

HIDRÓLISIS VS. REFINO ENZIMÁTICO DE PULPA KRAFT RECICLADA

Mirtha G. Maximino^{1,2*}, Ana M. Adell¹, Ma. Claudia Taleb¹

¹ Instituto de Tecnología Celulósica. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654. 3000 Santa Fe. Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET). Santiago del Estero 2654. 3000 Santa Fe. Argentina. * maximino@fq.unl.edu.ar.

SUMARIO

Se analizan los efectos de los tratamientos enzimáticos con Multifec A40 (mezcla de celulasas y hemicelulasas) y Pulpzyme (xilanasas) sobre una pasta kraft blanqueada reciclada en laboratorio.

Se evalúan la acción enzimática sobre las fibras en dos condiciones diferentes: previo al tratamiento mecánico de refino y durante el mismo denominado aquí “refino enzimático”. Básicamente se estudian los efectos de los tratamientos enzimáticos sobre la demanda de energía de refino, drenabilidad y propiedades papeleras.

A los fines de comparar ambos tratamientos y evaluar el posible ahorro de energía, las pastas tratadas se refinan en molino PFI determinándose para cada una el consumo de energía específica, drenabilidad, valor de retención de agua total e intrafibra y las propiedades mecánicas y ópticas. Para deslindar efectos de las enzimas sobre los distintos elementos constituyentes de las pastas, se determinan las propiedades de las pastas enteras y de sus fracciones fibrosas ($F > 100$), separadas en el clasificador Bauer McNett.

El “refino enzimático” permitió, para ambas enzimas, reducir el consumo de energía e incrementar la drenabilidad. La hidrólisis enzimática previa al refino, en el caso de Multifec, permitió mejoras en bonding, con incrementos de hasta 25% en tracción para el mayor dosaje aplicado.

PALABRAS CLAVE: Celulasas, consumo de energía, pulpa blanqueada reciclada, refino enzimático, xilanasas.

SUMMARY

The effects of enzymatic treatments with Multifec A40 (cellulases and hemicellulases mixture) and Pulpzyme (xylanase) on bleached kraft pulp recycled in laboratory are analyzed.

The enzymatic action on the fibers was analyzed under two different conditions: before and during the mechanical treatment (enzymatic refining). Specifically, the effects of enzymatic actions on the energy demand of refining, drainability and paper properties were analyzed.

To compare both treatments and evaluate the potential energy saving, enzymatically treated pulps were refined in PF1 mill. Specific energy consumption, drainability, total and interfiber WRV, and mechanical and optical properties were determined for each treatment. In order to state the effects of the enzymes on the different constituents of pulps, the properties of whole pulps and their fibrous fractions ($F > 100$), separated in the Bauer McNett classifier, were evaluated.

“Enzymatic refining” showed, for both enzymes, energy saving and drainability increase. The enzymatic hydrolysis prior to refining, for the Multifec, allowed improvements in bonding, with increases of up to 25% in tensile index to the highest dosage

KEYWORDS: Cellulases, energy consumption, recycled bleached pulp, enzymatic refining, xylanases

INTRODUCCIÓN

La capacidad del grado de unión entre fibras disminuye a medida que aumenta el número de ciclos de utilización de las pastas químicas, traduciéndose en una pérdida significativa de las propiedades de resistencia, del orden del 30%, ya en los dos primeros ciclos de reutilización. La práctica industrial

incrementa nuevamente estas propiedades a través de la acción mecánica de refino, generando mayor cantidad de "finos" celulósicos los cuales disminuyen la velocidad de drenaje de las pastas en la máquina papelera y por ende su capacidad de producción.

El refino de pulpas celulósicas es esencial para el desarrollo de las propiedades papeleras, etapa que representa aproximadamente el 15-18% de la energía eléctrica total [1] consumida por una industria.

La aplicación de enzimas hidrolíticas a pulpas químicas se ha investigado durante los últimos años intentando mejorar el grado de unión interfibras, aumentar la drenabilidad de las pastas y reducir el consumo de energía de refino.

Yamaguchi y Yacuchi [2] mostraron los efectos del pretratamiento enzimático sobre el refino mecánico aplicado a papeles especiales para reducir el consumo de energía. Evaluaron cinco preparaciones comerciales de enzimas con actividades predominantes de celulasas y/o xilanasas. A partir de los resultados de screening de las distintas enzimas trabajaron con un grado especial de Pergalase A40H, con actividad predominante de celobiohidrolasa. Para todos los casos el pretratamiento enzimático permitió ahorros en el consumo de energía de 10 a 20 %.

