

CAPÍTULO 8: ESTUDIO ESTADÍSTICO. SECUENCIA LP

RESUMEN

La pasta de lino se blanquea mediante la secuencia TCF (LP) incluyendo una etapa de tratamiento enzimático con lacasa y HBT como mediador (etapa L), y una etapa de peróxido de hidrógeno (etapa P). 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 U·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 las pastas después de aplicar la etapa P en la secuencia LP.

Los resultados obtenidos presentan valores entre 5,6 y 2,3 unidades de índice kappa y 56,5 y 75,6 %ISO de blancura. 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 que influyen en las propiedades de la pasta son la dosis de lacasa, la dosis de HBT y el tiempo. La variación de la presión de oxígeno en el reactor entre 0,2 MPa y 0,6 MPa no influye en las propiedades de índice kappa y blancura.

8.1 INTRODUCCIÓN

En Europa se mantiene una tendencia de incremento en la demanda de papel en general, y especialmente de algunos tipos particulares de papel. Por otro lado, el consumidor está cada vez más interesado en la posibilidad de disponer de papeles obtenidos a partir de métodos no contaminantes, o en los que se ha sustituido la fibra virgen por fibra reciclada o fibra no maderera. Las mejoras en la utilización de plantas anuales podrían contribuir a preservar y mantener el medio ambiente haciendo posible conseguir una mayor proporción de estas materias primas en la fabricación total de pasta de papel (Croon 1995;Jeyasingam 2000;Jeyasingam 1998). Las fibras de lino proporcionan unos papeles densos, resistentes y permanentes, ideales para papeles especiales como bolsas de té, papel moneda o papel registro permanente de alta

calidad. La pasta de lino suele ser más difícil de blanquear que las pastas madereras debido a sus características químicas y morfológicas, principalmente por su contenido en pajas (Jakson 2000;McGovern et al. 1987). Las secuencias TCF que usan reactivos como el peróxido o el ozono no consiguen obtener los grados de blanco deseados en este tipo de fibras (Camarero et al. 2004).

Durante las dos últimas décadas, se ha incrementado exponencialmente el número de publicaciones científicas referentes a la biodegradación de la lignina. El propósito final de muchos de estos estudios es el potencial de aplicación de enzimas y organismos en la degradación preferente de la lignina (ligninolíticos) en procesos no contaminantes para la fabricación de pasta y papel (llamados procesos de “biopasteado” y de “bioblanqueo”). El sistema lacasa mediador permite desarrollar secuencias de blanqueo TCF, sustituir la etapa de deslignificación con oxígeno o la de ozono, ahorrar reactivos, blanquear la pasta y reducir el índice kappa. En la literatura de la última década se demuestra que existen muy buenas perspectivas en el blanqueo de pasta aplicando tanto MnP, como lacasas en presencia de mediadores (Bajpai 1999;Bourbonnais et al. 1997;Chakar and Ragauskas 2000a;Chakar and Ragauskas 2000b;Nelson et al. 1998;Paice et al. 1995).

En el capítulo 6 se ha realizado la optimización de las dosis de enzima y mediador y del tiempo en la 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.

La etapa de peróxido de hidrógeno tiene un doble efecto sobre la pasta. Por un lado de disolución de la lignina, debido a que se realiza a pH alcalino, y que tiene lugar por la ionización de los grupos ácidos formados en la lignina durante las etapas previas (Dence and Reeve 1996). 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 2000a;Poppius-Levlin et al. 1999). Por otro lado, el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante de blanqueo y puede oxidar la lignina residual que queda en la pasta, y de este modo producir un aumento de blancura.

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).

En la bibliografía se encuentra un antecedente en la optimización de las dosis de reactivos y del tiempo en una secuencia con el sistema lacasa mediador y una etapa de peróxido de hidrógeno en pasta de lino a presión atmosférica (García et al. 2003). En este caso se pretende realizar la optimización del proceso en unas condiciones de trabajo más fácilmente aplicables en la industria, para ello en esta nueva optimización se han acotado las variables de dosis de mediador y tiempo y se han realizado los tratamientos en el reactor con presión de oxígeno.

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 de peróxido de hidrógeno posterior al tratamiento enzimático.

8.2 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.

8.2.1 MATERIA PRIMA

La pasta inicial es la pasta cruda de lino después de un lavado ácido, sus propiedades se muestran en la Tabla 8-1. 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 8-1. Propiedades de la pasta inicial.

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

8.2.2 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 ocho 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 MPa a 0,6 MPa).

Por cuestiones de estabilidad experimental y admitiendo que quizás sea necesario en el estudio estadístico utilizar todas las experiencias previstas en el diseño secuencial, se decide realizar los 27 tratamientos de la etapa L “en bloque” al inicio del estudio. La etapa P y los diferentes análisis de pastas y efluentes se realizan según los resultados estadísticos que se obtienen al realizar 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

8.2.3 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 de 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.

8.2.4 ETAPA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (ETAPA P)

A las pastas obtenidas después de la etapa L se les realiza una etapa de blanqueo P de peróxido de hidrógeno. La etapa P se realiza en el reactor individual oscilante Easydye AHIBA de Datacolor. Los tratamientos se efectúan sobre 5 g de pasta al 5 %odp de consistencia. Las condiciones de esta etapa son 3 %odp de H₂O₂, 1,5 %odp de NaOH, 1 %odp de DTPA, 0,2 %odp de MgSO₄ durante 120 min a una temperatura de 90 °C.

8.2.5 PROPIEDADES DE LAS PASTAS

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

8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la realización del diseño factorial las variables se han codificado en factores de nivel -1, 0 y 1. En la Tabla 8-2 se muestra la relación entre las variables de proceso y los factores codificados de la etapa L.

Tabla 8-2. Valor de las variables para cada nivel.

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).

8.3.1.1 Análisis estadístico del índice kappa en la secuencia LP

a) Índice kappa. Estudio del diseño factorial 2⁴

El diseño factorial 2⁴ se estudia a partir de las 16 experiencias LP 1a LP 8; LP 12 a LP 14 y LP A a LP E (Tabla 8-3). Se realiza el gráfico probabilístico del modelo saturado (Ec. 8-1, Tabla 8-4 y Fig. 8-1).

$$\begin{aligned}
 Y_{IK-LP} = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 \\
 & + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{234}X_2X_3X_4 + \\
 & b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 8-1}$$

Tabla 8-3. Índice kappa después de aplicar la secuencia LP.

x₁	x₂	x₃	x₄	Ref.	Índice kappa
-1	-1	-1	-1	LP 1	5,6 ± 0,1
1	-1	-1	-1	LP A	5,5 ± 0,2
-1	1	-1	-1	LP B	5,3 ± 0,3
1	1	-1	-1	LP 4	4,3 ± 0,2
-1	-1	1	-1	LP C	5,4 ± 0,1
1	-1	1	-1	LP 6	5,3 ± 0,3
-1	1	1	-1	LP 7	4,0 ± 0,1
1	1	1	-1	LP D	2,3 ± 0,1
-1	-1	-1	1	LP E	5,3 ± 0,3
1	-1	-1	1	LP 2	5,3 ± 0,2
-1	1	-1	1	LP 3	5,5 ± 0,1
1	1	-1	1	LP 12	4,0 ± 0,3
-1	-1	1	1	LP 5	5,4 ± 0,1
1	-1	1	1	LP 14	5,4 ± 0,1
-1	1	1	1	LP 13	3,9 ± 0,2
1	1	1	1	LP 8	2,4 ± 0,1

Tabla 8-4. Coeficientes estimados del modelo saturado de índice kappa en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes	Sz
b ₁₄	-0,01	0,04
b ₂₄	0,02	0,13
b ₄	-0,03	0,21
b ₁₂₄	-0,03	0,30
b ₃₂₄	-0,03	0,39
b ₁₂₃₄	0,04	0,48
b ₁₂₃	-0,04	0,57
b ₃₄	0,04	0,67
b ₁₃₄	0,04	0,78
b ₁₃	-0,04	0,90
b ₁₂	-0,34	1,04
b ₁	-0,37	1,19
b ₂₃	-0,39	1,38
b ₃	-0,42	1,64
b ₂	-0,72	2,13
b ₀	4,7	0,04

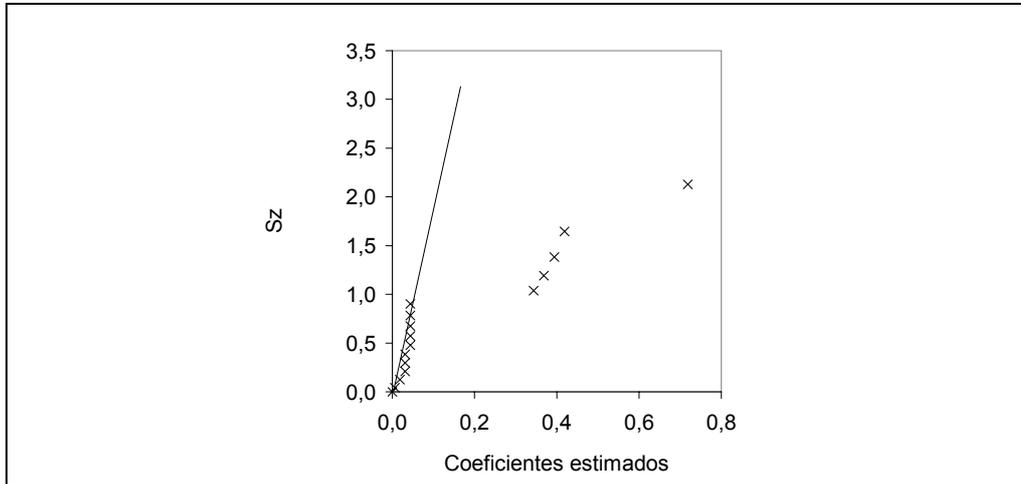


Fig. 8-1. Gráfico seminormal del modelo saturado de índice kappa.

