
Capítulo 1

Introducción, Objetivos y Planteamiento del Trabajo

INTRODUCCIÓN

La aparición en los últimos años de nuevas legislaciones reguladoras de los procesos contaminantes es consecuencia de la nueva concienciación ecológica y medioambiental de la sociedad. Esta preocupación medioambiental apoyada por las nuevas leyes, está presionando a las industrias que se ven forzadas a realizar cambios, adaptaciones y/o mejoras de sus procesos, con el fin de lograr procedimientos más respetuosos con el medio ambiente, es decir, con un menor impacto medioambiental.

En concreto, la industria papelera ha sido muchas veces motivo de controversias y ha aparecido como el objetivo de muchas acciones ecologistas. Esta presión ejercida tanto por la sociedad como por la nueva legislación medioambiental también ha supuesto cambios importantes en dicho sector.

Con respecto a las innovaciones realizadas por la industria papelera, la planta de blanqueo de pasta ha sido la que más modificaciones ha llevado a cabo, ya que de hecho es la sección del proceso de obtención de pasta y papel que mayor contaminación provoca. En la década de los setenta, la industria papelera aceptó el efecto negativo que el uso del cloro como agente de blanqueo tiene en el medio ambiente, y los esfuerzos se centraron en la reducción del volumen de los efluentes generados en las etapas oxidantes o en su eliminación total, mediante su reciclado hacia la caldera de recuperación. Estos intentos resultaron fallidos por los efectos corrosivos que el cloro presenta sobre los equipos del proceso. Aún así, la presión ambiental ejercida para disminuir o eliminar la formación de compuestos organoclorados durante los procesos de blanqueo (PICCIONE, 1994), ha conducido a una sustitución parcial o total del cloro por dióxido de cloro, a un mayor uso de la deslignificación con oxígeno o a un mayor consumo de peróxido de hidrógeno, dando lugar a la aparición de nuevos productos en el mercado tales como las pastas ECF (Elemental Chlorine Free) y las pastas TCF (Totally Chlorine Free).

Por los motivos antes nombrados, la producción mundial de pasta TCF va en un progresivo aumento. De hecho, las regulaciones medioambientales requerirán que los productores de pasta eliminen o reduzcan cada vez más las descargas de productos organoclorados. El

cierre de la planta de blanqueo a través del reciclado de los filtrados mediante un ciclo de recuperación, está resultando atractivo en vista a estas nuevas regulaciones. No obstante, la recirculación completa es difícil con secuencias en las que se utilice cloro o derivados del mismo, como pueden ser las ECF. Las plantas de blanqueo TCF no utilizan productos químicos derivados del cloro, eliminando así cloro y en consecuencia clorodioxinas y furanos y compuestos organoclorados (AOX). Un beneficio adicional de los procesos TCF es el alto potencial para la reutilización completa de los filtrados de la planta de blanqueo en el ciclo de recuperación (LJUNGKVIST, 1994; BARASCUD *et al.*, 1995; CATES *et al.*, 1995; JOHANSSON y CLARK, 1995; DA SILVA *et al.*, 1997).

La novedad de las secuencias TCF ha obligado a los científicos a resolver los problemas que se plantean en estos procesos. El estudio y optimización de cada una de las nuevas etapas de blanqueo es necesario. La eliminación de cloro o derivados requiere la utilización de otros agentes de blanqueo, como el oxígeno y el peróxido de hidrógeno. Pero la combinación de sólo estos dos agentes no es suficiente para obtener la misma eficiencia de la cloración. La utilización del ozono parece ser una buena posibilidad y junto con el blanqueo biológico, en concreto el empleo de xilanasas como pretratamiento en un proceso de blanqueo, son nuevas tecnologías que están avanzando rápidamente (LINDHOLM, 1989; McDONOUGH, 1995; NELSON *et al.*, 1995; STEFFES y GERMGARD, 1995; SLES *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997; POPPIUS-LEVLIN *et al.*, 1998; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998; LACHENAL y CHIRAT, 1999; BAJPAI, 1999; MENG y HSIEH, 2000; SHAH *et al.*, 2000).

El número de empresas de fabricación de pastas que utilizan ozono aumenta regularmente. Se trata de nuevas empresas, o bien de empresas que han adaptado sus secuencias para disminuir la utilización de compuestos clorados. En la Tabla 1-I se muestran algunas empresas y plantas piloto que utilizan ozono para blanquear la pasta.

Otro avance que se está produciendo en la industria papelera para hacerla más respetuosa con el medio ambiente, es la utilización de materias primas no madereras en la fabricación de papel. En los últimos años ha habido un incremento importante en la demanda de papel, que está causando, a nivel mundial, una escasez en el suministro de fibras madereras. Una posible solución a este problema puede ser la utilización de fibras de origen agrícola. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que presentan algunas de estas fibras (pajas de cereales, bagazo de caña, maíz, etc) es la baja calidad del papel obtenido, comparado con las fibras madereras. El comportamiento ante los agentes de blanqueo de estas fibras no madereras no es del todo conocido, lo que implica la necesidad de la realización de estudios que permitan la obtención de papeles de buena calidad a partir de dichas fibras.

La presente tesis se centra en la obtención de una secuencia TCF en pasta de eucalipto, que incluya una etapa de blanqueo con ozono y un pretratamiento enzimático; así como la posterior aplicación de esta secuencia TCF a una pasta de origen no maderero.

Tabla 1-I

Empresas que utilizan ozono para blanquear la pasta (VAN LIEROP *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997/98; LAMBERT, 1999)

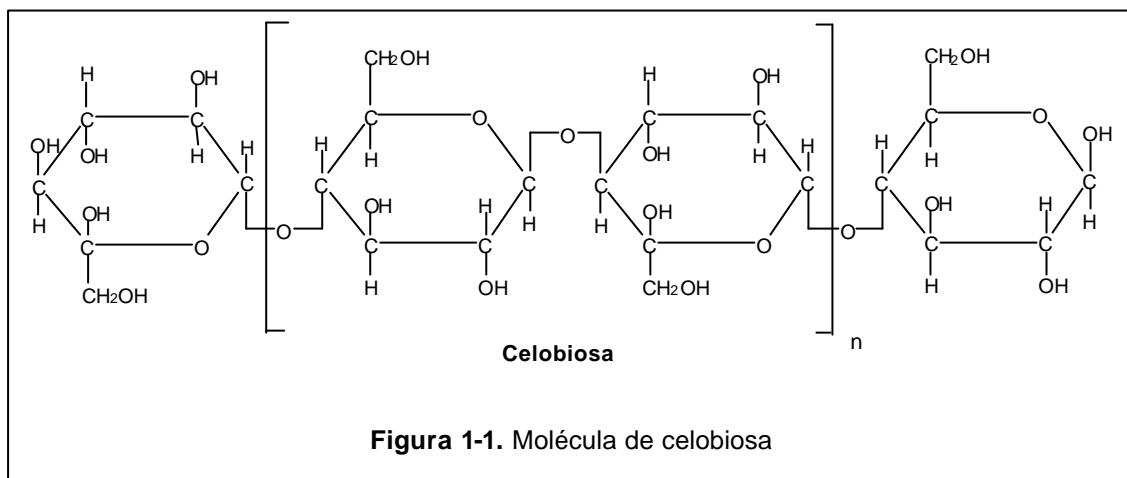
Año	Empresa	Localización	C. ^o	Cs ^{o o}	Secuencia	Tipo pasta
1971	Paprican	Pointe Claire, Que	10	HC	Z, (PZ)	mecánica
1973	Scott Paper	Muskegon, MI	15	HC	Z	kraft frond.
1973	Paprican	Pointe Claire, Que	10	HC	Z	Sulfito kraft
1975	CTP	Grenoble, France	0.5	HC	Z	mecánica
1976	Myrens Verksted	Holmen-Hellefos, Norw	5	HC	Z	Mecán., sulfito
1982	Weyerhaeuser	Longview, WA	20	LC	OZD, OZDED	kraft confí.
1982	PWA	Stockstadt, Germany	3	HC	Z	sulfito
1988	Union Camp	Eastover, SC	25	HC	OZEDDED	kraft
1989	Waagner-Biro AG	Graz, Austria	1	LC	OZP	sulfito, kraft, no maderera
1990	Kraftanlagen Heid.	Baienfurt, Germany	5	HC	OZEP	bisulfito
1990	Lenzing AG	Lenzing, Austria	100	MC	(EOP)ZP	frondosa
1991	ÖZF	Gratkom, Austria	15	LC, HC	-----	kraft, sulfito
1991	E.B.Eddy Forest Products Ltd.	Espanola, Ont.	5	LC, MC, HC	(O)Z...	kraft confí. frondos.
1991	Paprican	Pointe Claire, Que	5	MC	OZEP, OZED, O(pZE)P	todo tipo
1991	CTP	Grenoble, France	3	MC, HC	-----	todo tipo
1992	Lenzing AG*	Lenzing, Austria	400	MC	(EOP)ZP	frondosa
1992	Union Camp*	Franklin, VA	1000	HC	OZ(EO)D OZEP	kraft
1992	Sodra Skogsagama	Monsteras, Sweden	1000	--	--	kraft
1993	SCA, Ostrands Fabriker	Timra, Sweden	--	--	--	kraft
1993	Stora Cell	Skogshall, Sweden	100	--	--	kraft
1993	MoDo	Husum, Sweden	1000	MC	--	kraft coníferas
1993	Metsa-Botnia	Kaskinen, Finland	1450	MC	--	kraft coníferas
1993	Wisaforest	Pietarsaari, Finland	1000	--	--	kraft frond.
1993	Lenzing AG	Lenzing, Austria	400	--	--	sulfito
1994	Wisaforest	Pietarsaari, Finland	--	MC	--	--
1994	Petterson-Saffle	Sweden	--	MC	--	--
1995	SCA	Sweden	--	HC	--	--
1995	SAPPI	África Sur	--	HC	--	--
1995	Ponderosa	Menphis, USA	--	--	--	--
1995	Metsa Botnia	Rauma, Finlandia	--	HC	--	kraft
1996	Klabin	Brasil	--	--	TCF	kraft
1997	Votorantim	Simao, Brasil	--	--	TCF/ECF	kraft
1999	EB EDDY	Ontario, Québec	--	--	ECF	--

