 0,0 |

$$Y_{IK-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 \quad \text{Ec. 7-4}$$

Tabla 7-9. Coeficientes del modelo (Ec. 7-4) estimado para el índice kappa en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|------------------|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b ₀ | 4,7 | 0,10 | 46,2 | 0,000 |
| b ₁ | -0,49 | 0,04 | -11,2 | 0,000 |
| b ₂ | -0,70 | 0,04 | -15,9 | 0,000 |
| b ₃ | -0,64 | 0,04 | -14,6 | 0,000 |
| b ₁₂ | -0,46 | 0,04 | -10,4 | 0,000 |
| b ₁₄ | -0,16 | 0,04 | -3,6 | 0,005 |
| b ₂₃ | -0,31 | 0,04 | -7,0 | 0,000 |
| b ₁₃₄ | -0,16 | 0,04 | -4,0 | 0,004 |
| b ₁₁ | 1,54 | 0,11 | 13,9 | 0,000 |

e) Índice kappa. ¿Qué factores tienen un efecto cuadrático?

Para determinar cual de los factores tiene un efecto cuadrático en la respuesta se añade la estrella de experiencias, experiencias LRE F a LRE I, necesarias para desconfundir los términos cuadráticos (Tabla 7-10). Se analiza el modelo Ec. 7-5 que se calcula a partir del diseño factorial 2⁴ con tres experiencias centrales y cuatro correspondientes a la estrella.

$$Y_{IK-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 + b_{22}X_2X_2 + b_{33}X_3X_3 + b_{44}X_4X_4 \quad \text{Ec. 7-5}$$

Tabla 7-10. Índice kappa de la estrella de experiencias después de aplicar la secuencia LRE.

| x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | Ref. | Índice kappa |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|--------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | LRE F | 4,1 ± 0,1 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | LRE G | 4,1 ± 0,2 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | LRE H | 3,7 ± 0,2 |
| 0 | 0 | 0 | -1 | LRE I | 4,5 ± 0,1 |

f) Índice kappa. Obtención del modelo definitivo

Se obtiene el modelo que corresponde a la ecuación Ec. 7-6 a partir de las 23 respuestas. Debido a que la experiencia LRE 13 presenta un residuo elevado se calcula el intervalo de predicción de esta respuesta, $Int_{LE\ 13}$. El intervalo calculado es 3,0, valor superior al residuo 2,9, por lo que se considera una respuesta correcta.

El modelo definitivo se ha obtenido a partir de 23 respuestas y corresponde a la ecuación Ec. 7-6 con un índice de determinación (R^2) de 0,95 y una probabilidad asociada a F_{calc} de 0,00. Se presentan en la Tabla 7-11 los coeficientes del modelo y su significación. La suma de los coeficientes cuadráticos del modelo es de 1,74 similar al coeficiente del término cuadrático representativo calculado anteriormente (apartado d).

Tabla 7-11. Coeficientes del modelo completo de índice kappa en LRE.

| Coeficientes modelo | Coeficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|---------------------|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b ₀ | 4,4 | 0,16 | 27,3 | 0,00 |
| b ₁ | -0,53 | 0,09 | -5,66 | 0,00 |
| b ₂ | -0,74 | 0,09 | -7,91 | 0,00 |
| b ₃ | -0,65 | 0,09 | -7,06 | 0,00 |
| b ₁₂ | -0,46 | 0,09 | -4,84 | 0,00 |
| b ₂₃ | -0,31 | 0,09 | -3,24 | 0,01 |
| b ₁₁ | 0,77 | 0,29 | 2,63 | 0,02 |
| b ₂₂ | 0,98 | 0,29 | 3,35 | 0,00 |

$$Y_{IK-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. 7-6}$$

g) Índice kappa. Verificación del modelo definitivo

En la Tabla 7-12 se presenta el índice kappa estimado y los residuos obtenidos en el modelo. En la Fig. 7-3 se muestran los gráficos de verificación del modelo. La distribución de los residuos en función de las respuestas estimadas no sigue ningún tipo de tendencia, ver Fig. 7-3 (a) En la Fig. 7-3 (b) se observa que las respuestas de índice kappa pronosticadas por el modelo y las respuestas experimentales se sitúan en torno a una recta, las diferencias entre ambas respuestas se encuentran entre -15% y 9%. En el Gráfico Probabilístico Normal los valores de $Z:N(0,1)$ en función de los residuos se ajustan a una recta (Fig. 7-3 c). Teniendo en cuenta estos resultados, el modelo se considera estadísticamente correcto.

Tabla 7-12. Índice kappa estimado, residuos y valor de Z de la ley Normal para cada uno de los puntos del plan estadístico en LRE.

| Ref. | Índice kappa estimado | Residuos | Z:N(0,1) |
|--------|-----------------------|----------|----------|
| LRE F | 4,7 | -0,6 | -2,0 |
| LRE G | 4,7 | -0,6 | -1,5 |
| LRE 14 | 6,5 | -0,3 | -1,2 |
| LRE 8 | 3,5 | -0,3 | -1,0 |
| LRE C | 6,7 | -0,3 | -0,9 |
| LRE 7 | 5,5 | -0,2 | -0,7 |
| LRE E | 7,4 | -0,2 | -0,6 |
| LRE H | 3,8 | -0,2 | -0,5 |
| LRE 3 | 7,4 | -0,1 | -0,3 |
| LRE B | 7,4 | -0,1 | -0,2 |
| LRE 2 | 7,2 | 0,0 | -0,1 |
| LRE A | 7,2 | 0,0 | 0,0 |
| LRE 10 | 4,5 | 0,1 | 0,1 |
| LRE I | 4,5 | 0,1 | 0,2 |
| LRE 12 | 5,4 | 0,1 | 0,3 |
| LRE 5 | 6,7 | 0,1 | 0,5 |
| LRE1 | 7,4 | 0,1 | 0,6 |
| LRE 9 | 4,5 | 0,3 | 0,7 |
| LRE D | 3,5 | 0,3 | 0,9 |
| LRE 11 | 4,5 | 0,4 | 1,0 |
| LRE 4 | 5,4 | 0,4 | 1,2 |
| LRE 6 | 6,5 | 0,5 | 1,5 |
| LRE 13 | 5,5 | 0,5 | 2,0 |