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. 8-1).

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. 8-2) y se determinan los coeficientes y su significación. En la Tabla 8-5 se muestran los términos del modelo y se observa que todos ellos son significativos (Probabilidad < 0,05).

Tabla 8-5. Coeficientes del modelo (Ec. 8-2) estimado para el índice kappa en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b_0	4,7	0,04	130,4	0,00
b_1	-0,37	0,04	-10,3	0,00
b_2	-0,72	0,04	-20,0	0,00
b_3	-0,42	0,04	-11,7	0,00
b_{12}	-0,34	0,04	-9,6	0,00
b_{23}	-0,39	0,04	-11,0	0,00

$$Y_{IK-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3$$

Ec. 8-2

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 8-6).

Tabla 8-6. Análisis de variancia del modelo para el índice kappa en la secuencia LP.

n	16	SCR	0,27
p	7	CMR	0,03
r	3	S_c²	0,06
v_R	9	F_{calc}	2,38
v_C	2	p value	0,35

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 2⁴ anterior se incluyen los 6 coeficientes ya declarados significativos y el coeficiente representante de los términos cuadráticos, de modo que se obtiene el modelo de la Ec. 8-3. Se incluyen en la matriz de diseño las experiencias centrales LP 9, LP 10 y LP 11 (Tabla 8-7), diseño 2⁴ con tres respuestas centrales, y se analizan las posibles curvaturas. Según el análisis estadístico (Tabla 8-8) el término representativo cuadrático tiene un coeficiente de 1,29 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.

$$Y_{IK-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 \quad \text{Ec. 8-3}$$

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

x₁	x₂	x₃	x₄	Ref.	Índice kappa
0	0	0	0	LP 9	3,4 ± 0,2
0	0	0	0	LP 10	3,2 ± 0,0
0	0	0	0	LP 11	3,7 ± 0,3

Tabla 8-8. Coeficientes del modelo (Ec. 8-3) estimado de índice kappa en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b ₀	3,43	0,104	32,9	0,00
b ₁	-0,33	0,045	-7,3	0,00
b ₂	-0,68	0,045	-15,1	0,00
b ₃	-0,38	0,045	-8,4	0,00
b ₁₂	-0,31	0,045	-6,8	0,00
b ₂₃	-0,36	0,045	-7,9	0,00
b ₁₁	1,29	0,114	11,3	0,00

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

Para determinar cual de los factores tiene un efecto cuadrático en la respuesta se añaden la estrella de experiencias, experiencias LP 16 y LP 18 y LP F a LP I, necesarias para desconfundir los términos cuadráticos (Tabla 8-9). Se analiza el modelo Ec. 8-4 que se calcula a partir del diseño factorial 2⁴ con tres experiencias centrales y seis correspondientes a la estrella.

$$Y_{IK-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 + b_{22}X_2X_2 + b_{33}X_3X_3 \quad \text{Ec. 8-4}$$

Tabla 8-9. Índice kappa de la estrella de experiencias después de aplicar la secuencia LP.

x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Ref.	Índice kappa
0	-1	0	0	LP 16	5,2 ± 0,0
0	0	0	1	LP 18	3,2 ± 0,2
1	0	0	0	LP F	2,6 ± 0,0
0	1	0	0	LP G	2,9 ± 0,3
0	0	1	0	LP H	2,9 ± 0,1
0	0	0	-1	LP I	2,7 ± 0,1

f) Índice kappa. Obtención del modelo definitivo

El modelo definitivo se ha obtenido a partir de 25 respuestas y corresponde a la ecuación Ec. 8-5; el índice de determinación (R^2) es de 0,97 y la probabilidad asociada a F_{calc} es de 97,8. Se presentan en la Tabla 8-10 los coeficientes del modelo y su significación. El coeficiente cuadrático del modelo es de 1,4 similar al coeficiente del término cuadrático representativo calculado anteriormente (apartado d).

$$Y_{IK-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. 8-5}$$

Tabla 8-10. Coeficientes del modelo definitivo con 25 respuestas de índice kappa en la secuencia LP.

Coeficientes modelo	Coeficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b_0	3,3	0,090	36,1	3,0E-18
b_1	-0,39	0,058	-6,80	2,3E-06
b_2	-0,74	0,056	-13,2	1,0E-10
b_3	-0,42	0,058	-7,21	1,0E-06
b_{12}	-0,34	0,059	-5,81	1,7E-05
b_{23}	-0,39	0,059	-6,66	3,0E-06
b_{22}	1,4	0,106	13,0	1,3E-10

g) Índice kappa. Verificación del modelo definitivo

En la Tabla 8-11 se presenta el índice kappa estimado y los residuos obtenidos en el modelo. En la Fig. 8-2 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. 8-2 (a). En la Fig. 8-2 (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 -0,5 y 0,4. En el Gráfico Probabilístico Normal los valores de $Z:N(0,1)$ en función de los residuos se ajustan a una recta (Fig. 8-2 c). Teniendo en cuenta estos resultados, el modelo se considera estadísticamente correcto.

Tabla 8-11. Índice kappa estimado, residuos y valor de Z de la ley Normal para cada una de las experiencias del modelo de índice kappa en la secuencia LP.

Ref.	Índice kappa estimado	Residuos	Z:N(0,1)
LP G	3,9	-0,5	-2,05
LP F	2,9	-0,4	-1,55
LP I	3,3	-0,4	-1,28
LP 16	5,4	-0,2	-1,08
LP B	5,4	-0,1	-0,92
LP E	5,4	-0,1	-0,77
LP D	2,4	-0,1	-0,64
LP 10	3,3	-0,1	-0,52
LP 2	5,4	-0,1	-0,41
LP 6	5,3	0,0	-0,31
LP C	5,4	0,0	-0,20
LP 5	5,4	0,0	-0,10
LP 12	4,0	0,0	0,00
LP 8	2,4	0,0	0,10
LP 3	5,4	0,1	0,20
LP H	2,8	0,1	0,31
LP 13	3,8	0,1	0,41
LP 14	5,3	0,1	0,52
LP 9	3,3	0,1	0,64
LP 18	3,3	0,1	0,77
LP A	5,4	0,1	0,92
LP 1	5,4	0,2	1,08
LP 7	3,8	0,2	1,28
LP 4	4,0	0,3	1,55
LP 11	3,3	0,4	2,05