* instalación comercial; ^o Capacidad (t/día); ^{oo} Consistencia alta (HC), media (MC) y baja (LC)

Composición química y estructura de la pared de la fibra

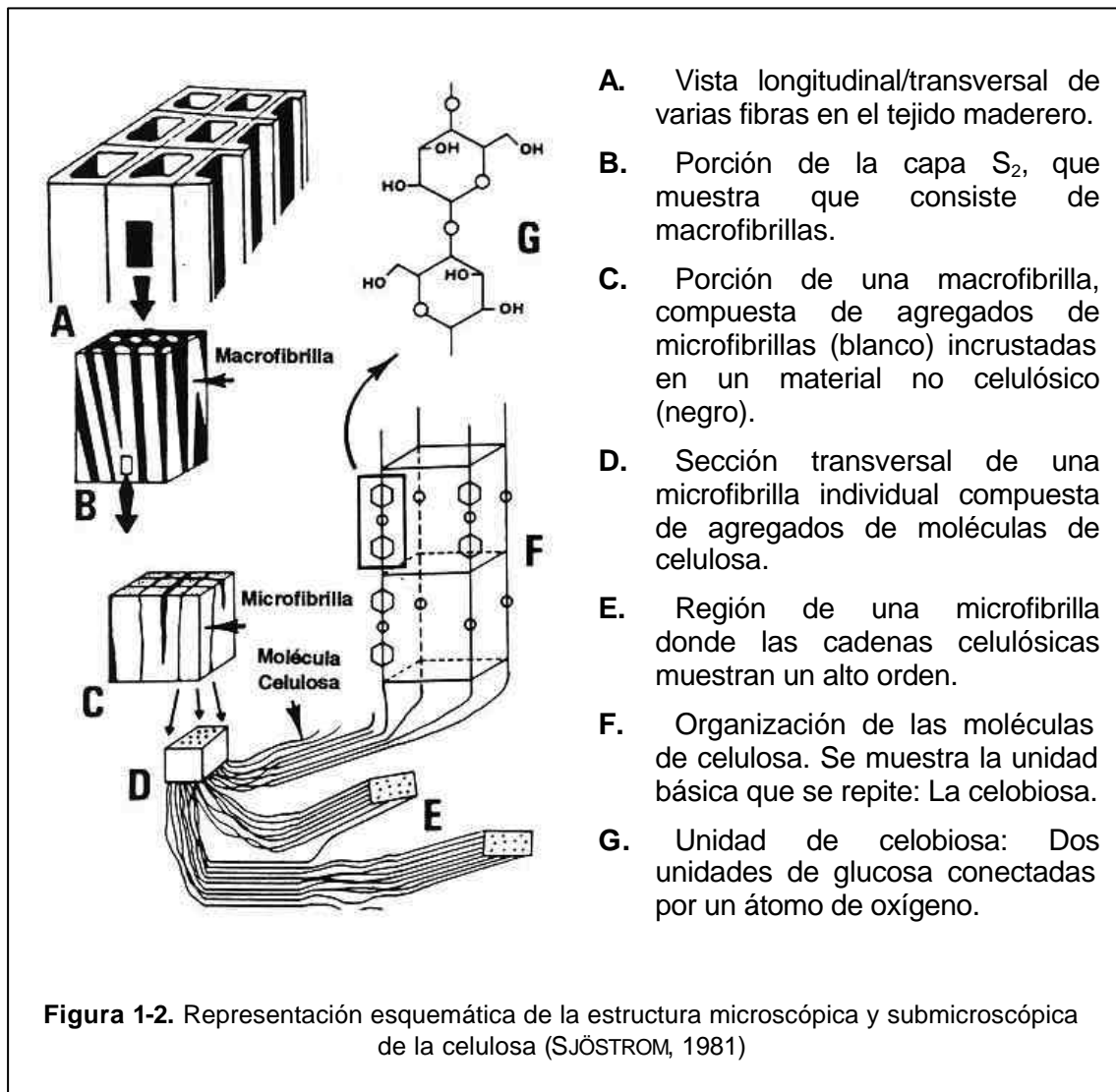
Los constituyentes químicos mayoritarios presentes en la pasta son los hidratos de carbono (celulosa y hemicelulosas) y la lignina.

La **celulosa** es un polímero completamente lineal cuya unidad básica es la D-glucosa que se enlaza sucesivamente a través de un enlace glucosídico en la configuración β (1-4), para formar moléculas de celobiososa que es la unidad más pequeña que se repite exactamente en la cadena polimérica (Figura 1-1). Cada unidad estructural (β -D-glucopiranososa) contiene tres grupos hidroxilo libres (uno primario y dos secundarios).



Las moléculas de celulosa tienen una fuerte tendencia a formar enlaces por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. Cada unidad de glucosa participa en enlaces intramoleculares y intermoleculares. La existencia de estos enlaces tiene un efecto importante en la morfología, rigidez, orientación, resistencia y reactividad que presentan las cadenas celulósicas. Los enlaces hidrógeno intermoleculares permiten una estructura fibrilar terciaria de alta cristalinidad. Las zonas que presentan elevada cristalinidad son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfos) son más accesibles y más susceptibles a todas las reacciones químicas (y favorecen el hinchamiento que se limita únicamente a la región amorfa de la fibra -hinchamiento intercrystalino- y no cambia su estructura cristalina) (OTT *et al.*, 1963; SCALLAN, 1971; GACÉN y MAILLO, 1987; GARCÍA HORTAL, 1994).

Una representación esquemática de la estructura microscópica y submicroscópica de la celulosa se presenta en la Figura 1-2. En la pared celular, las cadenas de celulosa se organizan formando agregados denominados microfibrillas. Las dimensiones de las microfibrillas no son uniformes, sino que varían según su origen y su posición dentro de la pared celular (SJÖSTROM, 1981).