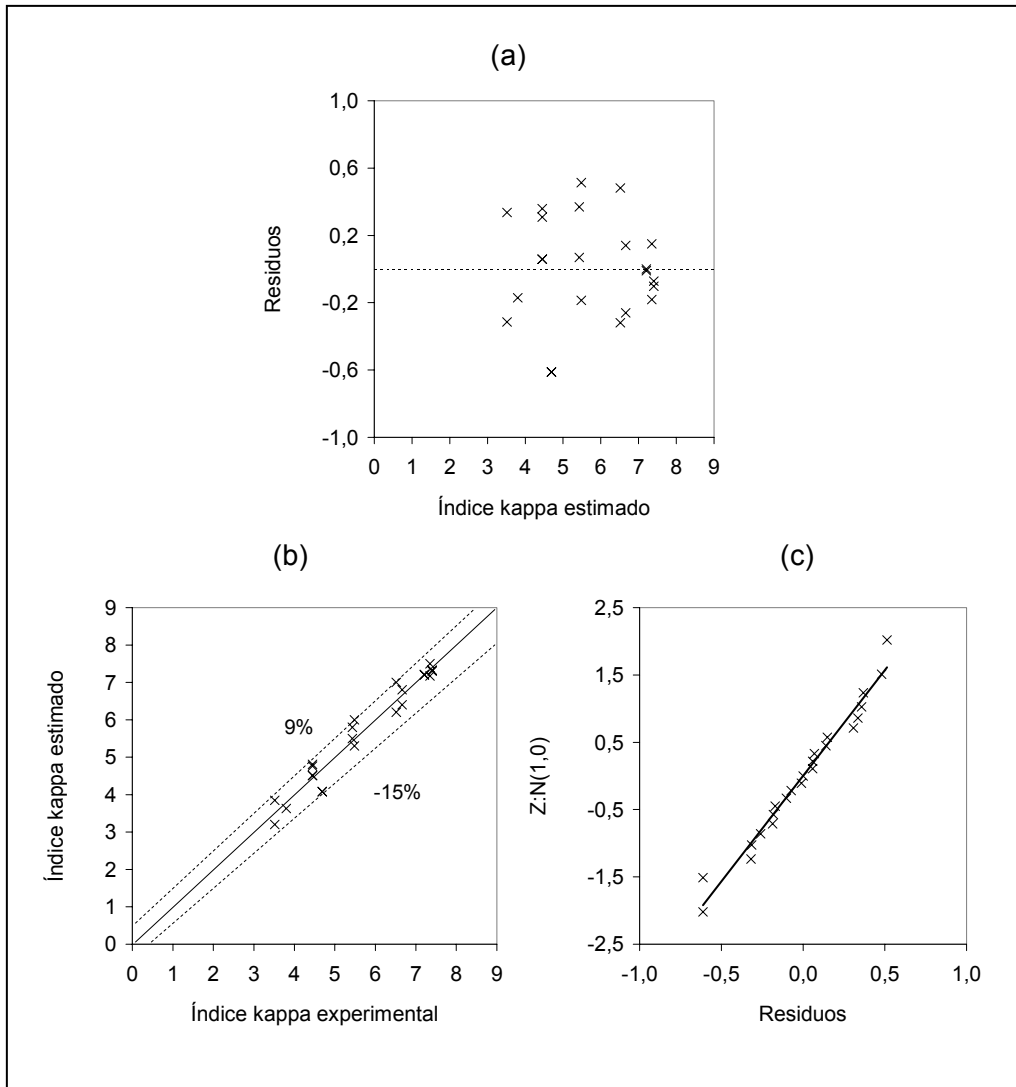


Fig. 7-3. Gráficos probabilísticos para el modelo de índice kappa, secuencia LRE. Residuos frente al índice kappa estimado (a), índice kappa estimado frente a índice kappa experimental (b) y residuos frente al valor de Z de la Ley Normal (c).

7.3.2.2 Análisis estadístico de la blancura en la secuencia LRE

a) Blancura. Estudio del diseño factorial 2^4

Debido a que a partir del estudio del diseño factorial fraccionado 2^{4-1} no ha sido posible la estimación del modelo de blancura, se procede al estudio del diseño

factorial 2⁴, a partir de las experiencias LRE 1 a LRE 8, LRE 12 a LRE 14 y LRE A a LRE E (Tabla 7-13) y se realiza el gráfico probabilístico del modelo saturado (Ec. 7-7, Tabla 7-14 y Fig. 7-4).

Tabla 7-13. Blancura después de aplicar la secuencia LRE.

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Ref. | Blancura (%ISO) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|-----------------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | LRE 1 | 46,2 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | LRE A | 44,3 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | LRE B | 44,0 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | LRE 4 | 47,3 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | LRE C | 45,6 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | LRE 6 | 45,1 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | LRE 7 | 48,6 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | LRE D | 55,4 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | LRE E | 43,0 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | LRE 2 | 44,9 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | LRE 3 | 44,2 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | LRE 12 | 47,4 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | LRE 5 | 44,8 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | LRE 14 | 45,3 |
| -1 | 1 | 1 | 1 | LRE 13 | 46,4 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | LRE 8 | 56,7 |

$$Y_{B-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 \quad \text{Ec. 7-7}$$

A partir del análisis gráfico de este modelo saturado se eliminan los coeficientes considerados no significativos. Los coeficientes significativos son aquellos que se sitúan a la derecha de la recta de significación y se alejan de ella (Fig. 7-4).

Tabla 7-14. Coeficientes estimados del modelo saturado de blancura en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes | Sz |
|--------------|--------------|------|
| b_{34} | 0,05 | 0,04 |
| b_{134} | 0,05 | 0,13 |
| b_{124} | 0,09 | 0,21 |
| b_{24} | 0,15 | 0,30 |
| b_{234} | 0,20 | 0,39 |
| b_4 | 0,24 | 0,48 |
| b_{1234} | 0,41 | 0,57 |
| b_{14} | 0,53 | 0,67 |
| b_{123} | 0,65 | 0,78 |
| b_{13} | 0,66 | 0,90 |
| b_1 | 1,35 | 1,04 |
| b_{23} | 1,48 | 1,19 |
| b_{12} | 1,48 | 1,38 |
| b_3 | 1,66 | 1,64 |
| b_2 | 1,92 | 2,13 |
| b_0 | 46,8 | - |

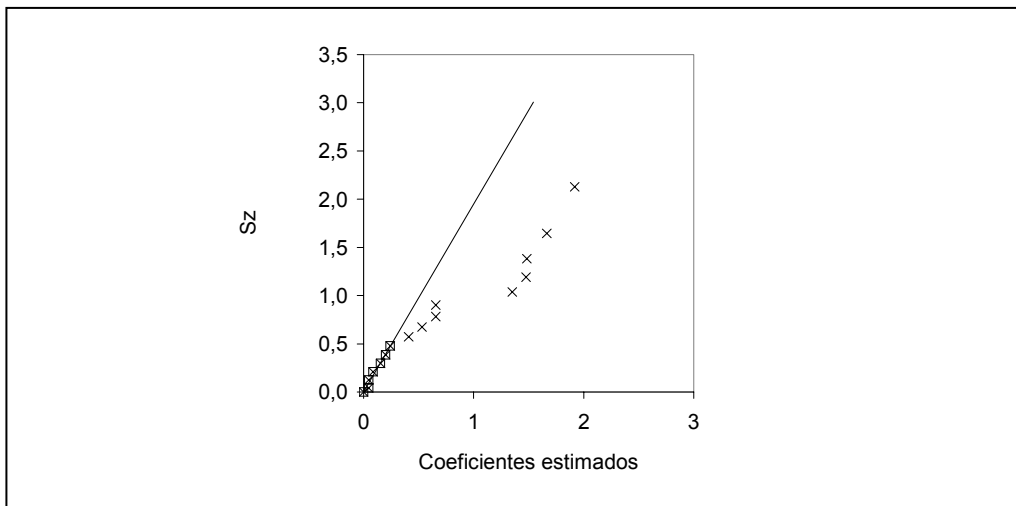


Fig. 7-4. Gráfico seminormal del modelo saturado para la blancura en LRE.

b) Blancura. Estudio del modelo obtenido con los coeficientes significativos

Se estudia el modelo con los coeficientes declarados significativos (Ec. 7-8) en el análisis gráfico anterior y se determinan los coeficientes y su significación. En la Tabla

7-15 se observa que todos los términos del modelo son significativos (Probabilidad < 0,05).

$$Y_{B-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 \quad \text{Ec. 7-8}$$

Tabla 7-15. Coeficientes del modelo estimado para la blancura en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|-------------------|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b ₀ | 46,8 | 0,15 | 312 | 0,00 |
| b ₁ | 1,48 | 0,15 | 9,86 | 0,00 |
| b ₂ | 1,92 | 0,15 | 12,82 | 0,00 |
| b ₃ | 1,66 | 0,15 | 11,12 | 0,00 |
| b ₁₂ | 1,48 | 0,15 | 9,90 | 0,00 |
| b ₁₃ | 0,66 | 0,15 | 4,38 | 0,00 |
| b ₁₄ | 0,53 | 0,15 | 3,54 | 0,01 |
| b ₂₃ | 1,35 | 0,15 | 9,02 | 0,00 |
| b ₁₂₃ | 0,65 | 0,15 | 4,37 | 0,00 |
| b ₁₂₃₄ | 0,41 | 0,15 | 2,73 | 0,03 |

c) Blancura. Estudio de la variancia

Para poder continuar con el estudio de las posibles curvaturas del modelo, se debe verificar si la variancia es constante en el campo experimental estudiado. A partir de la comparación del cuadrado medio residual y la variancia de los tres puntos centrales se realiza la prueba de homocedasticidad, obteniendo que p value > 0,05, con lo que el modelo es homocedástico, es decir, la variancia es constante (Tabla 7-16).

Tabla 7-16. Análisis de variancia del modelo de blancura en LRE.

| | | | |
|----------------|----|-----------------------------|------|
| n | 16 | SCR | 0,48 |
| p | 7 | CMR | 0,05 |
| r | 3 | S _c ² | 0,03 |
| v _R | 9 | F _{calc} | 0,54 |
| v _C | 2 | p value | 0,80 |

d) Blancura. ¿Influyen los términos cuadráticos?