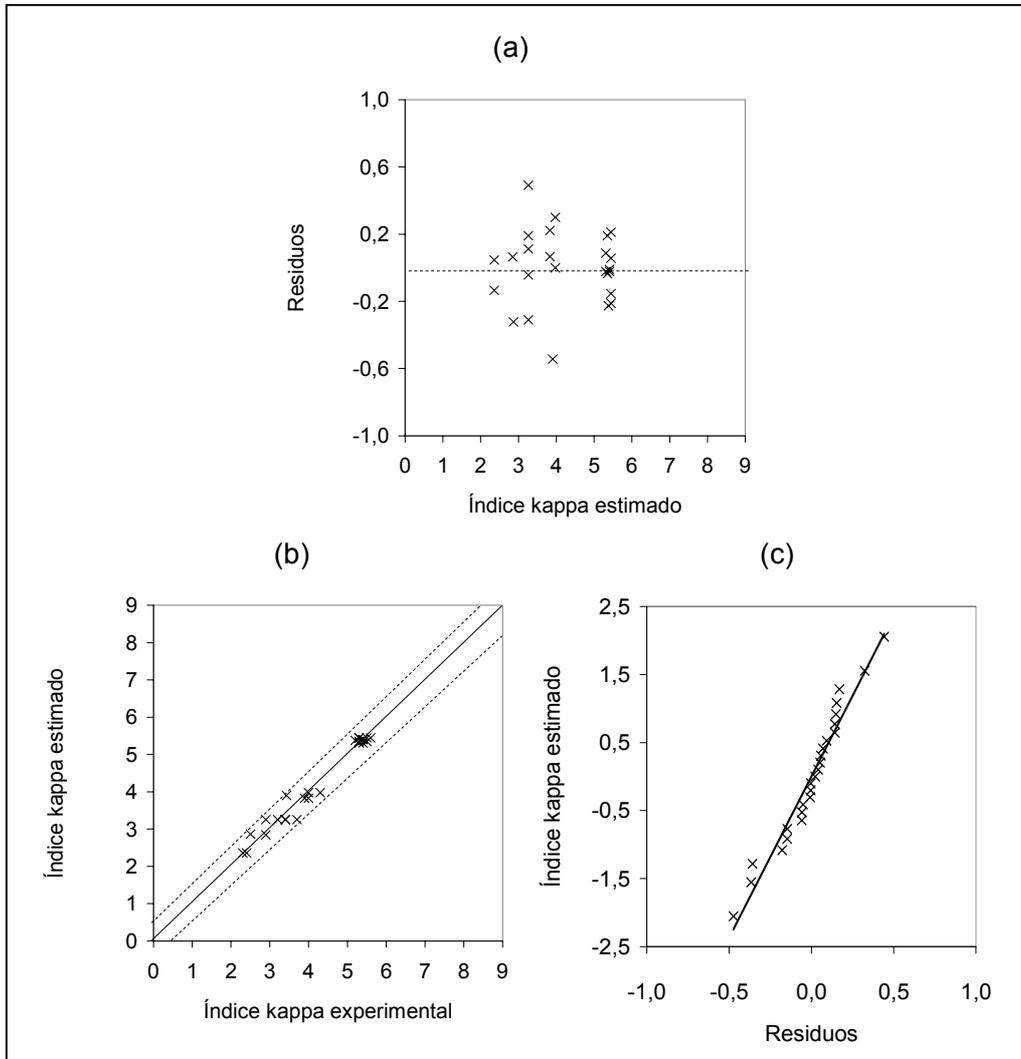


Fig. 8-2. Gráficos probabilísticos para el modelo de índice kappa en la secuencia LP. Residuos frente al índice kappa estimado (a), índice kappa estimado frente a índice kappa experimental (b), residuos frente al valor de Z de la ley Normal (c).

8.3.1.2 Análisis estadístico de la blancura en la secuencia LP

a) Blancura. Estudio del diseño factorial 2^4

Se estudia el diseño factorial 2^4 a partir de las experiencias LP 1 a LP 8, LP 12 a LP 14 y LP A a LP E (Tabla 8-12). Se realiza el gráfico probabilístico del modelo saturado (Ec. 8-6, Tabla 8-13 y Fig. 8-3).

Tabla 8-12. Blancura después de aplicar la secuencia LP.

x_1	x_2	x_3	x_4	Ref.	Blancura (%ISO)
-1	-1	-1	-1	LP 1	60,7
1	-1	-1	-1	LP A	57,7
-1	1	-1	-1	LP B	58,8
1	1	-1	-1	LP 4	64,0
-1	-1	1	-1	LP C	56,6
1	-1	1	-1	LP 6	61,6
-1	1	1	-1	LP 7	66,6
1	1	1	-1	LP D	75,6
-1	-1	-1	1	LP E	60,2
1	-1	-1	1	LP 2	57,8
-1	1	-1	1	LP 3	59,8
1	1	-1	1	LP 12	66,2
-1	-1	1	1	LP 5	59,3
1	-1	1	1	LP 14	59,6
-1	1	1	1	LP 13	66,2
1	1	1	1	LP 8	75,2

Tabla 8-13. Coeficientes estimados del modelo saturado de blancura en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes	Sz
b_{24}	0,13	0,04
b_{34}	-0,17	0,13
b_4	0,18	0,21
b_{14}	-0,19	0,30
b_{1234}	0,26	0,39
b_{123}	-0,28	0,48
b_{324}	-0,33	0,57
b_{124}	0,34	0,67
b_{134}	-0,41	0,78
b_{13}	1,08	0,90
b_1	1,85	1,04
b_{12}	1,85	1,19
b_{23}	2,14	1,38
b_3	2,21	1,64
b_2	3,69	2,13
b_0	62,86	-

$$\begin{aligned}
 Y_{B-LP} = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 \\
 & + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{234}X_2X_3X_4 + \\
 & b_{124}X_1X_2X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 8-6}$$

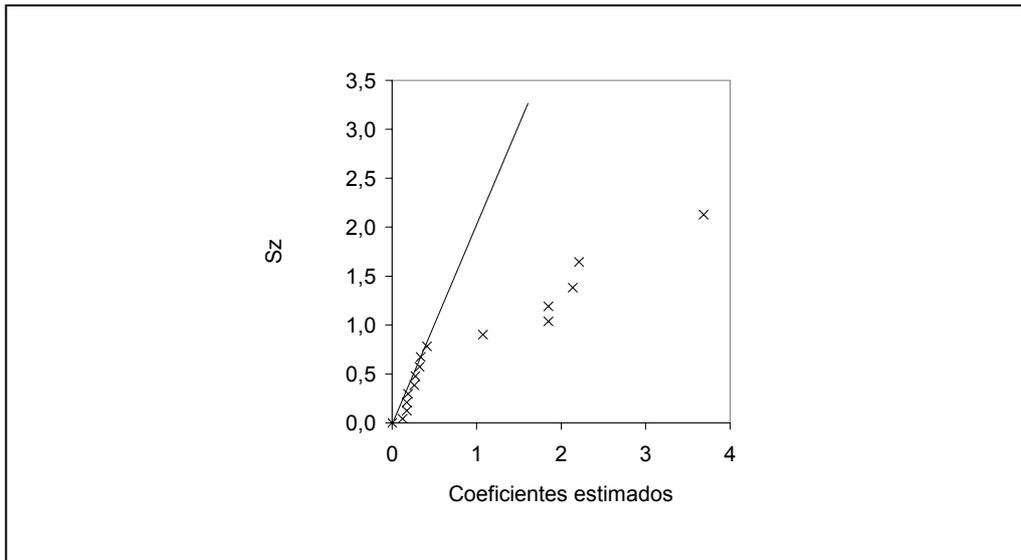


Fig. 8-3. Gráfico seminormal del modelo saturado para la blancura en LP.

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. 8-3).

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

Se estudia el modelo con los coeficientes declarados significativos (Ec. 8-7) en el análisis gráfico anterior y se determinan los coeficientes y su significación. En la Tabla 8-14 se observa que todos los términos del modelo son significativos (Probabilidad < 0,05).

$$Y_{B-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3
 \tag{Ec. 8-7}$$

Tabla 8-14. Coeficientes del modelo (Ec. 8-7) estimado de blancura en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b_0	62,9	0,27	235	0,00
b_1	1,85	0,27	6,90	0,00
b_2	3,69	0,27	13,8	0,00
b_3	2,21	0,27	8,26	0,00
b_{12}	1,85	0,27	6,90	0,00
b_{13}	1,08	0,27	4,01	0,00
b_{23}	2,14	0,27	7,98	0,00

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 $p \text{ value} > 0,05$, con lo que el modelo es homocedástico, es decir, la variancia es constante (Tabla 8-15).

Tabla 8-15. Análisis de variancia del modelo de blancura en la secuencia LP.

n	16	SCR	10,3
p	10	CMR	1,72
r	3	S_c^2	0,23
v_R	6	F_{calc}	2,05
v_C	2	p value	0,36

d) Blancura. ¿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 7 coeficientes ya declarados significativos y el coeficiente representante de los términos cuadráticos, de modo que se obtiene el modelo de la Ec. 8-8. Se incluyen en la matriz de diseño las experiencias centrales LP 9, LP 10 y LP 11 (Tabla 8-16), 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 -5,4 y resulta significativo (Probabilidad = 0,00) (Tabla 8-17). 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 8-16. Blancura de las experiencias centrales después de aplicar la secuencia LP.

x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Ref.	Blancura (%ISO)
0	0	0	0	LP 9	68,3
0	0	0	0	LP 10	69,6
0	0	0	0	LP 11	67,0

$$Y_{B-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 \quad \text{Ec. 8-8}$$

Tabla 8-17. Coeficientes del modelo (Ec. 8-8) estimado a partir del factorial y las tres respuestas centrales para la blancura en la secuencia LP.