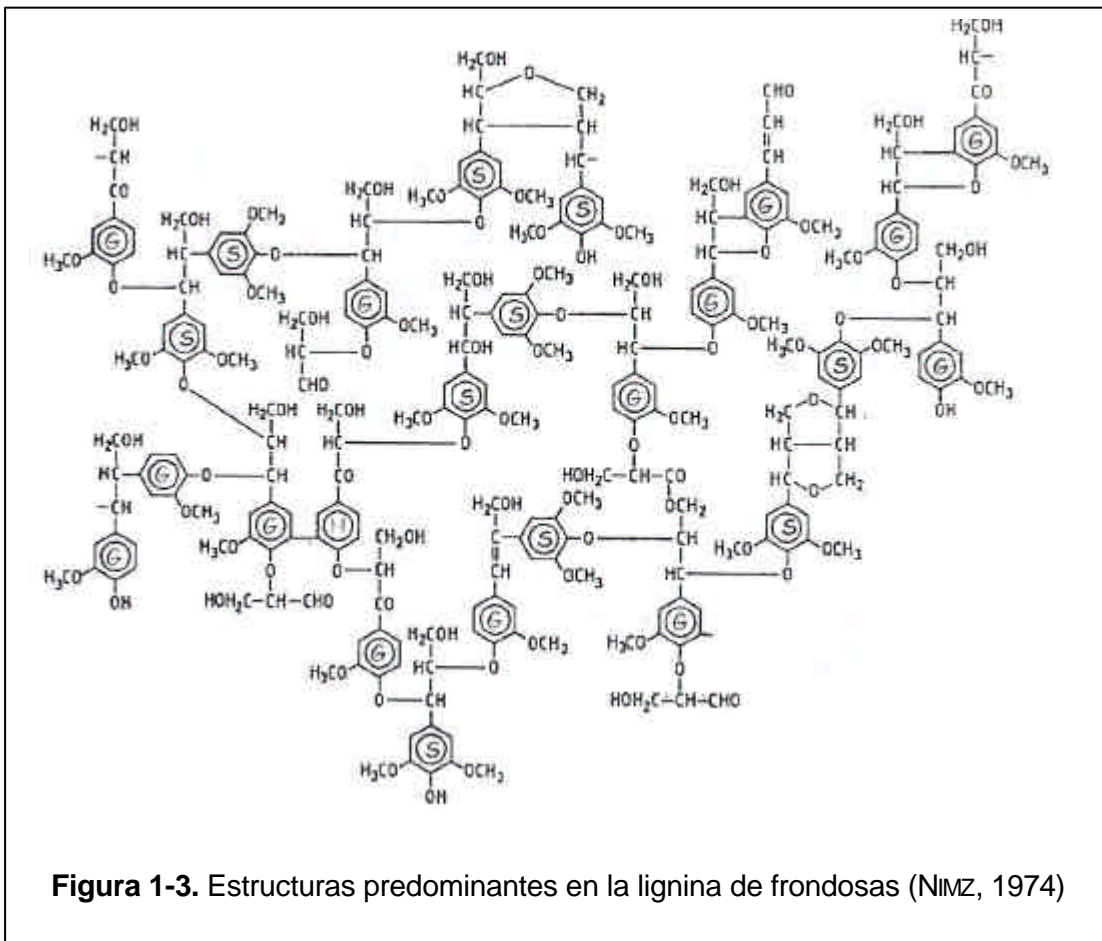


Las propiedades de los materiales celulósicos están relacionadas con el grado de polimerización de la molécula de celulosa. La resistencia del papel es debida en parte a la resistencia individual de las cadenas de celulosa, que puede disminuir por la degradación de éstas. La celulosa es esencialmente blanca por lo que no requiere blanqueo. No obstante, durante el blanqueo de la pasta para eliminar el color de otros componentes, se puede producir la degradación de la celulosa, por lo que se reduce el rendimiento y se puede producir una disminución de las propiedades físicas y mecánicas de la fibra. Esta degradación puede ser de tipo hidrolítico, oxidante, alcalino, térmico, microbiológico o mecánico (GARCÍA HORTAL, 1994; REEVE, 1996).

Las **hemicelulosas** son polisacáridos químicamente heterogéneos, constituidos por combinaciones de monosacáridos de cinco carbonos (xilosa y arabinosa) y seis carbonos (glucosa, manosa y galactosa) enlazados no uniformemente. Algunas de las hemicelulosas están asociadas con la porción celulósica, mientras que otras lo están más estrechamente

con la lignina. Actúan como matriz soporte para las microfibrillas de celulosa en la pared celular. Son de menor peso molecular, más fácilmente degradadas y con mayor posibilidad de disolución que la celulosa. Los hexosanós son más susceptibles a la degradación y solubilización en condiciones alcalinas, mientras que los pentosanós son más inestables (más sensibles) en condiciones ácidas. Las hemicelulosas son muy hidrofílicas por lo que tienen un papel importante en la capacidad de la fibra para absorber agua durante la operación de refinado, promoviendo la fibrilación interna de la fibra y favoreciendo todas las propiedades físico-mecánicas que dependen del área de enlace interfibras (GARCÍA HORTAL, 1994; REEVE, 1996).

La ***lignina*** es estructuralmente muy diferente de la celulosa y las hemicelulosas. Es un polímero fenólico, muy ramificado, tridimensional y amorfo cuyo papel principal es actuar como material incrustante en la lámina media y en las paredes de la fibra. La lignina es de carácter hidrofóbico, por lo que su presencia en las pastas inhibe la absorción de agua, el hinchamiento de la fibra y dificulta el refinado. Su porcentaje y distribución a través de las paredes celulares difiere según sus orígenes, así por ejemplo, las coníferas poseen un mayor porcentaje de lignina que las frondosas y éstas mayor que las pajas de cereales. La Figura 1-3 muestra la complejidad de la estructura de la lignina.



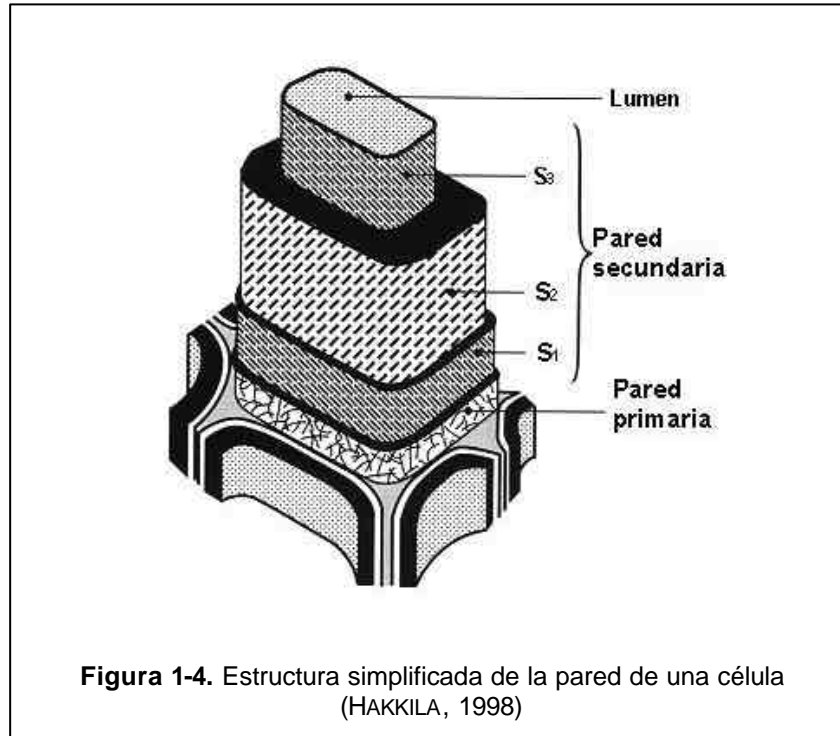


Figura 1-4. Estructura simplificada de la pared de una célula (HAKKILA, 1998)

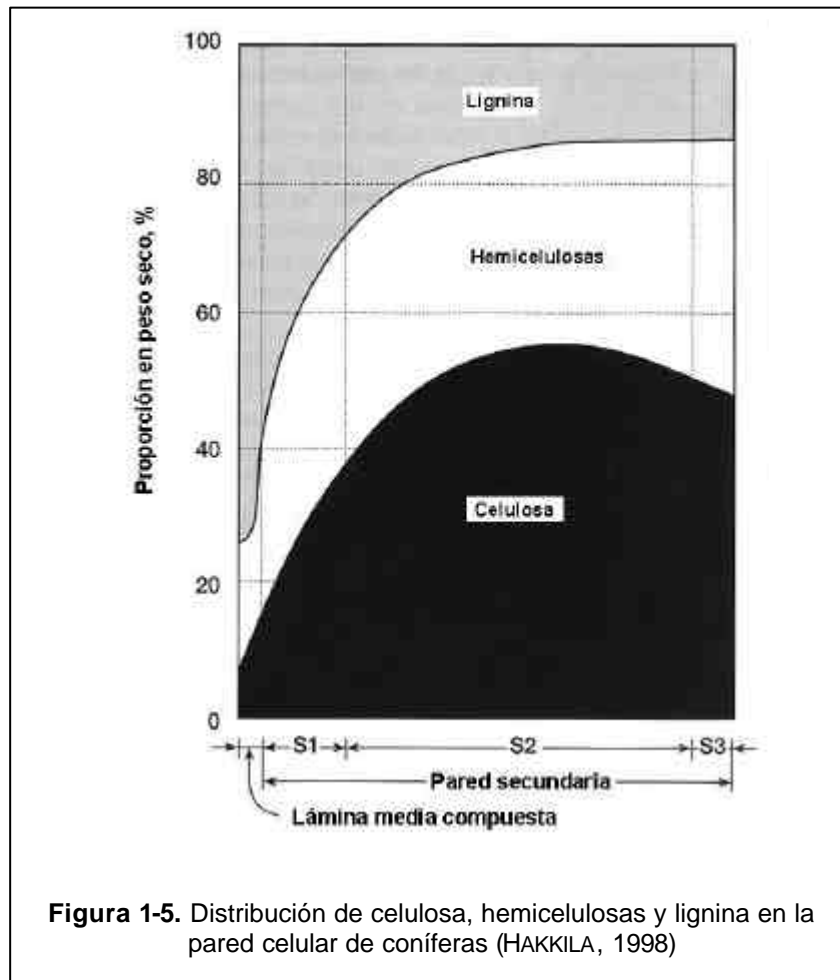


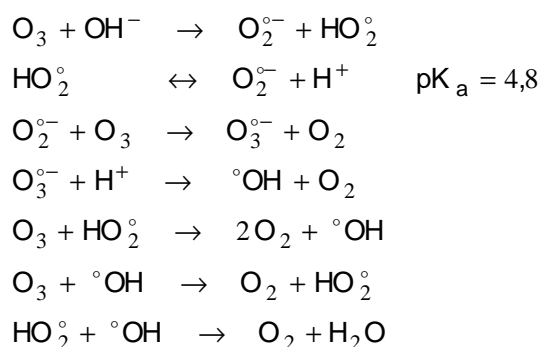
Figura 1-5. Distribución de celulosa, hemicelulosas y lignina en la pared celular de coníferas (HAKKILA, 1998)

Las células vegetales poseen paredes celulares que contienen microfibrillas de celulosa que forman un esqueleto que está rodeado de otras sustancias que actúan como matriz (hemicelulosas) y material incrustante (lignina). Un modelo generalizado de la organización típica de la pared celular se muestra en la Figura 1-4. Las fibras están constituidas de varias capas: pared primaria (P), pared secundaria externa (S₁), pared secundaria media (S₂) y pared secundaria interna (S₃). En las células maduras, la parte interna está vacía y se llama lumen. Estas capas difieren con respecto a su espesor, estructura, composición química y orientación de las microfibrillas con respecto al eje de la fibra. En la Figura 1-5 se muestra un ejemplo de la distribución de celulosa, hemicelulosas y lignina en la pared celular.