Para realizar el estudio de las posibles curvaturas, en el modelo obtenido en el estudio del diseño factorial 2⁴ anterior se incluyen los 10 coeficientes ya declarados significativos y el coeficiente representante de los términos cuadráticos, de modo que se obtiene el modelo de la Ec. 7-9. Se incluyen en la matriz de diseño las experiencias

centrales LRE 9, LRE 10 y LRE 11 (Tabla 7-17), diseño 2^4 con tres respuestas centrales, y se analizan las posibles curvaturas. Según el análisis estadístico el término representativo cuadrático tiene un coeficiente de -3,55 y resulta significativo (Probabilidad = 0,00) (Tabla 7-18). A partir de las experiencias centrales no se puede determinar qué factor influye de forma cuadrática en la respuesta, por lo que se deben añadir experiencias adicionales en el estudio estadístico.

Tabla 7-17. Blancura de las experiencias centrales después de aplicar la secuencia LRE.

| x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | Ref. | Blancura (%ISO) |
|-------|-------|-------|-------|--------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 9 | 50,2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 10 | 50,1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | LRE 11 | 50,9 |

$$Y_{B-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 + b_{11}X_1X_1 \quad \text{Ec. 7-9}$$

Tabla 7-18. Coeficientes del modelo (Ec. 7-9) estimado a partir del factorial y las tres respuestas centrales para la blancura en la secuencia LRE.

| Coeficientes | Coeficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|--------------|------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b_0 | 50,4 | 0,33 | 152 | 0,00 |
| b_1 | 1,48 | 0,14 | 10,3 | 0,00 |
| b_2 | 1,92 | 0,14 | 13,4 | 0,00 |
| b_3 | 1,66 | 0,14 | 11,6 | 0,00 |
| b_{12} | 1,48 | 0,14 | 10,4 | 0,00 |
| b_{13} | 0,66 | 0,14 | 4,6 | 0,00 |
| b_{14} | 0,53 | 0,14 | 3,7 | 0,01 |
| b_{23} | 1,35 | 0,14 | 9,4 | 0,00 |
| b_{123} | 0,65 | 0,14 | 4,6 | 0,00 |
| b_{1234} | 0,41 | 0,14 | 2,9 | 0,02 |
| b_{11} | -3,55 | 0,36 | -9,9 | 0,00 |

e) Blancura. ¿Qué factores tienen un efecto cuadrático?

Para determinar cual de los factores tiene un efecto cuadrático en la respuesta se añade la estrella de experiencias, experiencias LRE F a LRE I, necesarias para desconfundir los términos cuadráticos (Tabla 7-19). Se analiza el modelo Ec. 7-10 que se calcula a partir del diseño factorial 2^4 con tres experiencias centrales y cuatro correspondientes a la estrella.

$$Y_{B-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4 + b_{11}X_1X_1 + b_{22}X_2X_2 + b_{33}X_3X_3 + b_{44}X_4X_4 \quad \text{Ec. 7-10}$$

Tabla 7-19. Blancura de la estrella de experiencias después de aplicar la secuencia LRE.

| x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | Ref. | Blancura (%ISO) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|-----------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | LRE F | 52,3 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | LRE G | 51,7 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | LRE H | 55,1 |
| 0 | 0 | 0 | -1 | LRE I | 51,3 |

f) Blancura. Obtención del modelo definitivo

El modelo definitivo se ha obtenido a partir de 23 respuestas y corresponde a la ecuación Ec. 7-11, con un índice de determinación (R²) de 0,89 y una probabilidad asociada a F_{calc} de 0,00. Se presentan en la Tabla 7-20 los coeficientes del modelo y su significación. La suma de los coeficientes cuadráticos del modelo es de -4,1 algo superior al coeficiente del término cuadrático representativo calculado anteriormente (apartado d).

$$Y_{B-LRE} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. 7-11}$$

Tabla 7-20. Coeficientes del modelo completo de blancura en LRE.

| Coefficientes modelo | Coefficientes estimados | Error típico | Estadístico t | Probabilidad |
|----------------------|-------------------------|--------------|---------------|--------------|
| b ₀ | 51,1 | 0,63 | 80,5 | 0,000 |
| b ₁ | 1,46 | 0,38 | 3,89 | 0,001 |
| b ₂ | 2,08 | 0,37 | 5,57 | 0,000 |
| b ₃ | 1,80 | 0,38 | 4,80 | 0,000 |
| b ₁₂ | 1,48 | 0,38 | 3,85 | 0,001 |
| b ₂₃ | 1,35 | 0,38 | 3,51 | 0,003 |
| b ₂₂ | -4,09 | 0,74 | -5,56 | 0,000 |

g) Blancura. Verificación del modelo definitivo

En la Tabla 7-21 se presenta la blancura estimada y los residuos obtenidos en el modelo.

Tabla 7-21. Blancura estimada, residuos y valor de Z de la ley Normal para cada uno de los puntos del plan estadístico en LRE.

| Ref. | Blancura estimada (%ISO) | Residuos | Z:N(0,1) |
|--------|--------------------------|----------|----------|
| LRE 13 | 49,3 | -2,9 | -2,0 |
| LRE 4 | 48,9 | -1,5 | -1,5 |
| LRE E | 44,5 | -1,5 | -1,2 |
| LRE 12 | 48,9 | -1,4 | -1,0 |
| LRE 10 | 51,1 | -1,0 | -0,9 |
| LRE 9 | 51,1 | -0,9 | -0,7 |
| LRE 7 | 49,3 | -0,6 | -0,6 |
| LRE 5 | 45,4 | -0,6 | -0,5 |
| LRE 6 | 45,3 | -0,2 | -0,3 |
| LRE F | 52,6 | -0,2 | -0,2 |
| LRE A | 44,4 | -0,2 | -0,1 |
| LRE 11 | 51,1 | -0,2 | 0,0 |
| LRE 14 | 45,3 | 0,0 | 0,1 |
| LRE I | 51,1 | 0,2 | 0,2 |
| LRE D | 55,2 | 0,2 | 0,3 |
| LRE C | 45,4 | 0,3 | 0,5 |
| LRE 2 | 44,4 | 0,5 | 0,6 |
| LRE B | 43,0 | 1,0 | 0,7 |
| LRE 3 | 43,0 | 1,2 | 0,9 |
| LRE 8 | 55,2 | 1,5 | 1,0 |
| LRE 1 | 44,5 | 1,7 | 1,2 |
| LRE H | 52,9 | 2,2 | 1,5 |
| LRE G | 49,1 | 2,6 | 2,0 |

En la Fig. 7-5 se muestran los gráficos de verificación del modelo. La distribución de los residuos en función de las respuestas estimadas no sigue ningún tipo de tendencia, ver Fig. 7-5 (a). En la Fig. 7-5 (b) se observa que las respuestas de índice kappa pronosticadas por el modelo y las respuestas experimentales se sitúan en torno a una recta, las diferencias entre ambas respuestas se encuentran entre -6 % y 5 %. En el Gráfico Probabilístico Normal (Fig. 7-5 c) los valores de Z:N(0,1) en función de los residuos se ajustan a una recta. Teniendo en cuenta estos resultados, el modelo se considera estadísticamente correcto.