Coeficientes	Coeficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b ₀	68,3	0,65	106	0,00
b ₁	1,85	0,28	6,61	0,00
b ₂	3,69	0,28	13,2	0,00
b ₃	2,21	0,28	7,91	0,00
b ₁₂	1,85	0,28	6,61	0,00
b ₁₃	1,08	0,28	3,84	0,00
b ₂₃	2,14	0,28	7,64	0,00
b ₁₁	-5,43	0,70	-7,71	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 LP 16 y LP 18 y LP F a LP I, necesarias para desconfundir los términos cuadráticos (Tabla 8-18). Se analiza el modelo Ec. 8-9 a partir del diseño factorial 2⁴ con tres experiencias centrales y seis correspondientes a la estrella.

$$Y_{B-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1X_1 + b_{22}X_2X_2 + b_{33}X_3X_3 \quad \text{Ec. 8-9}$$

Tabla 8-18. Blancura de la estrella de experiencias después de aplicar la secuencia LP.

x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Ref.	Blancura (%ISO)
0	-1	0	0	LP 16	59,1
0	0	0	1	LP 18	69,5
1	0	0	0	LP F	73,1
0	1	0	0	LP G	68,3
0	0	1	0	LP H	71,1
0	0	0	-1	LP I	70,7

f) Blancura. Obtención del modelo definitivo

El modelo definitivo se ha obtenido a partir de 25 respuestas y corresponde a la ecuación Ec. 8-10; el índice de determinación (R^2) es de 0,96 y la probabilidad asociada a F_{calc} es de 0,00. Se presentan en la Tabla 8-19 los coeficientes del modelo y su significación. El coeficiente cuadrático del modelo final es de -6,3 algo inferior al coeficiente del término cuadrático representativo calculado anteriormente (apartado d).

$$Y_{B-LP} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. 8-10}$$

Tabla 8-19. Coeficientes modelo definitivo de blancura en la secuencia LP.

Coefficientes modelo	Coefficientes estimados	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
b ₀	69,3	0,47	147	0,00
b ₁	1,96	0,30	6,53	0,00
b ₂	3,80	0,29	13,1	0,00
b ₃	2,19	0,30	7,27	0,00
b ₁₂	1,85	0,31	5,99	0,00
b ₁₃	1,08	0,31	3,48	0,00
b ₂₃	2,14	0,31	6,92	0,00
b ₂₂	-6,34	0,55	-11,5	0,00

g) Blancura. Verificación del modelo definitivo

En la Tabla 8-20 se presenta la blancura estimada y los residuos obtenidos en el modelo.

Tabla 8-20. Blancura estimada, residuos y valor de Z de la ley Normal para cada uno de los puntos del plan estadístico en el modelo de la secuencia LP.

Ref.	Blancura estimada (%ISO)	Residuos	Z:N(0,1)
LP 11	69,3	-2,3	-2,1
LP C	58,0	-1,5	-1,6
LP 4	65,2	-1,2	-1,3
LP 9	69,3	-1,0	-1,1
LP B	59,7	-0,9	-1,0
LP 14	60,4	-0,8	-0,8
LP 8	76,0	-0,8	-0,7
LP A	58,2	-0,5	-0,6
LP H	71,5	-0,4	-0,5
LP D	76,0	-0,4	-0,4
LP 2	58,2	-0,4	-0,3
LP 16	59,2	-0,1	-0,2
LP 13	66,2	0,0	-0,1
LP 3	59,7	0,1	0,0
LP E	60,1	0,1	0,1
LP 18	69,3	0,2	0,2
LP 10	69,3	0,3	0,3
LP 7	66,2	0,4	0,4
LP 1	60,1	0,6	0,5
LP 12	65,2	1,0	0,6
LP 6	60,4	1,2	0,7
LP 5	58,0	1,3	0,8
LP I	69,3	1,4	1,0
LP G	66,8	1,7	1,1
LP F	71,3	1,8	1,3

En la Fig. 8-4 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. 8-4 (a). En la Fig. 8-4 (b) se observa que las respuestas de blancura pronosticadas por el modelo y las respuestas experimentales se sitúan en torno a una recta, las diferencias entre ambas respuestas se encuentran entre -4 % y 3 %. En el Gráfico Probabilístico Normal los valores de Z:N(0,1) en función de los residuos se ajustan a una recta (Fig. 8-4 c). Teniendo en cuenta estos resultados, el modelo se considera estadísticamente correcto.

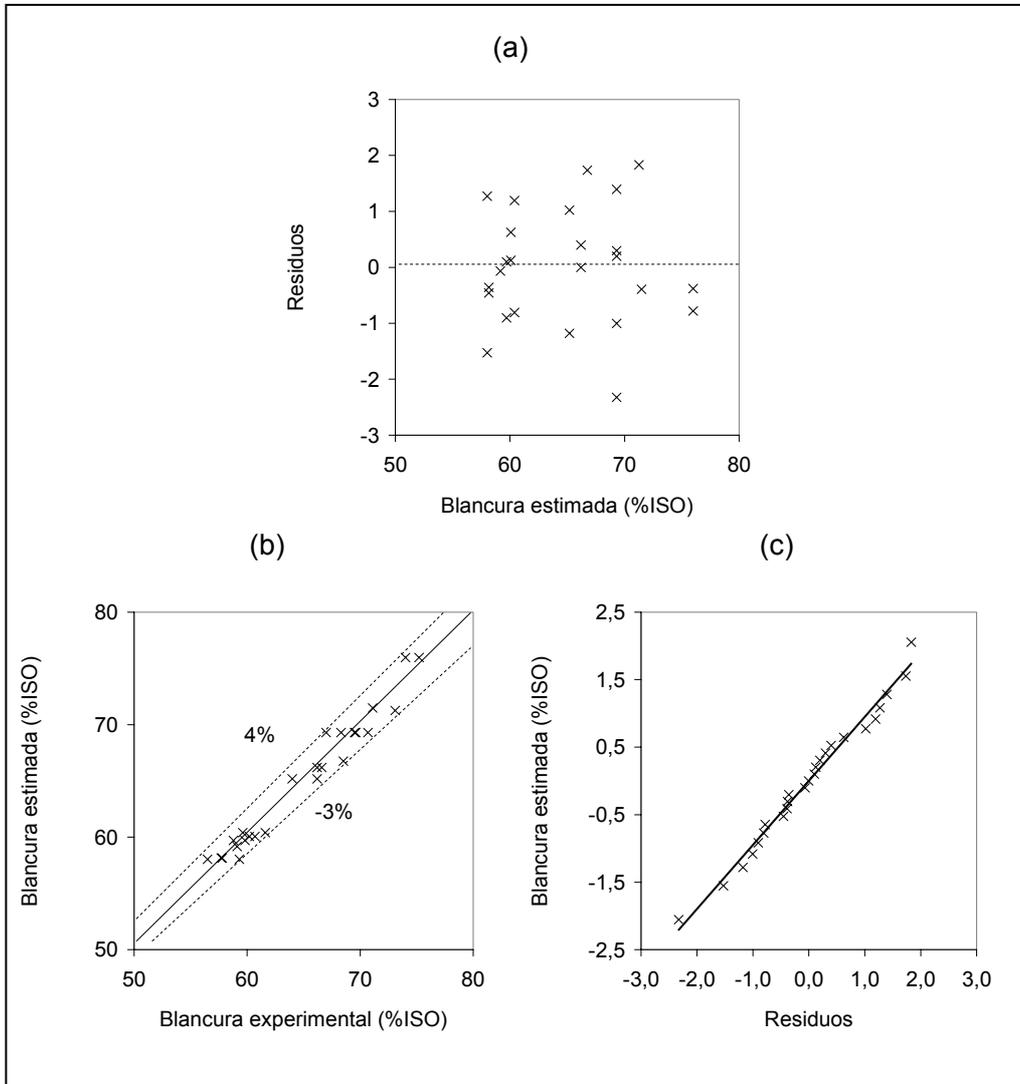


Fig. 8-4. Gráficos probabilísticos para el modelo de blancura en la secuencia LP. Residuos frente a la blancura estimada (a), blancura estimada frente a blancura experimental (b), residuos frente al valor de Z de la ley Normal (c).

8.3.2 ESTUDIO DE LOS MODELOS DE PROPIEDADES DE LAS PASTAS

8.3.2.1 Modelo de índice kappa en la secuencia LP

El modelo que relaciona el índice kappa de la pasta después de aplicar la secuencia LP y las variables de proceso corresponde a la ecuación Ec. 8-11 y predice valores de índice kappa entre 2,1 a 5,5.

$$Y_{IK-LP} = 3,3 - 0,39 X_1 - 0,79 X_2 - 0,42 X_3 - 0,34 X_1 X_2 - 0,39 X_2 X_3 + 1,4 X_2^2 \quad \text{Ec. 8-11}$$

Donde $X_1=(L-10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa ($U \cdot g^{-1}$); $X_2=(M-1,05)/0,95$, M=dosis de HBT (%odp); $X_3=(t-3,5)/3$, t=tiempo de reacción (h).