Blanqueo con ozono (Z)

El ozono tiene por fórmula química O₃ y su peso molecular es de 48. Es un gas con un elevado poder oxidante. Su potencial electronegativo es sobrepasado únicamente por el flúor y el oxígeno atómico. Es un gas fuertemente electronegativo y muy inestable, que se genera en presencia de oxígeno cada vez que se produce una descarga eléctrica. En forma gaseosa es incoloro, líquido es casi negro opaco y cuando está sólido es azul-violeta.

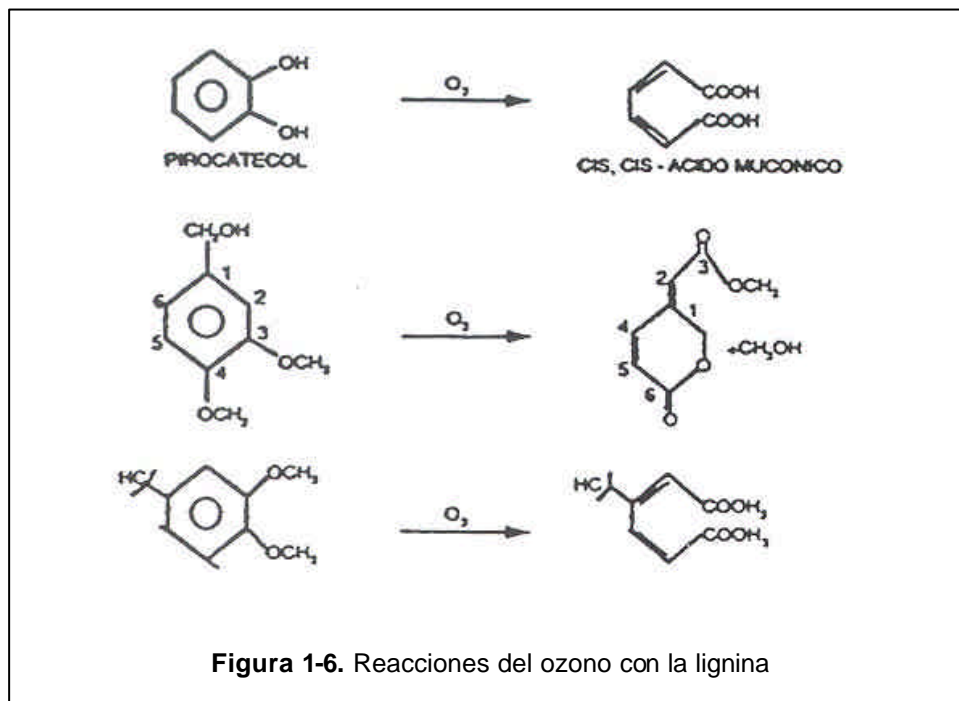
El ozono es más soluble en agua que el oxígeno, principalmente a bajas temperaturas. Sin embargo, es un gas inestable que en medio acuoso se descompone más o menos rápidamente dependiendo de las condiciones ambientales. Los principales parámetros que afectan a la estabilidad de la disolución son la temperatura, el pH, la presencia de iones metálicos y/o de peróxido de hidrógeno. En ausencia de impurezas, el aumento de la temperatura y del pH favorecen la descomposición del ozono en el agua. La descomposición del ozono puede generar radicales hidroxilo (°OH), los cuales pueden acelerar esta descomposición (GIERER y ZHANG, 1993). Las reacciones de descomposición del ozono en medio acuoso se muestran a continuación:



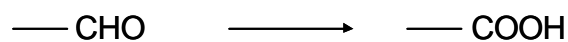
El ozono es un bactericida altamente efectivo, por lo que se utiliza en muchos casos en sustitución del cloro en el tratamiento de agua potable, ya que no introduce sustancias tóxicas ni indeseables, y el exceso de ozono siempre se descompone a oxígeno en poco

tiempo debido a su corto tiempo de vida (GARCÍA y VIDAL, 1984; HORVÁTH *et al.*, 1985; LANGLAIS *et al.*, 1991; LIEBERGOTT *et al.*, 1992).

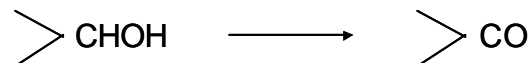
Estas propiedades del ozono lo hacen ser un buen candidato como agente de blanqueo para las secuencias TCF. El ozono reacciona con la mayoría de los grupos químicos presentes en la lignina residual, contrariamente al oxígeno y al peróxido de hidrógeno. Algunas de estas reacciones se muestran en la Figura 1-6. Pero también tiene tendencia a reaccionar con los hidratos de carbono, causando una reducción importante en la viscosidad de la pasta y, por tanto, en la selectividad del proceso (PATT *et al.*, 1991; KANG *et al.*, 1995; QUESADA *et al.*, 1998; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998). En la Figura 1-7 se resumen algunas de las reacciones del ozono con los hidratos de carbono.



Oxidación de grupos reductores



Oxidación de grupos alcohólicos



Rotura de enlaces glucosídicos por ozonólisis

Figura 1-7. Reacciones del ozono con los hidratos de carbono

Este problema de selectividad asociado al blanqueo con ozono tiende a dificultar su aplicación en el blanqueo TCF, ya que se obtienen propiedades finales de las pastas por debajo de los valores normales de mercado. Por tanto, la mejora de la selectividad del proceso es totalmente necesaria para conseguir una blancura final mediante una aplicación beneficiosa del ozono en el blanqueo TCF. Por consiguiente, el potencial de utilización del ozono queda limitado mientras no se encuentre una solución para la prevención de la degradación de los hidratos de carbono, es decir, el blanqueo con ozono requiere de un estudio para su optimización desde el punto de vista de selectividad del proceso.

Según COLODETTE *et al.* (1993) la mejora de la eficiencia y selectividad de la etapa de blanqueo con ozono (Z) puede ser conseguida:

1. Mediante tratamientos adecuados de la pasta y un control de los iones metálicos antes del estadio Z.
2. Mediante el uso de aditivos eficientes en la etapa Z.
3. Mediante un adecuado tratamiento después del estadio Z.
4. Por una adecuada localización de la etapa Z en la secuencia de blanqueo.
5. Por una adecuada distribución de la dosis de ozono entre estadios, en caso de realizar más de una etapa Z.

Existe una extensa bibliografía sobre estudios de blanqueo con ozono, sin embargo no existe un consenso general sobre cuales son las condiciones más eficientes de esta etapa, ni cuales de las anteriores sugerencias deben tenerse más o menos en cuenta, o tienen un mayor o menor efecto. Además, también depende de diferentes parámetros como por ejemplo, el tipo de materia prima, la localización en la secuencia ECF o TCF, las condiciones de aplicación, etc.

En todo caso, estas 5 sugerencias dan a entender que el blanqueo con ozono es una etapa que aún está en proceso de investigación, y aunque ha sido aplicada industrialmente en algunas empresas, todavía requiere de algunos estudios para la mejora de la selectividad del proceso, y en concreto para la obtención de pastas blanqueadas de eucalipto.

En la presente tesis se estudia la manera de incrementar la selectividad del blanqueo con ozono, realizando tratamientos antes y después de dicha etapa. Empleando diferentes técnicas de análisis, se pretende obtener mayor información sobre el beneficio de estos tratamientos aplicados, con el fin de poder elucidar los mecanismos de actuación que tienen lugar.

Tratamiento enzimático con xilanasa (X)

Desde hace varias décadas, algunos investigadores previeron que papel está compuesto de polímeros naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina), por lo que las enzimas y los microorganismos biológicos podrían ser de gran utilidad en el proceso de fabricación de

pasta y papel. Durante los últimos quince años, el número de posibles aplicaciones de las enzimas en dicho proceso ha ido incrementando, e incluso algunas de ellas han tenido aplicación industrial. En la Tabla 1-II se muestra un resumen del desarrollo de la biotecnología en el proceso de fabricación de pasta y papel.