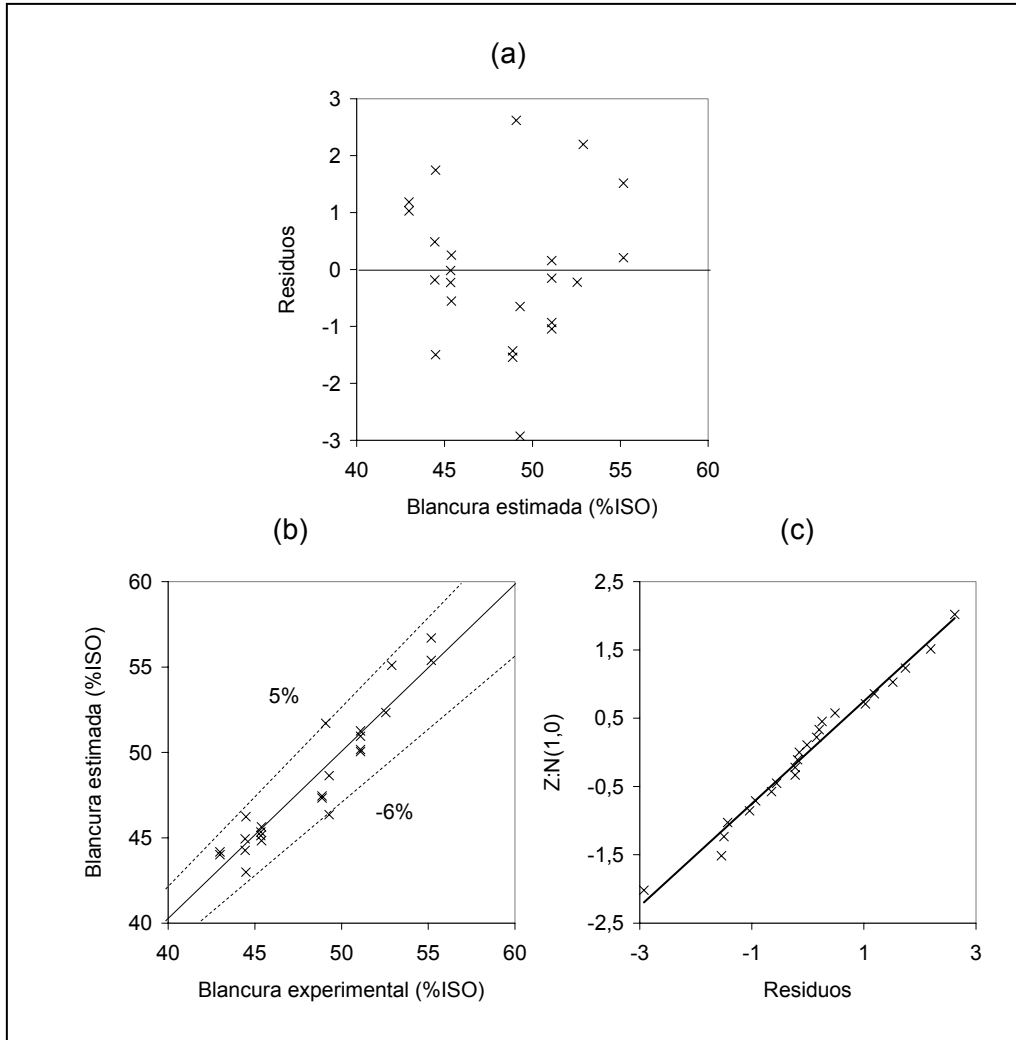


Fig. 7-5. Gráficos probabilísticos para el modelo de blancura, secuencia LRE. Residuos frente a la blancura estimada (a), blancura estimada frente a blancura experimental (b), Residuos frente al valor de Z de la Ley Normal (c).

7.3.3 ESTUDIO DE LOS MODELOS DE PROPIEDADES DE PASTA

7.3.3.1 Modelo de índice kappa en la secuencia LRE

El modelo que relaciona el índice kappa de la pasta después de aplicar la secuencia LRE y las variables de proceso corresponde a la ecuación Ec. 7-12 y predice variaciones de índice kappa de 3,2 a 7,5.

$$Y_{IK-LRE} = 4,4 - 0,53X_1 - 0,74X_2 - 0,65X_3 - 0,46X_1X_2 - 0,31X_1X_3 - 0,31X_2X_3 + 0,77X_1^2 + 0,98X_2^2 \quad \text{Ec. 7-12}$$

Donde $X_1 = (L - 10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa ($U \cdot g^{-1}$); $X_2 = (M - 1,0)/0,95$, M=dosis de HBT (%odp); $X_3 = (t - 3,5)/3$, t = tiempo de reacción (h).

Análisis del modelo matemático de índice kappa

Según el modelo, las variables que influyen en el índice kappa son X_1 dosis lacasa, X_2 dosis mediador y X_3 tiempo. La presión de oxígeno en el reactor, X_4 , no tiene ningún tipo de influencia. La variable que tiene una mayor influencia en el margen estudiado es X_2 , dosis de HBT con un coeficiente de $X_2 = -0,74$.

La interacción doble entre la variable dosis de lacasa y dosis de mediador (X_1X_2) tiene influencia en el índice kappa, seguida de la interacción dosis de mediador y tiempo (X_2X_3). La interacción doble dosis de lacasa y tiempo (X_1X_3) no influye. En el modelo los factores dosis de lacasa y dosis de HBT, X_1^2 y X_2^2 tienen influencia cuadrática en la respuesta.

Un aumento en los factores individuales provoca una disminución de índice kappa. Las interacciones dobles tienden a disminuir el índice kappa cuando los factores implicados se encuentran a niveles bajos o altos, mientras que los términos cuadráticos tienden a aumentarlo.

Análisis gráfico del modelo de índice kappa

En la figura Fig. 7-6 se muestran los gráficos de superficie cuando cada una de las variables se encuentra en su nivel bajo, medio y alto. En la figura Tabla 7-8 se muestran las curvas de nivel cuando una de las variables se encuentra en su nivel alto.

El índice kappa disminuye al aumentar los factores hasta un valor de índice kappa límite a partir del cual se obtienen valores de índice kappa ligeramente superiores (Fig. 7-6). El índice kappa mínimo obtenido en el plan es de 3,3 y corresponde a las variables $X_1 = 0,6$, $X_2 = 0,6$ y $X_3 = 1$, o sea, dosis de lacasa de $16 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h. Se observa que este valor de índice kappa mínimo se obtiene al tiempo máximo estudiado en el plan.

En el margen estudiado, un aumento del tiempo provoca una disminución de índice kappa independientemente del valor de las demás variables (Fig. 7-6 a y b), por lo que el índice kappa mínimo se obtiene a un tiempo $X_3 = 1$ (6,5 h). En cuanto a la dosis de

lacasa y HBT, el modelo predice unas dosis límite de reactivos a partir de las cuales un aumento de éstas no supone una disminución adicional de índice kappa.

En la Fig. 7-6 se observa que cuando la dosis de lacasa o la de HBT se encuentran en el nivel más bajo ($X_1=-1$, $X_2=-1$) no se produce deslignificación, aunque se aumente el tiempo de tratamiento. En cambio, cuando ambas dosis son altas ya se observa deslignificación cuando el tiempo está en el nivel bajo ($X_3=-1$).