Análisis del modelo matemático de índice kappa

Según el modelo matemático (Ec. 8-11), 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 $X_2=-0,79$. Las interacciones dobles $X_1 X_2$ (dosis lacasa - dosis mediador) y $X_2 X_3$ (dosis mediador - tiempo) tienen influencia en el índice kappa. En el modelo los factores dosis de HBT, X_2^2 , tiene 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 Fig. 8-5 se muestran los gráficos de superficies que corresponden al modelo de la Ec. 8-11 cuando una de las variables se encuentra en su nivel bajo, medio o alto; y en la Fig. 8-6, las curvas de nivel cuando uno de los factores se encuentra en su nivel alto.

En general, el índice kappa disminuye al aumentar los factores hasta un valor de índice kappa mínimo de 2,1 que corresponde a las variables $X_1=1$, $X_2=0,5$ y $X_3=1,0$, o sea, dosis de lacasa de $20 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,5 %odp y un tiempo de 6,5 h (Fig. 8-5 c). Este valor de índice kappa mínimo se obtiene a la dosis de lacasa y de tiempo máximos estudiados en el plan. En el margen estudiado, un aumento en la dosis de lacasa y del tiempo provoca una disminución de índice kappa independientemente del valor de las demás variables (Fig. 8-5 a y b). En principio, quizás se podría obtener un índice kappa ligeramente menor a 2,1 al aumentar la dosis de lacasa y el tiempo por encima de $20 U \cdot g^{-1}$ y 6,5 h. En cuanto a la dosis de mediador, el modelo predice una dosis límite de HBT, a partir de la cual un aumento de esta dosis no supone una disminución adicional de índice kappa (Fig. 8-5 a y c).

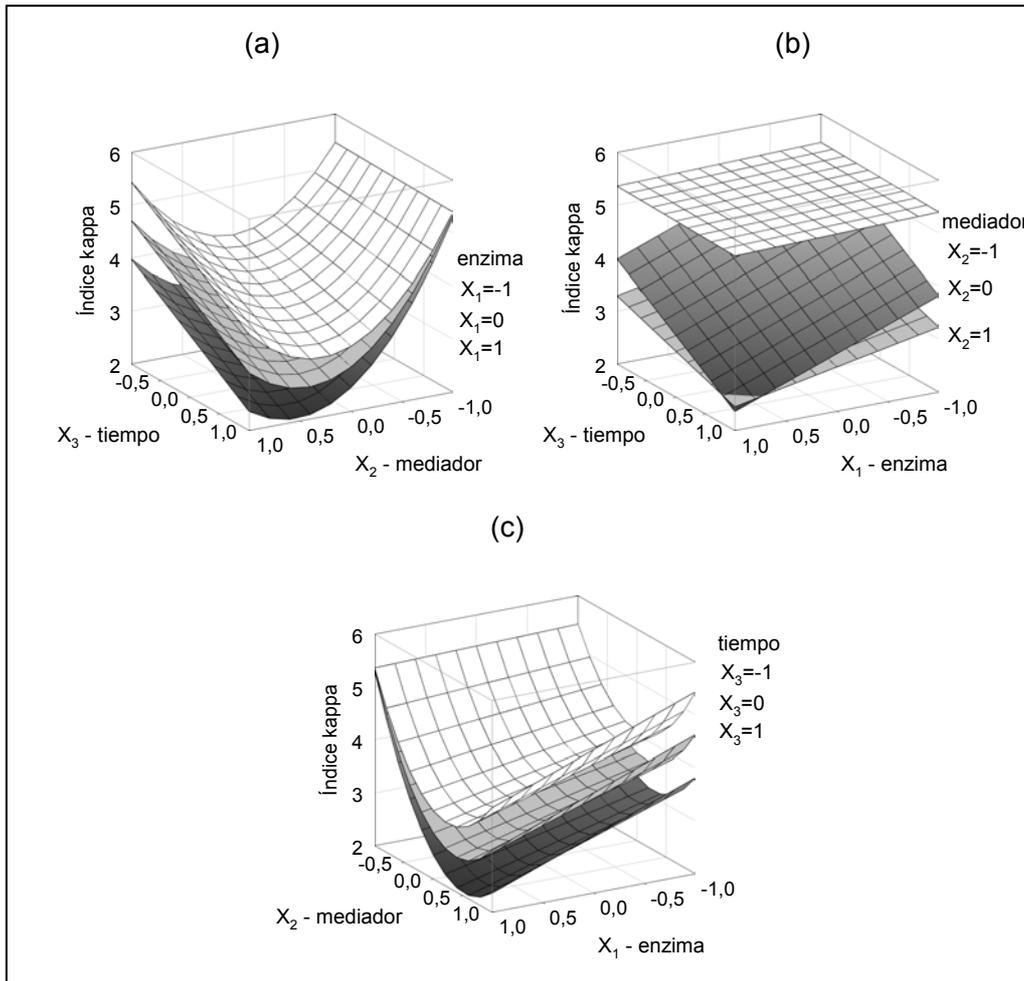


Fig. 8-5. Índice kappa en función de los factores del plan estadístico en la secuencia LP.

En la Fig. 8-5 (b) se observa que cuando la dosis de mediador es baja ($X_2 = -1$) no se produce deslignificación (el índice kappa se encuentra alrededor de 5,5) aunque las demás variables, dosis de lacasa y/o tiempo se encuentren en su valor máximo, por lo que la dosis de HBT baja de 0,1 %odp, es la que limita la disminución de índice kappa en el proceso. En cuanto al aumento de dosis de HBT, se observan dos fases en el sistema (Fig. 8-5 a y c). Cuando la dosis de HBT es baja, un determinado aumento en la dosis produce disminuciones importantes del índice kappa. A medida que la dosis es más elevada y el índice kappa se aproxima al índice kappa límite, para conseguir una ligera disminución de índice kappa se debe aumentar la dosis de HBT considerablemente (Fig. 8-6 a y c).