Tabla 1-II

Resumen del desarrollo de la biotecnología en la fabricación de pasta y papel (KIRK y JEFFRIES, 1996; WONG y MANSFIELD, 1999)

Año	Desarrollo
1959	Fibrilación de la pasta mediante celulasas
1984	Refino enzimático con xilanasas
1984	Eliminación de hemicelulosas de pastas para disolver mediante xilanasas
1986	Preblanqueo con xilanasas
1988	Mejora del drenaje mediante celulasas
1988	Disminución del arrancado debido a vasos ("vessel picking") con celulasas
1989	Eliminación del pitch de la pasta mediante lipasas
1991	Destintado con celulasas y xilanasas
1993	Deslignificación de la pasta con lacasas
1996	Blanqueo con manganeso peroxidasa
1997	Eliminación depósitos de almidón en el equipo de fabricación mediante amilasas
1997	Biodispersantes enzimáticos para tratamiento de agua del proceso de fabricación
1997	Eliminación color en el reciclado del papel mediante celulasa

En concreto en el blanqueo de pastas, una de las nuevas tecnologías que está avanzando rápidamente con el fin de disminuir la utilización del cloro es el blanqueo biológico y, concretamente, el empleo de enzimas tipo xilanasas. La primera información de la posibilidad de que la xilanasas pudiera ser beneficiosa para el blanqueo de pasta kraft fue publicada por VIIKARI *et al.* en 1986. Desde entonces se han realizado diversos estudios de la aplicación de xilanasas para el blanqueo de diferentes materias primas madereras y no madereras (DU MANOIR *et al.*, 1991; PEDERSEN *et al.*, 1991; TURNER *et al.*, 1992; PEKAROVICOVA *et al.*, 1994; NELSON *et al.*, 1995; PHAM *et al.*, 1995; SILES *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997; ZHAN *et al.*, 1999; JIMÉNEZ *et al.*, 2000; SHAH *et al.*, 2000; SPIRIDON *et al.*, 2000).

Las xilanasas son enzimas (catalizadores proteínicos producidos a partir de organismos vivos) que catalizan la hidrólisis de xilanos, los cuales forman parte de las hemicelulosas presentes en las fibras celulósicas. Estas hemicelulosas se encuentran en una situación

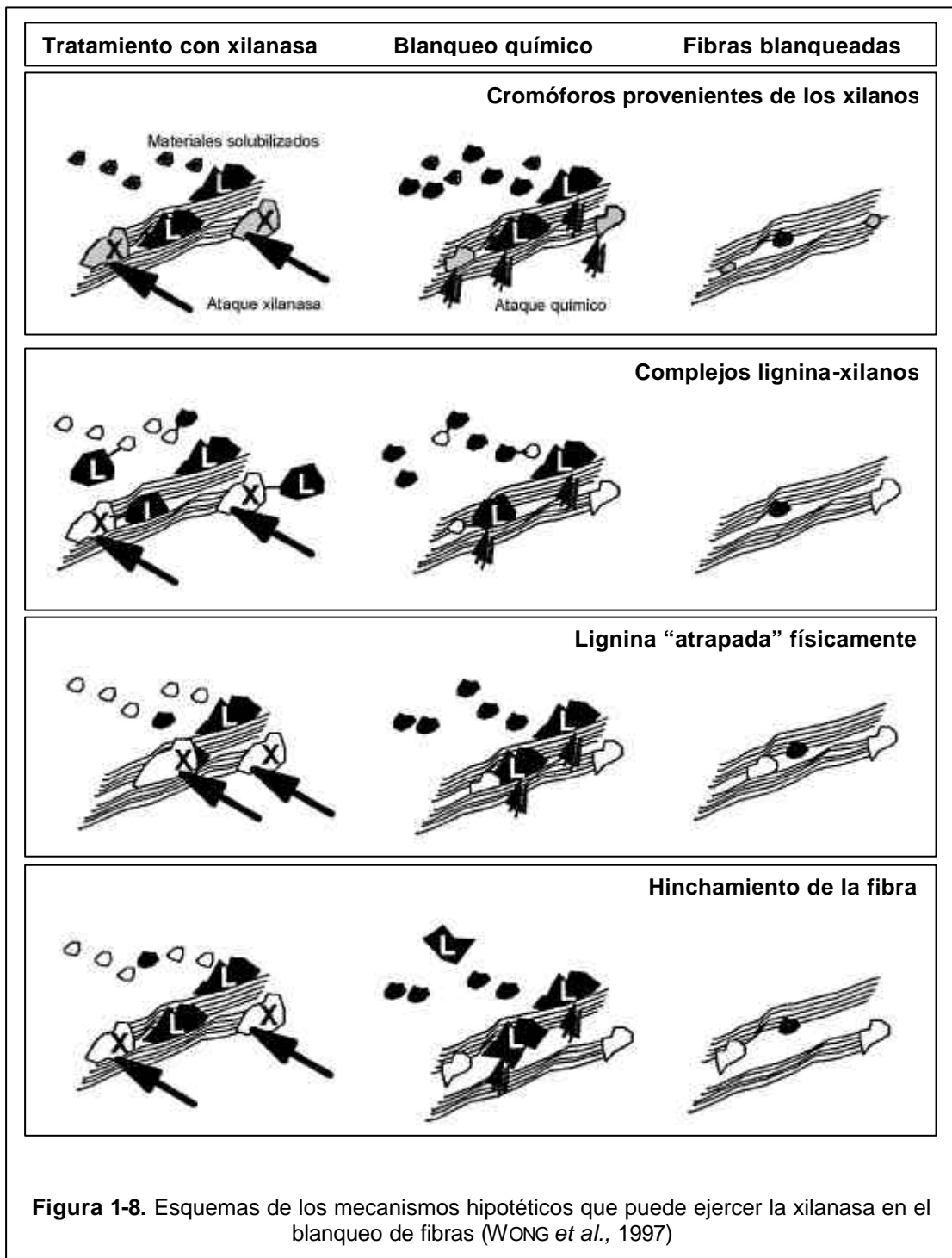
intermedia entre las cadenas ordenadas de celulosa y la fracción amorfa de lignina. El efecto positivo de la xilanasas en general se atribuye a la eliminación de estos xilanos, haciendo que desaparezca la unión existente entre la celulosa y la lignina, por lo que, al encontrarse más libre esta última, se facilita su eliminación en las posteriores etapas de blanqueo (TURNER *et al.*, 1992; PHAM *et al.*, 1995). Además, después de la cocción kraft, algunos de estos xilanos pueden estar cocrystalizados con la superficie de la fibra, actuando como barrera física al flujo de reactivos hacia el interior de la fibra, por lo que su eliminación supone facilitar la penetración de los posteriores agentes de blanqueo (VIKARI *et al.*, 1996; ALLISON *et al.*, 1997; SHAH *et al.*, 2000). En la Figura 1-8 se muestran esquemáticamente los mecanismos hipotéticos que puede ejercer la xilanasas en el blanqueo de fibras planteados por WONG *et al.* (1997).

En un principio, las aplicaciones de enzimas se realizaron a pH ácidos. Durante la cocción kraft o a la sosa y la deslignificación con oxígeno, los pH son alcalinos y las temperaturas elevadas, lo que llevó a los productores de enzimas a desarrollar formulaciones que fueran estables a estos pH y temperaturas para poder ser aplicadas en condiciones más cercanas a las industriales. En la Tabla 1-III se muestran una lista de los principales suministradores de xilanasas.

Tabla 1-III
Industrias suministradoras de xilanasas (FARRELL *et al.*, 1996)

Suministrador	Producto	pH óptimo*	T ^a óptima (° C)*
Primalco	Ecopulp [®]	4-7,5	55
Ciba-Geigy (colaboración con Genencor International Inc., U.K.)	Irgazyme 10 [®]	6-7	60
	Irgazyme 40 [®]	7-8,5	50-70
ICI (colaboración con Primalco)	Ecopulp X-200 [®]	4-7,5	55
logen	logen GS 35 [®]	5,0-7,7	45-57
	Shivex [®]	5,2-7,8	40-62
	Pulpzyme HA [®]	5-6	55
Novo-Nordisk	Pulpzyme HB [®]	6,5-8	40-50
	Pulpzyme HC [®]	6,5-9,5	40-65
	Cartazyme HS [®]	3-5,5	40-55
Sandoz	Cartazyme PS [®]	7-10	50-70
	Cartazyme SR [®]	3-5,5	50-80
Solvay	Xylanase L8000 [®]	6-8,5	40-65
Zeneca	Ecozyme [®]	6-9	45-65

*Las condiciones no son comparables directamente ya que los ensayos están hechos independientemente



En la bibliografía, la mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora, sitúan la etapa enzimática (X) después de la deslignificación con oxígeno (O), mientras que son pocas las

que la aplican antes del estadio O y además la mayoría son en secuencias ECF (VIIKARI *et al.*, 1991; NELSON *et al.*, 1994; CHRISTOV *et al.*, 1996; VIDAL *et al.*, 1997).

