

CAPÍTULO 14: CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados de los estudios realizados se obtienen diferentes conclusiones sobre las cuestiones planteadas al inicio de esta tesis. En resumen, la conclusión general es que se consigue optimizar secuencias TCF bioquímicas para blanquear pasta de lino. Gracias al estudio de la influencia de las diferentes variables de proceso en el sistema lacasa mediador se consigue un mejor conocimiento del sistema enzimático, como también, minimizar la dosis de mediador y el tiempo de tratamiento, de manera que el proceso de bioblanqueo es ahora más fácilmente aplicable en la industria. Por otro lado, el estudio de la aplicación de xilanasas en pasta de eucalipto permite conocer el potencial de estas enzimas en una posible aplicación industrial en la fábrica de pasta de Votorantim Celulose e Papel en Jacareí (Brasil).

A continuación, se detallan las diferentes conclusiones particulares:

Comparación de la secuencia química y bioquímica en pasta de lino

Ambas secuencias química (ZP) y bioquímica (LP), permiten obtener propiedades similares en la pasta final. En cambio, la DQO y el color de los efluentes de la etapa con ozono son muy inferiores a los obtenidos en la etapa con el sistema lacasa mediador. La ventaja que presenta el sistema lacasa mediador es que es fácil de aplicar en un proceso industrial, mientras que el ozono necesita de una tecnología más compleja.

Sistema lacasa mediador en pasta de lino a presión atmosférica

A partir del estudio de la influencia de la adición de oxígeno y del tiempo de tratamiento en una etapa enzimática con el sistema lacasa mediador (L) en pasta de lino a presión atmosférica se obtienen las siguientes conclusiones:

- En el biotratamiento con el sistema lacasa mediador se observan dos fases diferenciadas, tanto después de aplicar la etapa L como la secuencia LE, una primera fase de deslignificación en la que la viscosidad disminuye lentamente y una segunda fase de

deslignificación lenta, en la que se produce una gran disminución de la viscosidad.

- En cuanto a la blancura de la pasta, se observan diferentes comportamientos después de la etapa L y después de la secuencia LE. 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 se recupera posteriormente en la etapa de extracción alcalina.
- 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.
- 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 y una segunda fase de aumento lento.
- 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.
- 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.

La adición de oxígeno al sistema influye en las propiedades de la pasta tanto después de aplicar la etapa L como la secuencia LE, así como en las propiedades de los efluentes de la etapa L. En general, la adición de gas oxígeno en el sistema lacasa mediador produce un aumento de la deslignificación y de la blancura, así como también una disminución de la viscosidad para un mismo tiempo de tratamiento respecto a la etapa sin aporte adicional de oxígeno. A partir de los datos anteriores se puede deducir que un aumento en el aporte de oxígeno y una mayor concentración de oxígeno en el sistema tienen influencia en la cinética del proceso.

Optimización del sistema lacasa mediador

La aplicación de biotecnología permite blanquear fácilmente la pasta de lino mediante procesos de blanqueo TCF. Del estudio de la optimización de las variables del sistema lacasa mediador se llega a las siguientes conclusiones:

- Un aumento en la presión de oxígeno del reactor entre 0,2 y 0,6 MPa no influye en las propiedades de las pastas ni de los efluentes del sistema lacasa mediador.
- El sistema lacasa mediador no es efectivo, no se produce deslignificación ni aumento de blancura, cuando la dosis de lacasa es de $1 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ y la dosis de HBT es de 0,1 %odp.
- Las respuestas de índice kappa en 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. La mayor deslignificación se produce al realizar la etapa P en la secuencia LP.
- La realización de la etapa L, etapa E y 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.
- 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.
- 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.
- 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 y sin embargo esta lignina modificada se solubiliza en la etapa de extracción alcalina.
- La etapa P tiene un doble efecto sobre la pasta de disolución de lignina debido al pH alcalino del proceso, por la ionización de los

grupos ácidos formados en la lignina durante las etapas previas y por el proceso de oxidación del agente oxidante peróxido de hidrógeno. Aunque 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.