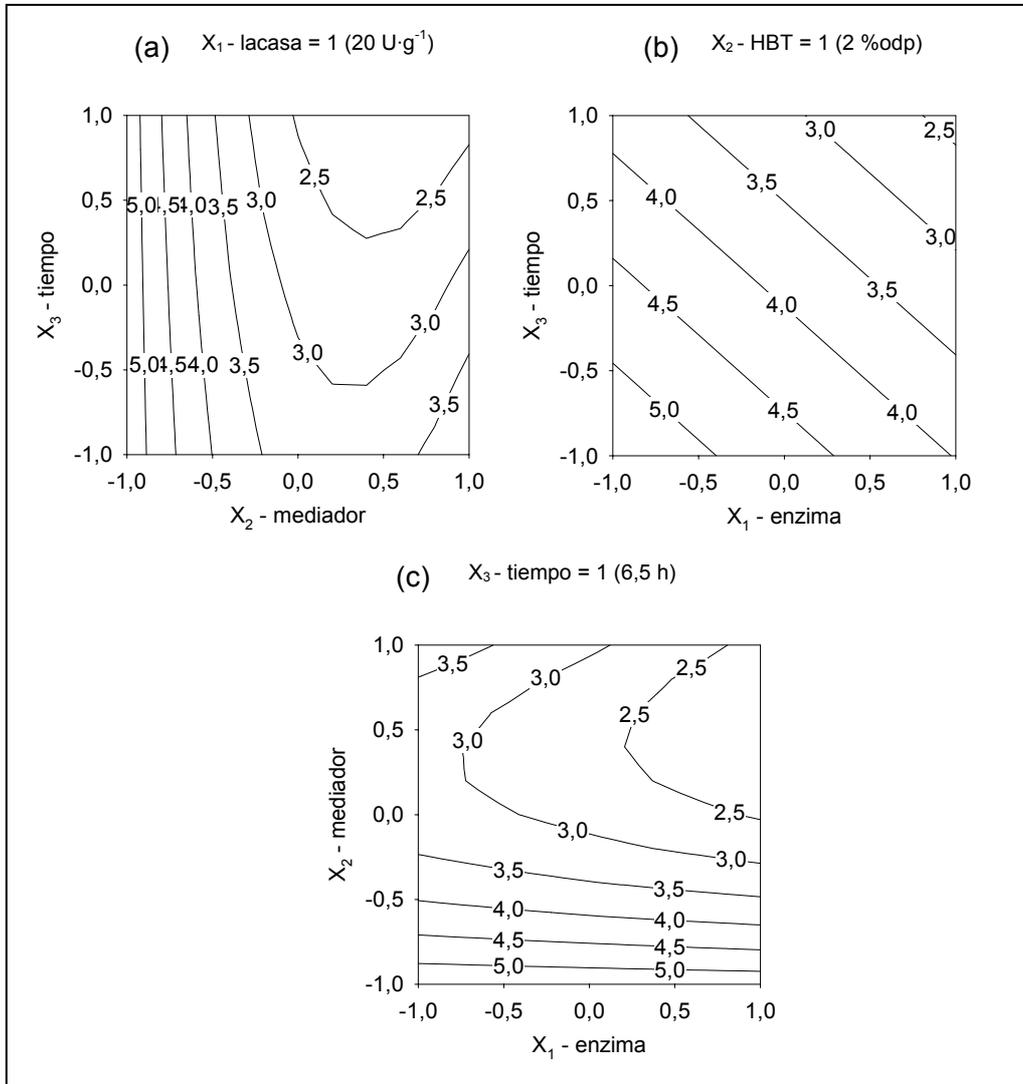


Fig. 8-6. Curvas de nivel de índice kappa de la secuencia LP, para una dosis de lacasa $X_1=1$ (a), una dosis de mediador de $X_2=1$ (b) y un tiempo $X_3=1$ (c).

En la Fig. 8-5 (c) se observa que cuando la dosis de lacasa es baja ($X_1=-1$) y la dosis de HBT es alta ($X_2=1$), el índice kappa no disminuye durante la primera media hora, siendo de 5,4. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5 a 6,5 h, disminuye hasta 3,8; 1,6 unidades (Fig. 8-6 b). La dosis de lacasa de 1 U·g⁻¹ tiene un efecto positivo en la pasta si se adiciona la dosis de HBT adecuada y principalmente a un tiempo superior a 0,5 h. En la Fig. 8-5 (c) se observa que cuando la dosis de lacasa es alta ($X_1=1$) y la dosis de HBT es alta ($X_2=1$), el índice kappa disminuye durante la primera media hora hasta 4,0. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5

a 6,5 h, disminuye hasta 2,4; 1,6 unidades (Fig. 8-6 a). Las líneas de tiempo para cada dosis de enzima son paralelas, de manera que la disminución de índice kappa entre 0,5 a 6,5 h, es la misma si se usa una dosis de $1 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, $10 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ o de $20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, (Fig. 8-5 a). El aumento en la dosis de lacasa afecta principalmente a la deslignificación que se produce en los primeros 30 min de tratamiento.

En la Fig. 8-5 (c) se observa que cuando la dosis de HBT es media ($X_2=0$) y la dosis de lacasa es alta ($X_1=1$), el índice kappa disminuye hasta 3,3 durante los primeros 30 min. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5 a 6,5 h, disminuye 1,2 unidades, hasta 2,5 (Fig. 8-6 a). La disminución de índice kappa al aumentar la dosis de HBT de 0,1 a 1 %odp, también se produce de forma importante durante los 30 primeros minutos.

Estudio de la dosis límite de HBT

La ecuación Ec. 8-12 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 ($X_{2\text{-lim}}$) a partir de la cual un aumento en la dosis no supone una disminución del índice kappa. Esta dosis límite de HBT depende del valor de las demás variables del modelo, dosis de lacasa y tiempo de tratamiento. En la Tabla 8-21 se puede observar a partir de qué combinaciones de dosis de reactivos y tiempo es posible alcanzar un determinado índice kappa cuando una de las variables se encuentra en su valor límite.

$$X_{2\text{-lim}} = \frac{-(b_2 + b_{12}X_1 + b_{23}X_3)}{2 \cdot b_{22}} \quad \text{Ec. 8-12}$$

Tabla 8-21. Dosis límites de HBT ($X_{2\text{-lim}}$) según la dosis de lacasa (X_1) y el tiempo de tratamiento (X_3) (Ec. 8-12).

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

Estudio de la dosis óptima de HBT

Según la ecuación Ec. 8-12, la dosis límite de HBT, cuando $X_1=1$ y $X_3=1$ corresponde a $X_{2\text{-lim}}=0,5$, a partir de la cual se obtiene un índice kappa límite de 2,1; no obstante, a una dosis inferior a la dosis límite ya se obtienen valores de índice kappa de ese mismo orden (Fig. 8-6 a y c). En la Tabla 8-22 se muestran las dosis de reactivos

óptimas para obtener un índice kappa entre 2,5 y 3,0. Para obtener un índice kappa inferior a 2,5, la variable tiempo debe ser $X_3=1$ (Fig. 8-6 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 0,4, mientras que el HBT (X_2) como mínimo deberá ser superior a 0,2 (Fig. 8-6 a y c).

Tabla 8-22. Dosis de reactivos óptimas según el modelo de índice kappa en la secuencia LP para $X_3=1$.

X_1	X_2	X_3	Dosis lacasa (U·g ⁻¹)	Dosis HBT (%odp)	Tiempo (h)	Índice kappa
1	-0,3	1	20	0,8	6,5	3,0
1	0	1	20	1,0	6,5	2,5

8.3.2.2 Modelo de la blancura en la secuencia LP

El modelo que relaciona la blancura de la pasta después de aplicar la secuencia LP y las variables de proceso corresponde a la ecuación Ec. 8-13 y predice valores de blancura entre 58,0 y 76,9 %ISO.

$$Y_{B-LP} = 69,3 + 1,96 X_1 + 3,80X_2 + 2,19X_3 + 1,85X_1X_2 + 2,14X_2X_3 + 1,08X_1X_3 - 6,34 X_2^2 \quad \text{Ec. 8-13}$$

Donde $X_1=(L-10,5)/9,5$, L=dosis de lacasa (U·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 matemático del modelo 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 3,8. Las interacciones dobles influyen en la blancura. El factor dosis de HBT, X_2^2 , tiene influencia cuadrática en la respuesta.

En el modelo de índice kappa de la secuencia LP obtenido en el apartado anterior influyen las mismas variables, interacciones dobles y término cuadrático que en el modelo de blancura; aunque en el modelo de índice kappa la respuesta no depende de la interacción doble X_1X_3 . 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 disminuirla.

Análisis gráfico del modelo de blancura

En la Fig. 8-7 se muestran los gráficos de superficies que corresponden al modelo de la Ec. 8-13 cuando una de las variables se encuentra en su nivel bajo, medio o alto. En la Fig. 8-8 se muestran las curvas de nivel cuando uno de los factores se encuentra en su nivel alto.

En general, la blancura aumenta al aumentar los factores hasta un valor de blancura máximo de 76,9 %ISO que corresponde a las variables $X_1=1$, $X_2=0,6$ y $X_3=1$, o sea, dosis de lacasa de $20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h (Fig. 8-7 a). 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. 8-7), por lo que la blancura máxima se obtiene a la dosis de lacasa y al tiempo máximos estudiados en el plan. En principio, un aumento en la dosis de lacasa y del tiempo por encima de estos valores produciría un aumento de blancura. En cuanto a la dosis HBT, el modelo predice una dosis límite de HBT a partir de la cual un aumento de esta dosis supone una disminución de blancura (Fig. 8-7 a y c).

En la Fig. 8-7 (b) 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, manteniéndose la blancura alrededor de 59 %ISO. Al igual que se observa en el modelo de índice kappa, la dosis baja de HBT, 0,1 %odp, es la que limita la efectividad del proceso.

En cuanto al aumento de dosis de HBT, se observan dos fases en el sistema (Fig. 8-7 a y c). Cuando la dosis de HBT es baja, un determinado aumento en la dosis produce aumentos importantes de la blancura. A medida que la dosis es más elevada y la blancura se aproxima a la blancura límite, para conseguir un ligero aumento de blancura se debe aumentar la dosis de HBT considerablemente (Fig. 8-8 a y c).

En la Fig. 8-7 (c) se observa que cuando la dosis de lacasa es baja ($X_1=-1$) y la dosis de HBT es alta ($X_2=1$), la blancura prácticamente no aumenta durante la primera media hora, siendo de 59,7 %ISO. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5 a 6,5 h, aumenta hasta 66,2 %ISO; un aumento de 6,5 %ISO (Fig. 8-8 b). La dosis de lacasa de $1 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ tiene un efecto positivo en la pasta si se adiciona la dosis de HBT adecuada y a un tiempo superior a 0,5 h. En la Fig. 8-7 (c) se observa que cuando la dosis de lacasa es alta ($X_1=1$) y la dosis de HBT es alta ($X_2=1$), la blancura aumenta durante la primera media hora hasta 65,2 %ISO, aumento de 6 %ISO. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5 a 6,5 h, aumenta hasta 76,0 %ISO; aumento de 10,8 %ISO (Fig. 8-8 a). Por lo que, aunque el efecto positivo de aumentar la dosis de lacasa depende del tiempo (Ec. 8-13), las líneas de tiempo para cada uno de los niveles de lacasa no son paralelas (Fig. 8-7 a). El aumento en la dosis de lacasa

afecta principalmente al aumento de blancura que se produce en los primeros 30 min de tratamiento, de manera similar a la deslignificación.