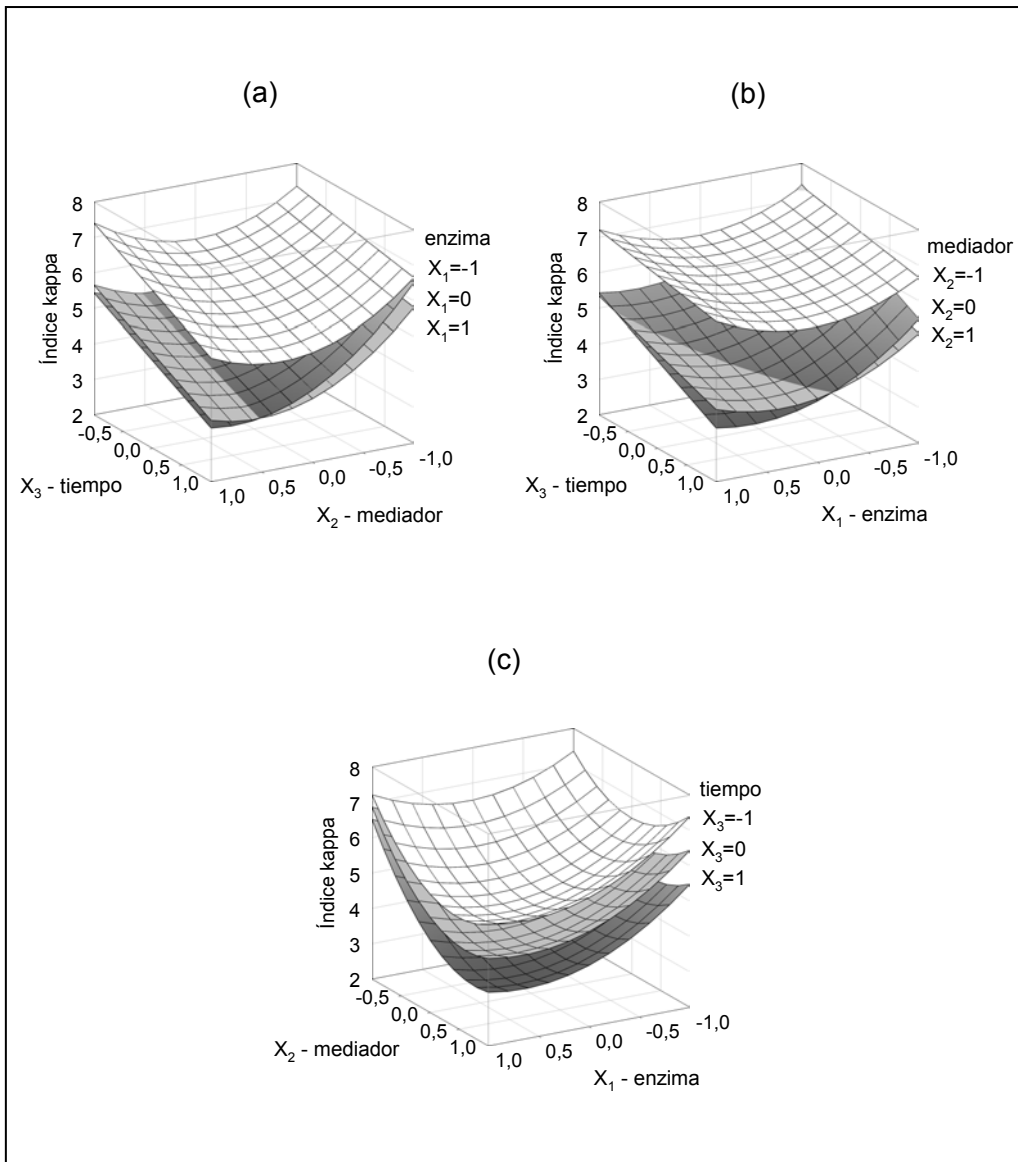


Fig. 7-6. Índice kappa en función de los factores del plan estadístico en LRE.

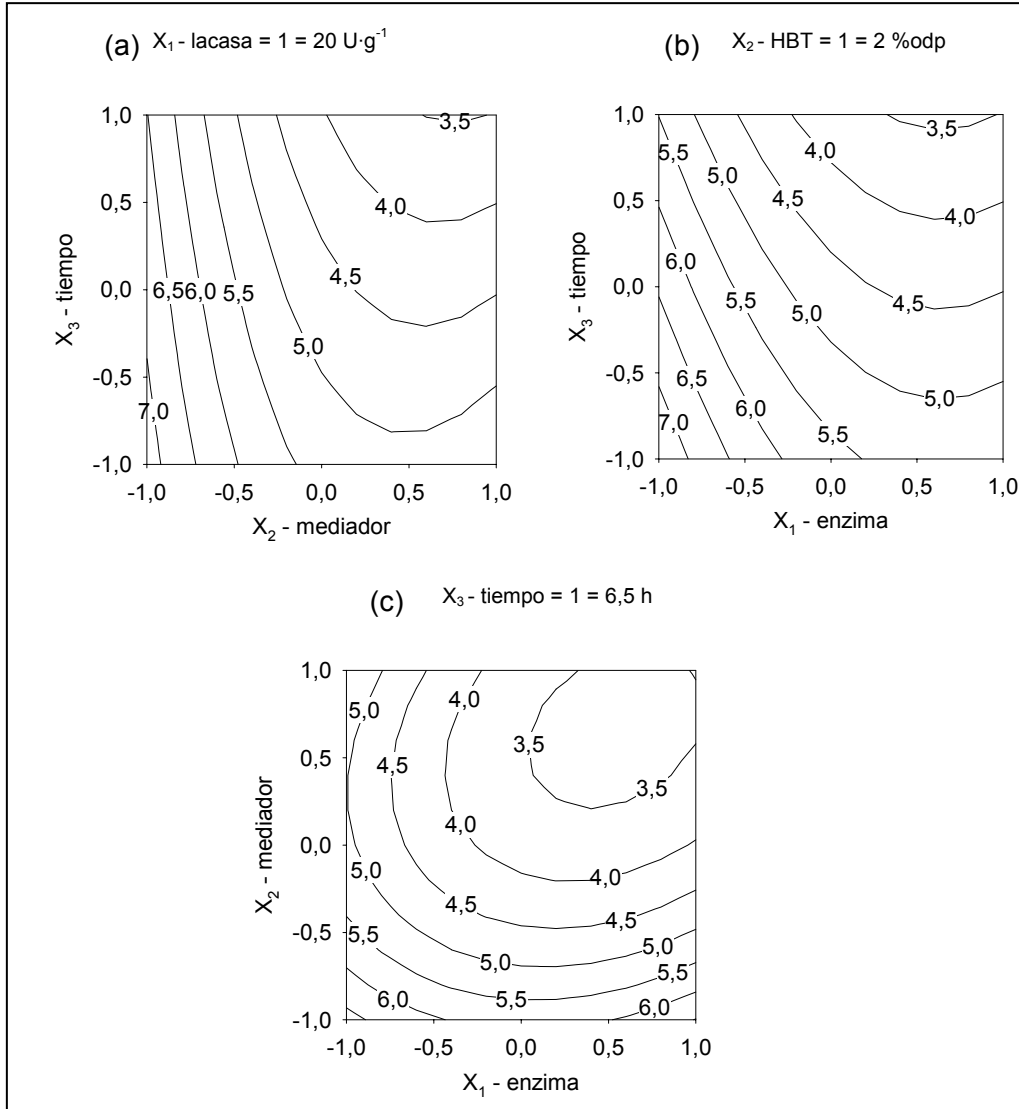


Fig. 7-7. Curvas de nivel de índice kappa de la secuencia LRE, para una dosis de lacasa $X_1=1$ (a), una dosis de mediador de $X_2=1$ (b) y un tiempo $X_3=1$ (c).

Estudio de las dosis límites de reactivos

Las ecuaciones Ec. 7-13 y Ec. 7-14 se han obtenido al derivar la ecuación del modelo respecto a los factores X_1 y X_2 e igualar a cero. Estas ecuaciones permiten calcular las dosis de lacasa y de mediador límites (X_{1-lim} y X_{2-lim} , respectivamente) a partir de las cuales un aumento en las dosis no supone una disminución de índice kappa. Estas dosis dependen del valor de las demás variables del modelo, de manera que la dosis límite de lacasa aumenta al aumentar la dosis de HBT y La dosis límite de HBT

aumenta al aumentar la dosis de lacasa y también al aumentar el tiempo de tratamiento.

$$X_{1\text{-lim}} = \frac{-(b_1 + b_{12}X_2)}{2 \cdot b_{11}} \quad \text{Ec. 7-13}$$

$$X_{2\text{-lim}} = \frac{-(b_2 + b_{12}X_1 + b_{23}X_3)}{2 \cdot b_{22}} \quad \text{Ec. 7-14}$$

Si en las ecuaciones Ec. 7-13 y Ec. 7-14 se substituyen los factores X_1 , X_2 y X_3 por el nivel bajo (-1,-1,-1) y por el nivel alto (1, 1, 1) de las tres variables en el plan se obtienen los valores de $X_{1\text{-lim}}$ y $X_{2\text{-lim}}$ e índice kappa mostrados en la Tabla 7-22 y la Tabla 7-23. Se observa que, independientemente del tiempo de tratamiento, cuando una de las dosis de reactivo es baja (X_1 o X_2), aunque la dosis del otro reactivo se encuentre en su valor límite ($X_{1\text{-lim}}$ y $X_{2\text{-lim}}$), prácticamente no se produce deslignificación. En la Fig. 7-8 se observa que la dosis límite de lacasa aumenta al aumentar la dosis de HBT, lo mismo ocurre con la dosis límite de HBT.