- 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.
- La realización de las etapas E y P en las secuencias LE y LP produce un aumento de blancura de la pasta respecto a la etapa anterior. En general, un aumento en las dosis de reactivos y/o el tiempo produce un aumento de blancura, y este aumento tiene un comportamiento similar en función de las variables de proceso en cada una de las secuencias.
- El aumento de blancura en la etapa P se debe principalmente a la adición del peróxido de hidrógeno y en menor medida al pH alcalino del proceso.
- En las secuencias LE y LP, la dosis límite de HBT a partir de la cual no mejoran las propiedades coincide tanto para el índice kappa como para la blancura y se encuentra entre 1,5 y 2 %odp. Aunque, a dosis inferiores, próximas a 1 %odp ya se obtienen buenas propiedades de las pastas.
- La mejora de las propiedades de las pastas debida al aumento en la dosis de lacasa y de HBT afecta principalmente en los primeros 30 min de tratamiento.
- En la secuencia LE, el aumento en la dosis de lacasa influye en mayor medida en el aumento de blancura de la pasta, en cambio la dosis de HBT tiene una mayor influencia en la deslignificación.
- 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
- La realización de la etapa E en las pastas supone una disminución de la viscosidad de unos 180 mL·g⁻¹, respecto a la etapa anterior. Pero no se observa una disminución de la viscosidad asociada a la realización de una etapa L anterior a la extracción alcalina.

- 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 $470 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Tampoco se observa una disminución de la viscosidad asociada a la realización de una etapa L anterior a la etapa P.
- La pasta inicial y las pastas procedentes de la etapa L, presentan una cierta cantidad de celulosa oxidada que se degrada en parte durante la medida de viscosidad y en mayor medida durante la etapa de extracción alcalina.
- La pérdida de viscosidad asociada a la celulosa oxidada se recupera si se realiza una etapa reductora a la pasta control y a las pastas después del tratamiento enzimático.
- El sistema lacasa mediador es capaz de eliminar ciertos extractivos lipofílicos presentes en las pastas; tales como el sitosterol, disminuyendo su contenido en la pasta y aumentando el de 7-oxositosterol.

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 estas variables en las propiedades de los efluentes. Las conclusiones del estudio de los efluentes del bioblanqueo son:

- La alta DQO de los tratamientos enzimáticos se debe a la utilización de la lacasa comercial, en concreto a la presencia de aditivos que contiene para evitar pérdidas de actividad enzimática durante el transporte, almacenamiento o durante el bioblanqueo.
- El color en los efluentes se debe básicamente a productos de degradación del mediador HBT.
- Los valores máximos de toxicidad medidos se encuentran por debajo de los límites que fija el Decreto 130/2003 en Cataluña de $25 \text{ equitox}\cdot\text{m}^{-3}$.
- 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.

- La actividad enzimática 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 %.
- La pérdida de actividad enzimática en el sistema se produce en los primeros 30 min de tratamiento.

La utilización de dosis de reactivos superiores a las óptimas no sólo encarece el proceso de blanqueo, sino que influye en las propiedades de los efluentes, sobre todo debido a que una sobredosificación puede dificultar la posible reutilización de estos efluentes de blanqueo.

Aplicación de xilanasas en pasta de eucalipto

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del tratamiento con diversas xilanasas comerciales en las propiedades de la pasta de eucalipto. Se determina cuál es la enzima comercial más efectiva en las condiciones de blanqueo industriales, a pH y temperatura elevados, en la fábrica de Jacareí de Votorantim Celulose e Papel (Brasil).

- La aplicación de las enzimas enzE y enzL 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.
- Las variaciones de blancura más importantes se observan después de aplicar una etapa oxidativa, etapa D o la etapa Z, en las pastas tratadas enzimáticamente, por lo que la aplicación de xilanasas facilita el blanqueo en las etapas posteriores.
- El tratamiento con xilanasas mejora las propiedades de las pastas pero no implica una disminución de la viscosidad de las pastas.
- El tratamiento con xilanasas produce un aumento de las propiedades de DQO, TOC, color y turbidez en los efluentes.