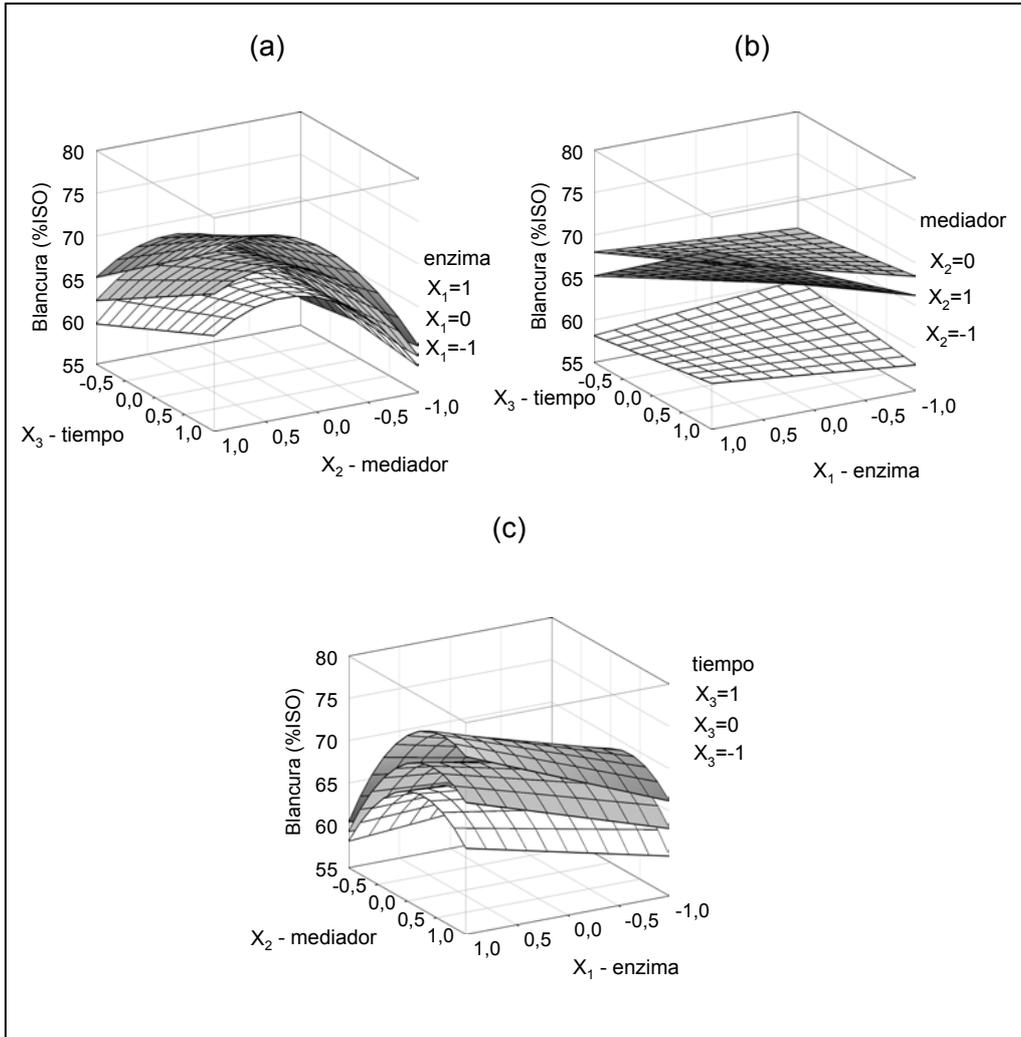


Fig. 8-7. Blancura en función de los factores del plan estadístico en la secuencia LP.

En la Fig. 8-7 (c) se observa que cuando la dosis de HBT es media ($X_2=0$) y la dosis de lacasa es alta ($X_1=1$), la blancura aumenta hasta 68,0 % durante los primeros 30 min, aumento de 9 %ISO. Al aumentar el tiempo de nivel bajo a alto, o sea de 0,5 a 6,5 h, aumenta 6,5 %ISO unidades, hasta 74,5 (Fig. 8-8 a). El aumento de blancura al aumentar la dosis de HBT de 0,1 a 1 %odp, también se produce de forma importante durante los 30 primeros minutos.

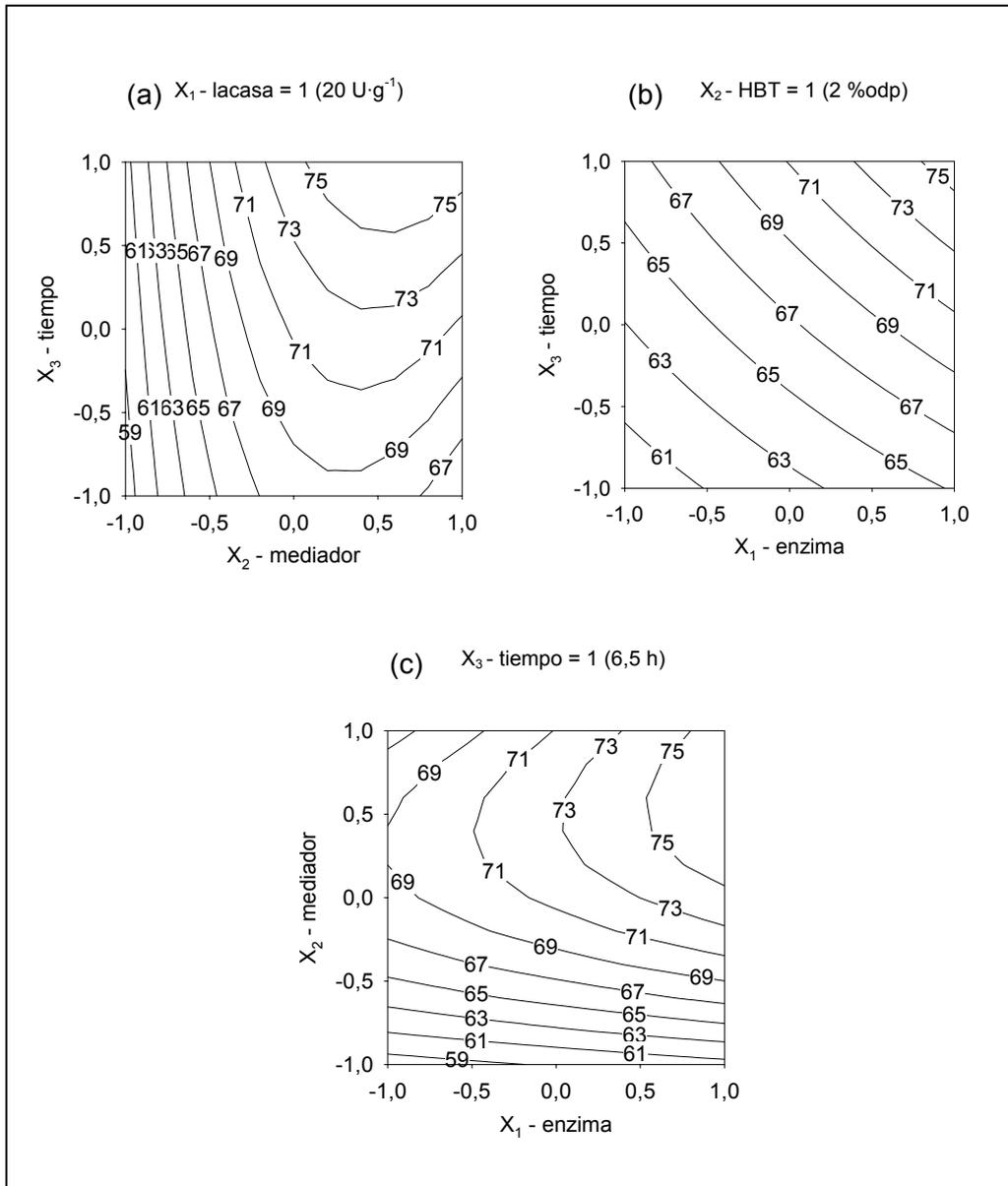


Fig. 8-8. Curvas de nivel para blancura en la secuencia LP, para una dosis de lacasa $X_1=1$ (a), una dosis de mediador de $X_2=1$ (b) y un tiempo $X_3=1$ (c).