Tabla 7-22. Dosis límites de HBT ($X_{2\text{-lim}}$) según dosis de lacasa (X_1) y tiempo (X_3) en LRE.

| X_1 | X_3 | $X_{2\text{-lim}}$ | Índice kappa |
|-------|-------|--------------------|--------------|
| -1 | -1 | 0,0 | 6,4 |
| -1 | 1 | 0,3 | 5,0 |
| 1 | -1 | 0,5 | 5,1 |
| 1 | 1 | 0,8 | 3,5 |

Tabla 7-23. Dosis límite de lacasa ($X_{1\text{-lim}}$) en función de la dosis de HBT (X_2) y tiempo (X_3) en LRE.

| X_2 | X_3 | $X_{1\text{-lim}}$ | Índice kappa |
|-------|-------|--------------------|--------------|
| -1 | -1 | 0,05 | 6,5 |
| -1 | 1 | 0,05 | 5,8 |
| 1 | -1 | 0,64 | 5,3 |
| 1 | 1 | 0,64 | 3,4 |

Estudio de las dosis óptimas de reactivos

Cuando las dosis de reactivos son bajas, un aumento en las dosis de reactivos produce disminuciones importantes del índice kappa. A medida que las dosis son más elevadas y el índice kappa se acerca al índice kappa límite, para conseguir la misma disminución de índice kappa se deben aumentar las dosis considerablemente. Según

las ecuaciones Ec. 7-13 y Ec. 7-14 las dosis límite de lacasa y de HBT corresponden a $X_{1-lim}=0,6$ y $X_{2-lim}=0,6$, a partir de las cuales se obtiene un índice kappa límite de 3,3; no obstante, a unas dosis inferiores a las dosis límite ya se obtienen valores de índice kappa de ese mismo orden. Para obtener un índice kappa inferior a 3,5, la variable tiempo debe ser $X_3=1$ (Fig. 7-7 a y b), preferiblemente. Siendo $X_3=1$ y teniendo en cuenta que interesa la menor dosis de HBT, la dosis de lacasa (X_1) debe ser superior a 0,2, mientras que el HBT (X_2) como mínimo deberá ser superior a 0,2 (Fig. 7-7 c y b). En la Tabla 7-24 se muestran las dosis de reactivos óptimas para obtener un índice kappa inferior a 4. Como se puede observar, aceptar sólo 0,2 puntos más de índice kappa (3,5 en lugar de 3,3), supone un ahorro de HBT del 25 %.

Tabla 7-24. Dosis de reactivos óptimas para el índice kappa en LRE

| X_1 | X_2 | X_3 | Dosis lacasa ($U \cdot g^{-1}$) | Dosis HBT (%odp) | Tiempo (h) | Índice kappa |
|-------|-------|-------|--------------------------------------|---------------------|---------------|--------------|
| 0,6 | 0,6 | 1 | 16 | 1,6 | 6,5 | 3,3 |
| 0,2 | 0,2 | 1 | 12 | 1,2 | 6,5 | 3,5 |
| 0,0 | -0,2 | 1 | 10 | 0,9 | 6,5 | 4,0 |

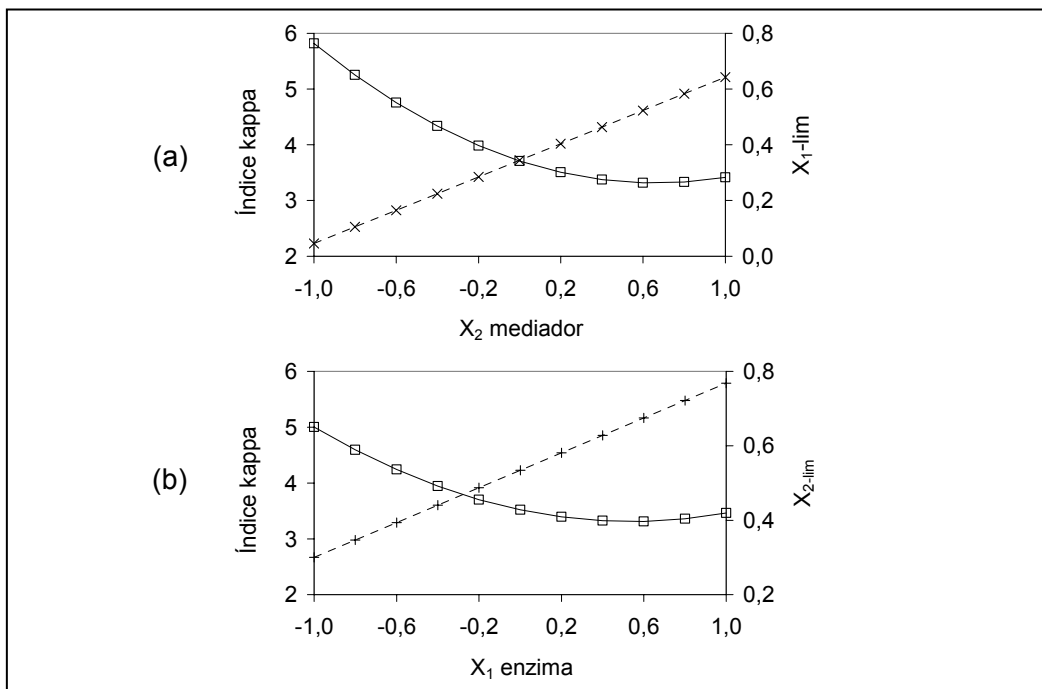


Fig. 7-8. Índice kappa (línea continua) obtenido a partir de una determinada dosis de HBT y la dosis límite de lacasa (línea discontinua) a $X_3=1$ (a). Índice kappa (línea continua) obtenido a partir de una determinada dosis de lacasa y la dosis límite de HBT (línea discontinua) a $X_3=1$ (b).

7.3.3.2 Modelo de la blancura en la secuencia LRE

El modelo que relaciona la blancura de la pasta después de aplicar la secuencia LE y las variables de proceso corresponde a la ecuación Ec. 7-15 y predice valores de blancura entre 43,0 a 55,8 % ISO.

$$Y_{B-LRE} = 51,1 + 1,46X_1 + 2,08X_2 + 1,80X_3 + 1,48X_1X_2 + 1,35X_2X_3 - 4,09X_2^2 \quad \text{Ec. 7-15}$$

Donde $X_1=(L-10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa ($U \cdot g^{-1}$); $X_2=(M-1,0)/0,95$, M=dosis de HBT (%odp); $X_3=(t-3,5)/3$, t = tiempo de reacción (h).

Análisis del modelo matemático de blancura

Según el modelo, las variables que influyen en la blancura son X_1 dosis lacasa, X_2 dosis mediador y X_3 tiempo. La presión de oxígeno en el reactor, X_4 , no tiene ningún tipo de influencia en la respuesta. La variable que tiene una mayor influencia en el margen estudiado es X_2 , dosis de HBT, con un coeficiente de 2,1.

Las interacciones dobles X_1X_2 (dosis lacasa - dosis mediador) y X_2X_3 (dosis mediador - tiempo) influyen en la blancura, mientras que la interacción X_1X_3 (dosis lacasa - tiempo) no tiene influencia en el modelo. El factor dosis de HBT, X_2^2 , tiene influencia cuadrática en la respuesta. Un aumento en los factores individuales provoca aumento de la blancura. Las interacciones dobles tienden a aumentar la blancura cuando los factores implicados se encuentran a niveles bajos o altos, mientras que el término cuadrático tiende a disminuir la blancura.

Análisis gráfico del modelo de blancura

En la figura Fig. 7-9 se muestran los gráficos de superficie cuando cada una de las variables se encuentra en su nivel bajo, medio y alto. En la figura Fig. 7-10 se muestran las curvas de nivel cuando una de las variables se encuentra en su nivel alto.

La blancura aumenta al aumentar los factores hasta un valor de blancura límite a partir del cual la blancura no aumenta. La blancura máxima obtenida en el plan es de 55,8 %ISO y corresponde a las variables $X_1=1$, $X_2=0,6$ y $X_3=1$, o sea, dosis de lacasa de $20 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h. Se observa que este valor de blancura máximo se obtiene con la dosis de lacasa y al tiempo máximos estudiados en el plan.

En el margen estudiado, un aumento de la dosis de lacasa o del tiempo provoca un aumento de blancura independientemente del valor de la dosis de HBT (Fig. 7-9), por lo que la blancura máxima se obtiene a una dosis de lacasa $X_1=1$ ($20\text{U}\cdot\text{g}^{-1}$) y un tiempo $X_3=1$ (6,5 h). En cuanto a la dosis HBT, el modelo predice una dosis límite a partir de la cual un aumento de la dosis no supone un aumento de blancura. En la Fig. 7-9 se observa que cuando la dosis de HBT se encuentra en el nivel más bajo ($X_2=-1$) no se produce aumento de blancura, aunque se aumente la dosis de lacasa y/o el tiempo de tratamiento.