En este trabajo se estudia el efecto en las propiedades de la pasta, de un tratamiento enzimático con xilanasa que se aplica antes de la etapa de deslignificación con oxígeno. Existen diferentes hipótesis sobre la actuación de la xilanasa que se intentarán verificar en el presente trabajo.

Tipo de materia prima: Utilización de fibras no madereras

Desde la invención del papel, diversas fibras se han usado en su fabricación, pero hasta hace sólo poco más de un siglo la industria papelera no comenzó a usar la madera como materia prima. La disponibilidad de grandes cantidades de esta nueva materia prima permitió que las cantidades elaboradas de pastas y derivados se expandieran progresivamente con el transcurso de los años. Las producciones mundiales de pastas celulósicas de la madera y del papel, cartón y manipulados han aumentado en las últimas décadas, siendo el crecimiento mucho mayor en países desarrollados. Todo ello ha llevado consigo un consumo de madera de la misma magnitud que el de petróleo y el de cereales y aún mayor que el de acero.

En los últimos años ha habido un importante incremento en la demanda de papel. La actual producción anual de pasta no puede hacer frente la demanda, que sigue creciendo drásticamente. Además, cada vez se tiende más a una disminución en la tala masiva e indiscriminada de árboles para evitar el problema de la despoblación forestal. Esto conduce a un progresivo aumento de la escasez de materia prima maderera y puede dar lugar a una gradual deforestación en algunas áreas del planeta (SABHARWAL y YOUNG, 1996; JIMÉNEZ *et al.*, 1997).

Concretamente, existen dos materias primas de interés estratégico para el sector papelero español, que son la madera de *Eucalyptus* y las fibras de origen agrícola.

El género *Eucalyptus* es originario, fundamentalmente, de Tasmania y Australia, donde existen más de 500 especies, muchas de las cuales se han aclimatado por todo el mundo. En España está representado desde hace un siglo y medio por un número reducido de especies, principalmente por *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus camaldulensis*. Andalucía Occidental y Galicia reúnen condiciones idóneas para el cultivo del eucalipto, obteniéndose producciones entre 6 m³ por Ha/año en Andalucía (similares a las de Portugal) y 15 m³ por Ha/año, que se obtienen en el Noroeste peninsular (web ENCE, 2001).

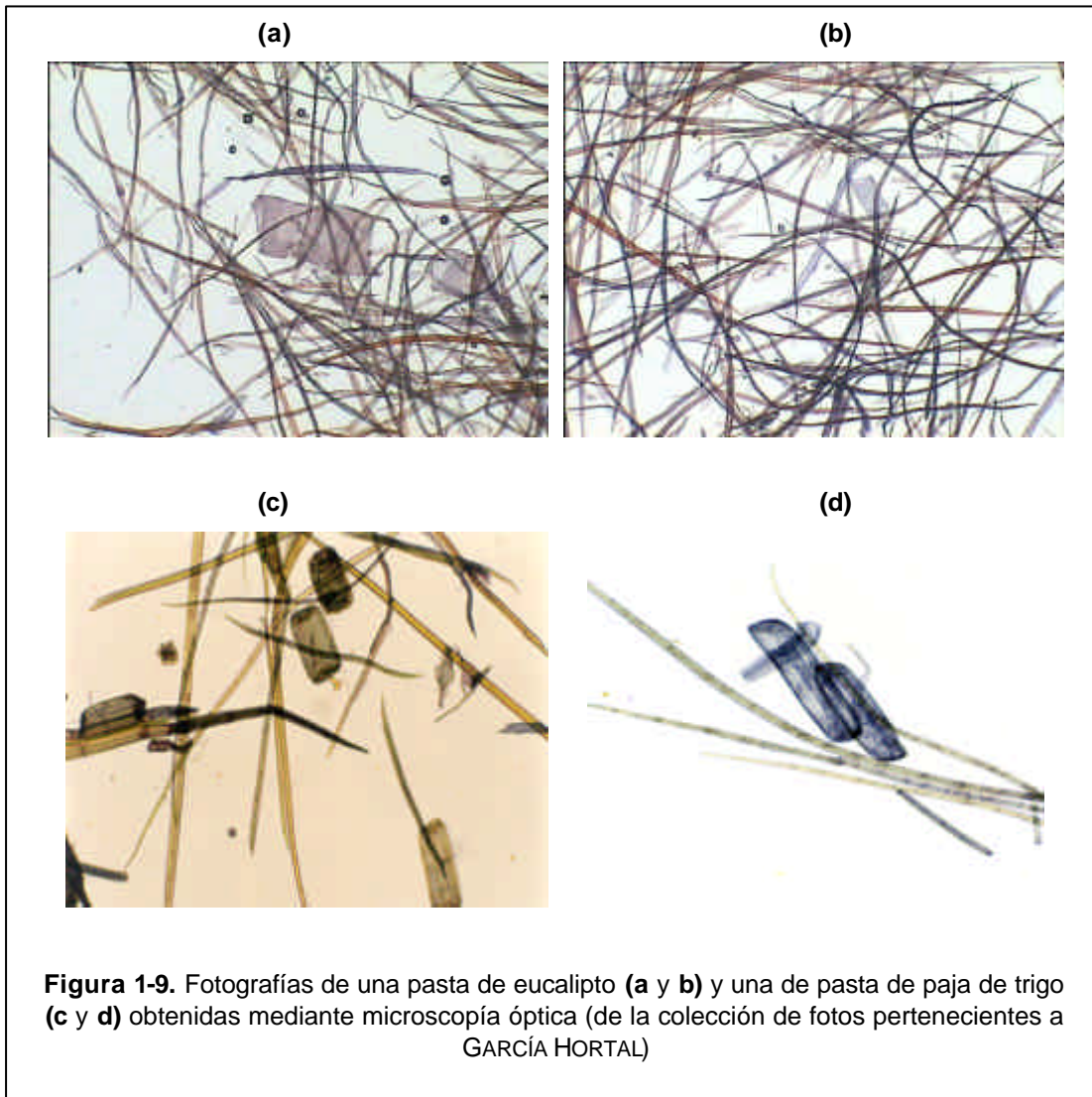
El eucalipto es muy utilizado debido a su rápido crecimiento (10-14 años), a su elevada productividad y a la calidad de su madera. A mediados de los años 50, una empresa portuguesa empezó a emplear su madera para la fabricación de papel. La calidad de la madera de eucalipto para la fabricación de celulosa se confirmó en las dos décadas siguientes, en las que se fue extendiendo su uso. La utilización del eucalipto como materia

prima confiere a las pastas especiales características debido a la longitud y rigidez de sus fibras y sustanciales ventajas con respecto a: reducciones en los consumos energéticos, mejoras en la formación y el desgote de la hoja, aumentos en el volumen o mano del papel, aumento de la opacidad y mejoras en las propiedades superficiales del papel, mejorando su imprimibilidad.

El cultivo de *Eucalyptus* llevado a cabo con una planificación correcta y en zonas adecuadas, proporciona rendimientos en fibra competitivos con los bosques de coníferas del norte de Europa. Las pastas de eucalipto se utilizan generalmente en calidades de papel y cartón destinadas a la impresión, donde se requiere mayor calidad con respecto a propiedades superficiales y apariencia, ya que estas fibras dan lugar a una buena formación de la hoja (GARCÍA HORTAL, 1994).

Según la organización CEPI (Confederation of European Paper Industries) la producción de pastas al sulfato en España en 1999 fue de aproximadamente 1.600.000 toneladas. En España, la materia prima maderera que se utiliza básicamente es el eucalipto. En concreto, la empresa ENCE produce actualmente unas 885.000 toneladas de pasta blanqueada de eucalipto por año, cubriendo algo más del 25% de la demanda de pastas blancas de eucalipto del mercado de la Unión Europea. De aquí la importancia de la utilización de eucalipto en nuestro país. De este total de producción de ENCE, 315.000 toneladas son pasta TCF y 570.000 toneladas son pasta ECF.

Por otro lado, las fibras de origen agrícola constituyen una materia prima alternativa a la utilización de madera debido a su gran tasa de crecimiento y adecuación a diferentes suelos, contribuyendo además a evitar las deforestaciones incontroladas que presentan serios problemas ecológicos y a eliminar un problema de contaminación del aire provocado por la quema de los residuos de las cosechas. Uno de los principales problemas que muestra este tipo de materia prima es la baja calidad del papel obtenido, debido principalmente a que presentan un gran contenido en material no fibroso. Por ejemplo, la paja de trigo contiene aproximadamente un 50% en fibras, siendo el resto elementos no fibrosos tales como células de parénquima de pared delgada (30%), vasos cilíndricos y anillados (5%) y aglomerados de células epidérmicas (15%). Este material no fibroso no tiene ningún carácter papelerero y además consume reactivos, dificulta la circulación de las lejías durante la cocción, colmata las mallas de las telas finas dificultando el desgote y puede dar problemas en la formación de la hoja (GARCÍA HORTAL, 1994). Otro problema que presentan es la difícil recuperación de las lejías de cocción debido al alto contenido en sílice (SEISTO *et al.*, 1997). En la Figura 1-9 se muestran fotografías obtenidas por microscopía óptica de pasta de eucalipto y de pasta de paja de trigo, donde se puede observar la diferencia en composición fibrosa y como la pasta de paja posee muchos más elementos no fibrosos.