Estudio de la dosis límite de HBT

La ecuación Ec. 8-14 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 ($X_{2\text{-lim}}$) 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. Si en la ecuación se substituye los factores X_1 y X_3 por el nivel bajo (-1) y por el nivel alto (1) de las variables en el plan, se obtienen los valores de X_{2-lim} y blancura que aparecen en la Tabla 8-23.

$$X_{2-lim} = \frac{-(b_2 + b_{12}X_1 + b_{23}X_3)}{2 \cdot b_{22}} \quad \text{Ec. 8-14}$$

Tabla 8-23. Dosis límites de HBT (X_{2-lim}) según la dosis de lacasa (X_1) y el tiempo d tratamiento (X_3) (Ec. 8-14).

X_1	X_3	X_{2-lim}	Blancura (%ISO)
-1	-1	0,0	66,2
-1	1	0,3	69,1
1	-1	0,3	68,4
1	1	0,6	76,9

Estudio de la dosis óptima de HBT

Cuando la dosis de HBT (X_2) es baja, un aumento en la dosis produce aumentos importantes de blancura (Fig. 8-7 a y c). 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 de HBT considerablemente. Según la ecuación Ec. 8-14, la dosis límite de HBT cuando $X_1=1$ y $X_3=1$ corresponde a $X_{2-lim}=0,6$, a partir de la cual se obtiene una blancura límite de 76,9 %ISO; no obstante, a una dosis inferior a la dosis límite ya se obtienen valores de blancura de ese mismo orden (Fig. 8-8 a y c).

Para obtener una blancura superior a 75, la variable tiempo debe ser $X_3=1$ (Fig. 8-8 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 0,2, o sea 1,2 %odp (Fig. 8-8 c). En la Tabla 8-24 se muestran las dosis de reactivos óptimas para obtener valores de blancura superiores a 74 %ISO. Como se puede observar, aceptar sólo un punto menos de blancura, supone un ahorro de HBT del 15 %; aceptar dos puntos menos de blancura, supone un ahorro del 25 % de HBT.

Tabla 8-24. Dosis de reactivos óptimas para blancura en la secuencia LP.

X_1	X_2	X_3	Dosis lacasa ($U \cdot g^{-1}$)	Dosis HBT (%odp)	Tiempo (h)	Blancura (%ISO)
1	0,5	1	20	1,5	6,5	76,8
1	0,2	1	20	1,2	6,5	75,8
1	0,0	1	20	1,0	6,5	74,5

8.3.2.3 Relación entre los modelos de índice kappa y blancura

Las condiciones de dosis de reactivos y tiempo de tratamiento en las que se consigue el menor índice kappa y la mayor blancura coinciden en ambos modelos. Por lo que para una dosis de lacasa de $20 U \cdot g^{-1}$, dosis de HBT de 1,5 %odp y un tiempo de 6,5 h se obtiene un índice kappa de 2,1 y una blancura de 76,9 %.

La dosis límite de HBT es la misma (1,5 %odp a $20 U \cdot g^{-1}$ y 6,5 h) en ambos modelos cuando las demás variables están en su nivel alto. A dosis de lacasa y tiempo menores, la dosis límite de HBT también es similar en ambos modelos. Por tanto, un aumento en la dosis de HBT o lacasa presenta el mismo efecto en ambas propiedades en la secuencia LP. En los modelos obtenidos en las secuencias LE y LRE (capítulos 6 y 7) la dosis de lacasa se relaciona con el aumento de blancura y la dosis de mediador con el aumento de deslignificación. Por lo que la etapa P, que es una etapa tanto de deslignificación como de blanqueo, puede enmascarar el efecto individual de ambos reactivos en las propiedades de las pastas.

El hecho de que se llegue a un índice kappa y una blancura límites, a partir de los cuales un aumento en la dosis de mediador por encima de 1,5 %odp, empeora las propiedades de la pasta, puede ser debido a una pérdida de actividad de la enzima al final del tratamiento (García 2003;Ibarra et al. 2006), a la oxidación del HBT a su forma no activa (Li et al. 1998;Potthast et al. 2001), a la acumulación de fragmentos oxidados de la lignina de alta reactividad y a problemas de difusión de los reactivos químicos en las fibras. En la bibliografía se ha descrito que los radicales de HBT formados durante el sistema lacasa mediador inactivan la enzima lacasa (Amann 1997;Fillat et al. 2007;Ibarra et al. 2006;Li et al. 1999;Rochefort et al. 2004). En este estudio, se podría relacionar con la pérdida de actividad enzimática observada a dosis altas de mediador (capítulo 9).

8.4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos presentan valores entre 5,6 y 2,3 unidades de índice kappa y 56,5 y 75,6 %ISO de blancura. 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 que influyen en las propiedades de la pasta son la dosis de lacasa, la dosis de HBT y el tiempo. La variación de la presión de oxígeno en el reactor entre 0,2 MPa y 0,6 MPa no influye en las propiedades de índice kappa y blancura. Por lo que una presión de 0,2 MPa es suficiente para obtener buenas propiedades de pasta.

Una secuencia TCF con dos etapas, una etapa de tratamiento enzimático y una etapa de peróxido de hidrógeno, permite obtener una pasta con una blancura superior a 75 %ISO. Es de esperar que si se optimizan las condiciones de la etapa de peróxido de hidrógeno y se realiza en un reactor presurizado, se pueda llegar a valores de blancura superiores.

Cuando ambas dosis de reactivos, lacasa y HBT se encuentran en el nivel más bajo estudiado, $1 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ 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 mínima de HBT utilizada en el estudio.

El índice kappa disminuye al aumentar los factores hasta un valor de índice kappa mínimo de 2,1 que se obtiene a una dosis de lacasa de $20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, dosis de HBT de 1,5 %odp y un tiempo de 6,5 h. Este valor de índice kappa mínimo se obtiene a la dosis de lacasa y al tiempo máximos estudiados en el plan. El modelo predice una dosis límite de reactivo a partir de la cual un aumento de ésta no supone una disminución adicional de índice kappa y que corresponde a una dosis de HBT de 1,5 %odp.

La blancura aumenta al aumentar los factores hasta un valor de blancura máximo de 76,9 %ISO que se obtiene a una dosis de lacasa de $20 \text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, dosis de HBT de 1,6 %odp y un tiempo de 6,5 h, o sea a la dosis de lacasa y al tiempo máximos estudiados en el plan. El modelo de blancura predice una dosis límite de HBT de 1,6 %odp, a partir de la cual un aumento de esta dosis no supone un aumento de blancura.

En la secuencia 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 alrededor de 1,5 %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. El aumento en las dosis de lacasa y HBT tienen una misma influencia en las propiedades de índice kappa y blancura.

8.5 BIBLIOGRAFÍA

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

Bajpai,P. (1999) Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnology Progress* 15, 147-157.

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.

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

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

Camarero,S., García,O., Vidal,T., Colom,J., del Río,J.C., 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. (2000a) The kismet of residual lignins during LMS delignification of high-kappa kraft pulps. *Holzforschung* 54, 647-653.

Chakar,F.S. and Ragauskas,A.J. (2000b) The effects of oxidative alkaline extraction stages after laccase-HBT and laccase-NHAA treatments - an NMR study of residual lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 20, 169-184.

Croon,I. (1995) After recycling: What's next? *Papermaker* 25-26.

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

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

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

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

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

Jakson,M. (2000) The process of technological innovation as it applies to non wood fiber utilization in pulp and paper. *Pulping/Process and Product Quality Conference, Tappi (CD)*.

Jeyasingam,J.T. (1998) Practical experience on paper making with non wood fibers. *Pulping Conference, Tappi Proceedings* pp. 767-774.

Jeyasingam,J.T. (2000) Overview of selected non wood fibers for paper making. *Pulping/Process and Product Quality Conference, Tappi (CD)*.

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

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

McGovern,J.N., Coffelt,A.M., Hurter,N.K., Ahuja,N.K. and Weidemann,A. (1987) *Pulp and paper manufacture. Vol. 3. Secondary fibers and non-wood pulping. IX: Other fibers*. Joint Textbook Committee of the paper Industry.

Nelson,P., Chin,C., Viikari,L. and Tenkanen,M. (1998) The use of a laccase mediator stage in bleaching eucalypt kraft pulps. *Appita Journal* 51, 451-455.

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*.

Paice,M.G., Bourbonnais,R., Reid,I.D., Archibald,F.S. and Jurasek,L. (1995) Oxidative bleaching enzymes: a review. *Journal of Pulp and Paper Science* 21, 280-284.

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

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

Rocheft,D., Leech,D. and Bourbonnais,R. (2004) Electron transfer mediator systems for bleaching of paper pulp. *Green Chemistry* 6, 14-24.