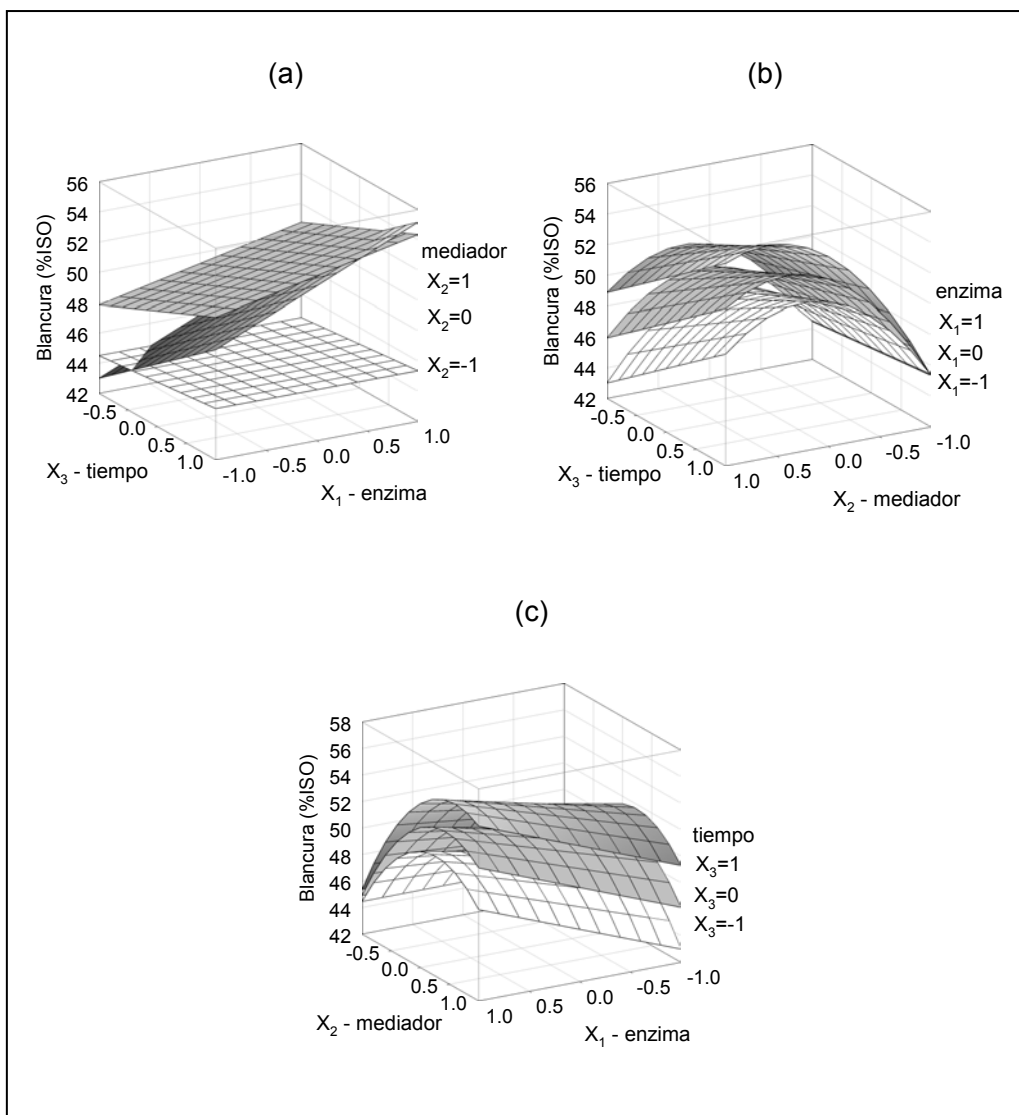


Fig. 7-9. Blancura en función de los factores del plan estadístico en LRE.

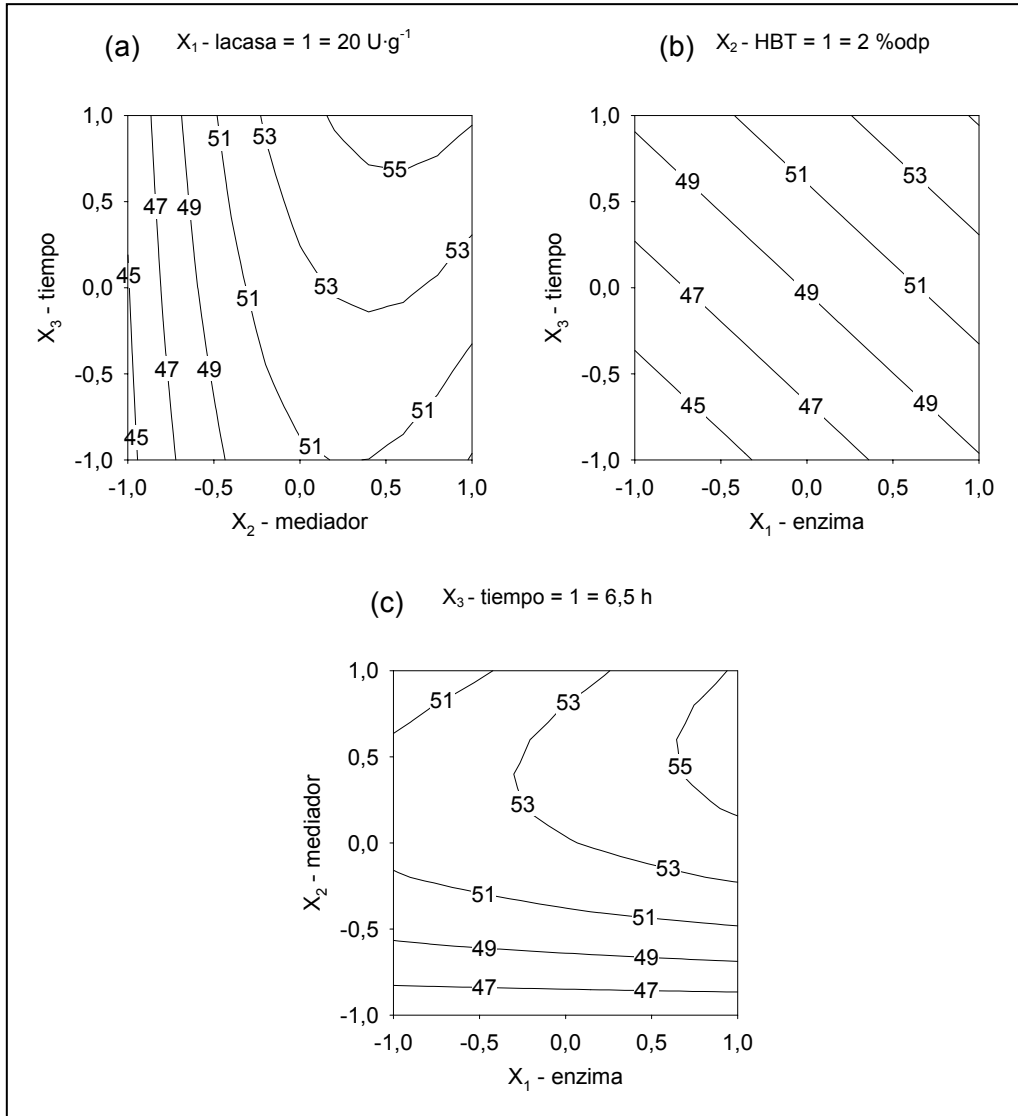


Fig. 7-10. Curvas de nivel para la blancura en LRE, para una dosis de lacasa $X_1=1$ (a), una dosis de mediador de $X_2=1$ (b) y un tiempo $X_3=1$ (c).