- 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, en las propiedades de las pastas. Aunque incluso en el tratamiento realizado en las condiciones más drásticas, se puede observar un efecto positivo después de la aplicación de enzimas.
- A un mismo pH de 10, una mayor proporción de licor negro en el tratamiento disminuye considerablemente la efectividad de la enzima, sobre todo 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. En cambio, un aumento de una unidad de pH por encima de 9,5 disminuye de forma considerable la eficiencia del tratamiento enzimático.
- 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.
- Los tratamientos con xilanasas permiten disminuir la dosis de dióxido de cloro utilizada para llegar a un mismo valor de blancura de 78 %ISO en $8 \text{ kgCl}_2 \cdot \text{adt}^{-1}$ o $3 \text{ kgClO}_2 \cdot \text{adt}^{-1}$.
- En cuanto a las propiedades finales de las pastas tras la secuencia OXAZDP, 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 cantidad de AOX en las pastas tratadas con xilanasas disminuye a la mitad respecto al control y se sitúa en $0,6 \text{ g} \cdot \text{adt}^{-1}$.
- La reversión de blancura mejora en las pastas tratadas con enzima, siendo 0,5 %ISO inferior al control.
- 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 $70 \text{ Nm} \cdot \text{g}^{-1}$, por lo que los tratamientos con xilanasas no afectan a las propiedades físicas de los papeles obtenidos a partir de las pastas.

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. 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. 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, para evitar un posible “carry over” de licor negro, como del pH antes del punto de aplicación de enzima.

Interés y beneficios de la tesis

En la presente tesis se ha conseguido obtener secuencias de blanqueo TCF de pasta de lino utilizando técnicas biotecnológicas que proporcionan unas buenas propiedades de pasta. La primera de ellas es un sistema lacasa mediador (lacasa comercial de *Trametes versicolor* y mediador HBT) realizado en un reactor a presión, para el que se han optimizado las variables de proceso. Gracias al estudio estadístico se han determinado las condiciones de aplicación óptimas de la etapa enzimática, disminuyendo tanto la dosis de mediador como el tiempo de tratamiento respecto a estudios anteriores. También se han caracterizado los efluentes de bioblanqueo, este estudio es relevante debido a los problemas de contaminación asociados a los efluentes industriales de blanqueo y también debido a la posibilidad de cierre de circuitos de blanqueo que ofrecen las secuencias TCF.

Por otro lado, la aplicación de xilanasas en pasta de eucalipto, permite una mayor flexibilidad de la secuencia de blanqueo. También, permite ahorrar reactivos químicos, así como 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.

Por lo tanto, el interés y los beneficios de la presente tesis consisten en:

- La importancia de la utilización de fibras de lino para la fabricación de papeles especiales de alta calidad que son blanqueables con secuencias más respetuosas con el medio ambiente.
- La posibilidad de emplear ozono como agente de blanqueo de pasta de lino.

- La aplicación de técnicas biotecnológicas en el blanqueo de pastas de lino que mejoran el proceso de blanqueo.
- La mejor comprensión de la actuación del sistema lacasa mediador en cada una de las etapas de bioblanqueo.
- La modelización de las propiedades de las pastas en cada etapa de las secuencias bioquímicas en función de las variables de proceso de la etapa enzimática.
- La disminución de la dosis de HBT y del tiempo de tratamiento en el bioblanqueo de lino con el sistema lacasa mediador.
- La caracterización de los efluentes en las secuencias bioquímicas.
- La determinación de que el mediador HBT por sí mismo no aporta toxicidad, ésta aumenta durante el proceso, pero se sitúa por debajo del límite legal.
- La determinación de la gran pérdida de actividad enzimática del sistema lacasa mediador asociada a la presencia del HBT. Que se debe tener en cuenta en futuros estudios sobre reutilización de los efluentes o sobre el tipo de dosificación del mediador.
- La aplicación de técnicas biotecnológicas en el blanqueo de pastas de eucalipto que mejoran el proceso de blanqueo.
- La selección de aquellas xilanasas comerciales que actúan al pH y la temperatura elevada del posible punto de aplicación en la fábrica de VCP.
- El estudio de la influencia de la presencia de licor negro y del pH en la efectividad del tratamiento enzimático con xilanasas.
- El potencial ahorro de dióxido de cloro debido a la aplicación de xilanasas en la secuencia industrial.