Aún así, de las diferentes pajas de cereales, la paja de trigo (*Triticum sativum*) parece ser la más adecuada para la fabricación de papel junto con la de centeno (HAMILTON y LEOPOLD, 1969; WATSON *et al.*, 1998).

Actualmente en España se producen un total de 12.000 toneladas por año de pasta de fibras no madereras.

Por lo anteriormente expuesto se utilizan estos dos tipos de materias primas, en las que se aplica la secuencia de blanqueo TCF hallada, y los resultados se comparan entre ellas.

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo se enmarca dentro de una de las líneas de investigación del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña, encaminada al estudio del blanqueo de fibras, centrándose principalmente en el estudio de nuevos agentes de blanqueo, de la aplicación de la biotecnología y de nuevas materias primas.

La motivación de este proyecto nace de la ya conocida problemática ambiental que existe con respecto a la contaminación producida por los reactivos utilizados en el blanqueo, y por el interés en la utilización de nuevas materias primas no madereras, como puedan ser los residuos agrícolas.

Basándose en las consideraciones anteriormente expuestas, en este trabajo se plantea como objetivo principal:

La obtención de una secuencia TCF de pasta de eucalipto que contenga una etapa de blanqueo con ozono y un tratamiento enzimático, que dé lugar a una pasta blanqueada de eucalipto de calidad perfectamente comparable con una secuencia ECF, y que pueda ser aplicada en pasta de paja.

En particular, los objetivos específicos son los siguientes:

1. Mejora de la selectividad del blanqueo con ozono en una secuencia TCF con la aplicación de tratamientos antes, durante y/o después de dicha etapa.
2. Obtención de una secuencia TCF, con estudio de las propiedades de las pastas, de las propiedades físico-mecánicas de los papeles y de las propiedades de los efluentes del proceso. Comparación de la secuencia TCF con una ECF
3. Aplicación de la secuencia TCF hallada en pasta de paja de trigo. Comparación de resultados con la de eucalipto.
4. Estudio de la aplicación de un tratamiento enzimático con xilanasas, y de su relación con el ahorro de reactivos, las propiedades de las pastas, las propiedades físico-mecánicas de los papeles y las propiedades de los efluentes, y la eliminación de grupos hexenurónicos (HexA).
5. Estudios cinéticos del blanqueo con ozono: efecto de las variables en dicha etapa y del pretratamiento enzimático.
6. Efecto de los agentes de blanqueo y del tratamiento enzimático en la composición de hidratos de carbono de las pastas.
7. Análisis por microscopía electrónica, de los cambios producidos en la superficie de las fibras durante el proceso de blanqueo.
8. Estudio de la cristalinidad de la pasta durante el proceso de blanqueo.

9. Determinación del contenido en grupos funcionales, y su relación con las propiedades de la pasta y el envejecimiento de las mismas.
10. Discusión de resultados del comportamiento de los diferentes reactivos utilizados en el blanqueo TCF.

El interés, la novedad y la relevancia de los objetivos propuestos, así como los beneficios esperables del trabajo, se resumen en los siguientes aspectos:

- Utilización de tecnologías limpias (respetuosas con el medio ambiente)
- Disminución del nivel de contaminación de la secuencias de blanqueo
- Obtención de una secuencia TCF (totalmente libre de cloro) de blanqueo, utilizando reactivos menos contaminantes que posibilitan el reciclado de los efluentes en el circuito de la fábrica
- Fomento de la utilización del ozono en el blanqueo de pastas incrementando la selectividad de esta etapa
- Refuerzo del uso de xilanasas en el preblanqueo de pastas
- Obtención de pastas y papeles de calidades similares a las ECF
- Lograr una mayor comprensión de los mecanismos de actuación que tienen lugar en las anteriores etapas
- Fortalecer la utilización del *Eucalyptus* como materia prima maderera
- Aprovechar los residuos agrícolas, como puedan ser las pajas de cereales, para la fabricación del papel

Desde un principio se planea una estrategia metodológica con el fin de lograr los objetivos propuestos. Por ello, los primeros estudios se realizan con pasta de *Eucalyptus*, con la que ya se ha trabajado anteriormente en estos laboratorios, debido principalmente al interés estratégico de dicha materia prima. Posteriormente, se aplica la secuencia hallada a pasta de paja de trigo. Paralelamente, se realizan estudios más básicos que permitirán dar una explicación a los resultados hallados, y que comportan diferentes técnicas: determinación de hidratos de carbono mediante HPLC, observación de la superficie de la fibra mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) o óptica, determinación de cationes metálicos por espectroscopia de absorción atómica, diferentes técnicas para la determinación de la cristalinidad y el grado de oxidación de las fibras y estudios cinéticos de la etapa de blanqueo con ozono.

Los beneficios obtenidos repercutirán en los sectores productivos siguientes:

- Fabricantes de pasta de papel: procesos menos contaminantes y más respetuosos con el medio ambiente, y utilización de nuevas materias primas.
- Fabricantes de equipos de ozonización para el blanqueo de pastas.
- Distribuidores y fabricantes de enzimas tipo xilanasas.

REFERENCIAS

- ALLISON, R.W.; MCGROUTHER, K.G.; ELLIS, M.J. (1997). Optimizing the effects of interstage peroxymonosulphate treatment on two-stage oxygen delignification. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(9): 433-438.
- BAJPAI, P. (1999). Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnology Progress*, 15(2): 147-157.
- BARASCUD, M.C.; JACQUART, J.C.; NIVELON, S.; PICHON, M. (1995). Objectif zero rejet. *Revue A.T.I.P.*, 49 (3): 88-92.
- CATES, D.H.; EGGERT, C.; YANG, J.L.; ERIKSSON, K-E.L. (1995). Comparison of Effluents from TCF and ECF Bleaching of Kraft Pulps. *Tappi Journal*, 78 (12): 93 – 98.
- CHRISTOV, L.P.; PRIOR, B.A. (1996). Reduction of active chlorine charges in bleaching of xylanase-pretreated sulfite pulp. *ACS Symposium Series*, 655: 208-218.
- COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.P. (1993). Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp & Paper*, 67 (6): 139-147.
- DA SILVA, M.R.; DE BRITO, A.C.H.; COLODETTE, J.L. (1997). A seqüência de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado. *O Papel*, 3: 35-45.
- DU MANOIR, J.R.; HAMILTON, J., SENIOR, D.J.; BERNIER, R.L.; GRANT, J.E.; MOSER, L.E.; DUBELSTEN, P. (1991). Biobleaching of kraft pulps with cellulase-free xylanase. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, Vol.2, p.123-138.
- ENCE. (2001). [En línea]. Página web, URL <<http://www.ence.es>>. [Consulta el 3 de abril de 2001].
- FARRELL, R.L.; MIKARI, L.; SENIOR, D. (1996). The technology of chemical pulp bleaching – Enzyme treatments of pulp. En: DENCE, D.W. y REEVE, W. (ed.). *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Atlanta, USA: TAPPI Press, p. 363-377.
- GACÉN, J.; MAILLO, J. (1987). *Algodón y Celulosa. Estructura y propiedades*. Terrassa (España): Universidad Politécnica de Cataluña.