Estudio de la dosis límite de HBT

La ecuación Ec. 7-16 se ha obtenido al derivar la ecuación del modelo respecto al factor X_2 e igualar a cero. Esta ecuación permite calcular la dosis de mediador límite (X_{2-lim}) a partir de la cual un aumento en la dosis no supone un aumento de blancura. Esta dosis depende del valor de las demás variables del modelo, de manera que la dosis límite de HBT aumenta al aumentar la dosis de lacasa y el tiempo de tratamiento (Fig. 7-11).

$$X_{2\text{-lim}} = \frac{-(b_2 + b_{12}X_1 + b_{23}X_3)}{2 \cdot b_{22}}$$

Ec. 7-16

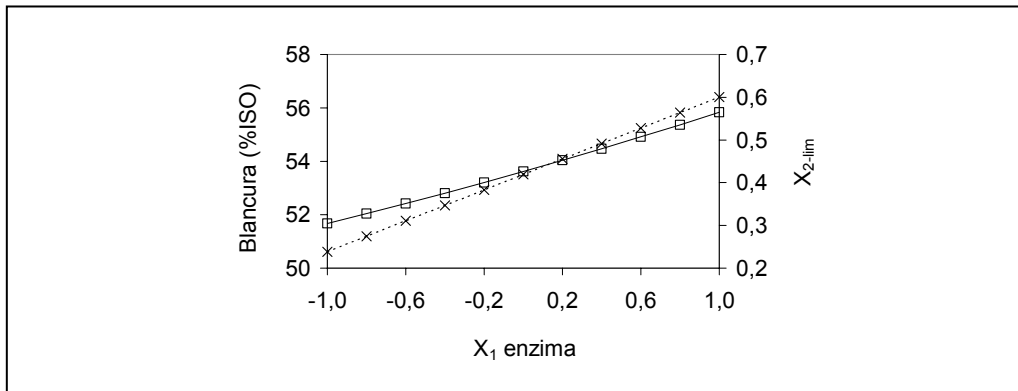


Fig. 7-11. Blancura prevista por el modelo a un tiempo $X_3=1$ (6,5 h) en LRE, blancura respecto a la dosis de lacasa y la dosis límite de HBT.

Si en la ecuación se substituye los factores X_1 y X_3 por el nivel bajo (-1,-1) y por el nivel alto (1, 1) de las variables en el plan se obtienen los valores de $X_{2\text{-lim}}$ e índice kappa mostrados en la Tabla 7-25.

Tabla 7-25. Dosis límites de HBT ($X_{2\text{-lim}}$) según dosis de lacasa (X_1) y tiempo (X_3) en LRE.

| X_1 | X_3 | $X_{2\text{-lim}}$ | Blancura (%ISO) |
|-------|-------|--------------------|-----------------|
| -1 | -1 | -0,09 | 47,9 |
| -1 | 1 | 0,24 | 51,7 |
| 1 | -1 | 0,27 | 51,1 |
| 1 | 1 | 0,60 | 55,8 |

Cuando la dosis de HBT (X_2) es baja, un aumento en las dosis produce aumentos importantes de blancura (Fig. 7-9). A medida que la dosis es más elevada y la blancura se acerca a la blancura límite, para conseguir el mismo aumento de blancura se debe aumentar la dosis considerablemente. Según la ecuación Ec. 7-16 la dosis límite de HBT cuando $X_3=1$ corresponde a $X_{2\text{-lim}}=0,6$, a partir de la cual se obtiene una blancura límite de 55,8; no obstante, a una dosis inferior a la dosis límite ya se obtienen valores de blancura de ese mismo orden.

Estudio de la dosis óptima de HBT

Para obtener una blancura superior a 55 %ISO, la variable tiempo debe ser $X_3=1$ (Fig. 7-10 a y b), preferiblemente. Siendo $X_3=1$ y teniendo en cuenta que interesa la menor

dosis de HBT, si la dosis de lacasa (X_1) es 1, el HBT (X_2) como mínimo deberá ser superior a 0,1 (Fig. 7-10 a y c). En la Tabla 7-26 se muestran las dosis de reactivos óptimas para obtener valores de blancura de 55, 54 y 53 % ISO. Como se puede observar, aceptar sólo un punto menos de blancura (54 en lugar de 55), supone un ahorro de HBT del 10 %; aceptar dos puntos menos de blancura (53 en lugar de 55), supone un ahorro del 18 % de HBT.

Tabla 7-26. Dosis de reactivos óptimas para la blancura en LRE.

| X_1 | X_2 | X_3 | Dosis lacasa ($U \cdot g^{-1}$) | Dosis HBT (%odp) | Tiempo (h) | Blancura (%ISO) |
|-------|-------|-------|--------------------------------------|---------------------|---------------|--------------------|
| 1 | 0,1 | 1 | 20 | 1,1 | 6,5 | 55 |
| 1 | -0,10 | 1 | 20 | 1,0 | 6,5 | 54 |
| 1 | -0,25 | 1 | 20 | 0,8 | 6,5 | 53 |

7.4 CONCLUSIONES

Se ha realizado una optimización de la secuencia LRE en función de las variables de proceso. Los modelos obtenidos muestran que el índice kappa disminuye al aumentar los factores hasta un valor de índice kappa mínimo de 3,3 que se obtiene a una dosis de lacasa de $16 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h. Este valor de índice kappa mínimo se obtiene al tiempo máximo estudiado en el plan. El modelo predice unas dosis límite de reactivos a partir de las cuales un aumento de éstas no supone una disminución adicional de índice kappa, estas dosis corresponden a $16 U \cdot g^{-1}$ de lacasa y 1,6 %odp de HBT.

La blancura aumenta al aumentar los factores hasta un valor de blancura máximo de 55,8 %ISO que se obtiene a una dosis de lacasa de $20 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h, o sea a la dosis de lacasa, la dosis de HBT y al tiempo máximos estudiados en el plan. El modelo de blancura predice una dosis límite de HBT a 1,6 %odp, a partir de la cual un aumento de esta dosis no supone un aumento de blancura. Aunque la dosis de HBT para obtener el índice kappa mínimo y la blancura máxima es de 1,6 %odp, a dosis próximas a 1 %odp ya se obtienen buenas propiedades de índice kappa y blancura.

Cuando ambas dosis de reactivos, lacasa y HBT se encuentran en el nivel más bajo estudiado, $1 U \cdot g^{-1}$ y 0,1 %odp, no se produce deslignificación aunque se aumente el tiempo de tratamiento. La deslignificación aumenta ligeramente cuando se aumenta una de las dosis de reactivo aunque la otra se mantenga en el nivel más bajo. La dosis baja de HBT limita más la deslignificación que la dosis baja de lacasa. Cuando la dosis de HBT se encuentra en el nivel más bajo no se produce aumento de blancura,

aunque se aumente la dosis de lacasa y/o el tiempo de tratamiento. Por lo que el factor limitante, tanto en el proceso de deslignificación como en el aumento de blancura de la pasta, es la dosis de HBT utilizada en el estudio. A partir de una determinada dosis de lacasa un aumento en la dosis de lacasa no aumenta la deslignificación pero sí aumenta la blancura de la pasta. Por lo que un aumento en la dosis de lacasa no influye en la deslignificación, pero si produciría una modificación de la lignina presente en la pasta.

7.5 **BIBLIOGRAFÍA**

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 2. The kinetics of dioxygen uptake. *Holzforschung* 54, 171-175.

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. *Holzforschung* 54, 390-396.

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.

Camarero,S., García,O., Vidal,T., Colom,J., del Río,J.C., Gutiérrez,A., Gras,J.M., Monje,R., Martínez,M.J. and Martínez,A.T. (2004) Efficient bleaching of non-wood high-quality paper pulp using laccase-mediator system. *Enzyme and microbial Technology* 35, 113-120.

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.

Freudenreich,J., Amann,M., Fritz-Langhals,E. and Stohrer,J. (1998) Understanding the lignozym-process. pp. 71-76.

García,J.A., Vidal,T. and Colom,J.F. (1984) Blanqueo de pastas en la industria papelera. ed. Publicaciones de la Universidad Politécnica de Cataluña Terrassa.

García,O. (2003) Utilización de fibras de lino en la fabricación de papel. Nuevas secuencias de blanqueo y aplicación de sistemas enzimáticos. Universidad Politécnica de Cataluña. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Terrassa. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.

Herpöel,I., Jeller,H., Fang,G., Petit-Conil,M., Bourbonnais,R., Robert,J.L., Asther,M. and Sigoillot,J.C. (2002) Efficient enzymatic delignification of wheat straw pulp by a sequential xylanase-laccase mediator treatment. *Journal of Pulp and Paper Science* 28, 67-71.

Oudia,A., Simoes,R., Queiroz,J. and Ragauskas,A. (2004) Studies on the effect of laccase mediator biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. *Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*.

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.

Sigoillot,C., Camarero,S., Vidal,T., Record,E., Asther,M., Perez-Boada,M., Martínez,M.J., Sigoillot,J.C., Asther,M., Colom,J.F. and Martínez,A.T. (2005) Comparison of different fungal enzymes for bleaching high-quality paper pulps. *Journal of Biotechnology* 115, 333-343.