- GARCÍA, J.A.; VDAL, T. (1984). *Blanqueo de pastas en la industria papelera*. COLOM, J.F. Terrassa (España): Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GARCÍA HORTAL, J.A. (1994). *Constituyentes Fibrosos de Pastas y Papeles*. España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching processes. *7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Beijing, China, Proceedings, Vol. 2, p. 951-960.
- GIOVANNOZZI-SERMANNI, G.; CAPPELLETTO, P.L.; D'ANNIBALE, A.; PERANI, C. (1997). Enzymatic pretreatments of nonwoody plants for pulp and paper production. *Tappi Journal*, 80(6): 139-144.
- HAKKILA, P. (1998). Structure and properties of wood and woody biomass. En: KELLOMÄKI, S. (ed.). *Papermaking Science and Technology. Book 2. Forest Resources and Sustainable Management*. GULLICHSEN, J. y PAULAPURO, H. Helsinki, Finlandia: Fapet Oy, p. 117-185.
- HAMILTON, F.; LEOPOLD, F. (1969). *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 3. Secondary Fibers and Non-Wood Pulping*. 3^a ed. TAPPI Atlanta, USA; CPPA Montreal, Canada: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry.
- HORVÁTH, M.; BLITZKY, L.; HÜTTNER, J. (1985). *Ozone*. CLARK, R.J.H. (ed.). New York, USA: Elsevier Science Publishers.
- JIMÉNEZ, L.; LÓPEZ, F. (1993). Characterization of paper sheets from agricultural residues. *Wood Science and Technology*, 27(6): 468-474.
- JIMÉNEZ, L.; DE LA TORRE, M.J.; MAESTRE, F.; FERRER, J.L.; PÉREZ, I. (1997). Organosolv pulping of wheat straw by use of phenol. *Bioresource Technology*, 60: 199-205.
- JIMÉNEZ, L.; NAVARRO, E.; GARCÍA, J.C.; PÉREZ, I. (2000). Bleaching of wheat straw pulp with enzymes in an oxygen-hydrogen peroxide sequence. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, 83 (11): 1-13.
- JOHANSSON, N.G.; CLARK, F.M. (1995). Developing technologies open door to future closure of bleach plant. *Pulp & Paper*, 69 (6): 71-75.
- KANG, G.; ZHANG, Y.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1995). Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 15 (4): 413-430.
- KIRK, T.K.; JEFFRIES, T.W. (1996). Roles for microbial enzymes in pulp and paper processing. En: JEFFRIES, T.W. y VIHKARI, L. (ed.). *Enzymes for Pulp and Paper Processing*. Washington, DC, USA: American Chemical Society, ACS Symposium Series 655, p. 2-14.

- KISHIMOTO, T.; NAKATSUBO, F. (1998). Non-chlorine bleaching of kraft pulp. *Holzforschung*, 52(2): 185-190.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C. (1999). Evaluation de l'efficacité des réactifs de blanchiment Nouvelle approche. *Revue A.T.I.P.*, 53 (4-5): 125-130.
- LAMBERT, F. (1999). Nouvelles utilisations de l'ozone dans le blanchiment des pâtes à papier chimiques. Tesis doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, Francia.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. (1991). *Ozone in water treatment: Application and engineering*. Chelsea, Michigan, USA: Lewis Publishers.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part I. *Tappi Journal*, 75 (1): 145-152.
- LINDHOLM, C-A. (1989). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. V. Various pretreatments and additives in low and high consistency bleaching. *Cellulose Chem. Technol*, 23: 307-319.
- LJUNGKVIST, K. (1994). Um projeto moderno do ciclo de recuperação nas fábricas com branqueamento TCF. *O Papel*, 7: 28-29.
- MCDONOUGH, T.J. (1995). Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications, and ECF and TCF bleaching. *Tappi Journal*, 78 (3): 55-62.
- MENG, M.X.; HSIEH, J.S. (2000). Improved ozone efficiency at reduced charges – An electrochemical model and new experimental approach. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, 83 (9): 1-11.
- NELSON, P.J.; CHIN, C.W.J; GROVER, S.G. (1994). Bleaching of kraft pulps from Australian eucalypt woods. *International Pulp Bleaching Conference*, Vancouver, Canada, Vol. Poster, p. 115.
- NELSON, S.L.; WONG, K.K.Y.; SADDLEP, J.N.; BEATSON, R.P. (1995). The use of xylanase for peroxide bleaching of kraft pulps derived from different softwood species. *Pulp & Paper Canada*, 96(7): 42-45.
- NIMZ, H. (1974). Beech lignin-Proposal of a constitutional scheme. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13: 313-321.
- OTT, E.; SPURLIN, H.M.; GRAFFLIN, M.W. (ed.). (1963). *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Part I. 2ª ed. New York: Interscience Publishers.
- PATT, R.; HAMMANN, M.; KORDSACHIA, O. (1991). The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*, 45 (Suppl.): 87-92.
- PEDERSEN, L.S.; NISSEN A.M.; ELM, D.D.; CHOMA, P.P. (1991). Bleach boosting of kraft pulp

- using alkaline hemicellulases. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden, Vol.2, p.107-121.
- PEKAROVICOVA, A.; JAMEEL, H.; JOICE, T.W. (1994). TCF bleaching of wheat straw organocell pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28: 551-561.
- PHAM, P.L.; ALRIC, I.; DELMAS, M. (1995). Incorporation of xylanase in total chlorine free bleach sequences using ozone and hydrogen peroxide. *Appita Journal*, 48(3): 213-217.
- PICCIONE, J. (1994). Environmental pressures affect demand and pricing for bleaching chemicals. *Pulp & Paper Canada*, 95(1): 9.
- POPPIUS-LEVLIN, K.; WANG, W.; RANUA, M. (1998). TCF bleaching of laccase/mediator-treated kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 77-85.
- QUESADA, J.; RUBIO, M.; GÓMEZ, D. (1998). Actuación directa del ozono molecular sobre la lignina y sus compuestos modelo. *Afinidad*, LV (478): 413-421.
- REEVE, D.W. (1996). Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. En: DENCE, D.W. y REEVE, W. (ed.). *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Atlanta, USA: TAPPI Press, p. 1-24.
- SABHARWAL, H.S.; YOUNG, R.A. (1996). International agro-fiber research initiative. *Tappi Journal*, 79(12): 66-67.
- SCALLAN, A.M. (1971). A quantitative picture of the fringed micellar model of cellulose. *Textile Research Journal*, 41 (8): 647-653.
- SEISTO, A.; POPPIUS-LEVLIN, K.; JOUSIMAA, T. (1997). Peroxyformic acid pulping of nonwood plants by the MILOX method. Part 2: Reed pulp for woodfree fine papers. *Tappi Journal*, 80(10): 235-240.
- SHAH, A.K.; COOPER, D.; ADOLPHSON, R.; ERIKSSON, K.-E.L. (2000). Xylanase treatment of oxygen-bleached hardwood kraft pulp at high temperature and alkaline pH levels gives substantial savings in bleaching chemicals. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26(1): 8-11.
- SILES, F.J.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; VIDAL, T. (1996). Blanqueo biológico de pasta kraft de frondosas. *Afinidad*, LIII(462): 93-102.
- SJÖSTROM, E. (1981). *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*. Academic Press, Inc.
- SPIRIDON, I.; POPA, V.I.; TALASMAN, C.; STANCIU, C. (2000). Obtaining of high-yield pulp from wheat straw by non-conventional processes. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Bordeaux, France. Poster Presentations, p. 607-610.
- STEFFES, F.; GERMGARD, U. (1995). ECF, TCF upgrade choices key on world market,

- environmental forces. *Pulp & Paper*, 69 (6): 83-92.
- TURNER, J.C.; SKERKER, P.S.; BURNS, B.J.; HOWARD, J.C.; ALONSO, M.A.; ANDRES, J.L. (1992). Bleaching with enzymes instead of chlorine-mill trials. *Tappi Journal*, 75(12): 83-89.
- VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A.; LIEBERGOTT, N. (1996). The technology of chemical pulp bleaching: Ozone delignification. En: DENCE, D.W. y REEVE, W. (ed.). *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Atlanta, USA: TAPPI Press, p. 321-345.
- VIDAL, T.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; SILES, J. (1997). Xylanase bleaching of eucalyptus kraft pulp – and economical ECF process. *Appita*, 50(2): 144-148.
- VIDAL, T.; COLOM, J.F.; RONCERO, M.B. (1997/98). Ozono blanqueo de pastas para papel. *El Papel*, 67: 28-34.
- VIKARI, L.; RANUA, M.; KANTELINEN, A.; SUNDQUIST, J.; LINKO, M. (1986). Bleaching with enzymes. *3rd International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Stockholm, Sweden, p. 67-69.
- VIKARI, L.; SUNDQUIST, J.; KETTUNEN, J. (1991). Xylanase enzymes promote pulp bleaching. *Paperi ja Puu*, 73(5): 384.
- VIKARI, L.; SUURNÄKKI, A.; BUCHERT, J. (1996). Enzyme-aided bleaching of kraft pulps: fundamental mechanisms and practical applications. En: Jeffries, T.W. y Viikari, L. (eds.). *Enzymes for Pulp and Paper Processing*. Washington, DC: ACS Symposium Series 655, p. 15-24.
- WATSON, P.A.; BICHO, P.A.; STUMBORG, M.A. (1998). Wheat straw: a viable fibre source for Canada?. *Pulp & Paper Canada*, 99(12): T449-T452.
- WONG, K.K.Y.; JONG, E.D.; SADDLER, J.N.; ALLISON, R.W. (1997). Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 2: Target substrates. *Appita Journal*, 50 (6): 509-518.
- WONG, K.Y.; MANSFIELD, S.D. (1999). Enzymatic processing for pulp and paper manufacture – a review. *Appita Journal*, 52 (6): 409-418.
- ZHAN, H.Y.; YUE, B.Z.; HU, W.J.; HUANG, W.F. (1999). Kraft reed pulp TCF bleaching with enzyme pretreatment. *Cellulose Chemistry and Technology*, 33(1-2): 53-60.