Seo et al [3] analizaron el efecto del tratamiento combinado de una enzima rica en celulasas y la acción mecánica sobre pulpas químicas de softwood y hardwood. El tratamiento enzimático disminuyó la resistencia de las fibras y en el caso del tratamiento previo con enzimas, el refino posterior provocó disminución de la longitud de fibra y del consumo de energía para alcanzar una determinada drenabilidad. Aunque el tratamiento con celulasas ha conducido a mejoras en resistencia a la tracción en ciertos casos, las condiciones de reacción deben ser cuidadosamente controladas porque estas enzimas tienden a debilitar la resistencia intrínseca de la fibra.

Bajpai et al [4] realizaron estudios de laboratorio y a escala industrial con mezclas de celulasas y hemicelulasas para reducir la energía de refino de diferentes tipos de pulpas. A escala laboratorio lograron disminuciones de energía entre 18 y 45% para las diferentes enzimas sin afectar las propiedades de resistencia. En las pruebas a escala industrial para la producción de papel bolsero extensible el consumo de energía disminuyó en 25 kWh/t de pulpa.

Tripathi et al [5] en estudios de laboratorio también reportaron ahorros de energía de 6 a 30% para los tratamientos enzimáticos con diferentes enzimas comerciales sobre pulpas industriales constituidas por mezcla de latifoliadas.

Shamin et al [1] estudiaron el efecto de tratamientos enzimáticos con dos mezclas de celulasas/hemicelulasas sobre fibras de pulpas químicas, mezcla de hardwoods y bambú, blanqueadas y no blanqueadas. El pretratamiento enzimático permitió mejoras en drenabilidad de hasta 15% para la pasta blanqueada y de un 4% en longitud de rotura a un dado nivel de Schopper, para ambas pastas. En pruebas a nivel industrial, lograron disminución de 15-20% en la demanda de energía de refino con una dosis de enzima de 30g/t de pulpa seca a un mismo nivel de freeness (28 °SR) y propiedades de resistencia del papel.

Cochaux and Dáveni [6] describieron las diferencias fundamentales entre el batido y las acciones enzimáticas con celulasas sobre una pasta kraft de coníferas. Estudiaron los efectos de ambos tratamientos sobre las fibras, concluyendo que el batido es una acción mecánica y la hidrólisis enzimática una acción química con resultados similares si se considera solo la disminución de la longitud de fibras.

El primer trabajo sobre el tratamiento con xilanasas [7] sugirió que esta enzima podría mejorar el refino de la pulpa; sin embargo los resultados no fueron concluyentes ya que la caída de resistencia intrínseca de las fibras indicó la presencia de celulasas en el tratamiento.

Aún no está perfectamente clarificada la extensión de las modificaciones producidas por las celulasas sobre las fibras. Según Mansfield et al [8] si estas enzimas pueden alterar selectivamente la superficie de las fibras de una pulpa sería posible modificar propiedades tales como rigidez o colapsabilidad y así mejorar su conformabilidad y bonding interfibras.

Otros trabajos mostraron que, aunque fue posible mejorar algunas propiedades de las hojas por tratamientos con celulasas, fue a expensas de la resistencia [9, 10].

Mansfield et al [11] consideraron que las reducciones observadas en las propiedades de resistencia por tratamientos con celulosas podrían deberse a la disminución de resistencia intrínseca de fibra, hidrólisis de finos y/o desfibrilación externa.

Pocos estudios se han realizado sobre el uso de enzimas en fibras recicladas. Pommier, et al [12] proporcionó la evidencia más definitiva de mejoras de resistencia de fibras secundarias tratándolas con mezcla de celulosas y hemicelulasas logrando, con bajo dosaje de ellas, incrementar la drenabilidad de la pulpa sin pérdida de propiedades. Cuando el refino precedió al tratamiento enzimático, se obtuvieron mejores propiedades a un freeness similar de la pulpa sin tratar.

Stork et al [13] evaluaron el efecto de los tratamientos de papel recuperado con distintas enzimas del sistema celulosa y hemicelulosa, concluyendo que la presencia de actividad de endoglucanasa es un prerrequisito para mejorar el drenaje de fibras recicladas. Dependiendo del origen e historia de las fibras vírgenes y secundarias, el tratamiento con endoglucanasas disminuye las propiedades de resistencia a diferentes grados.

Eriksson et al [14] analizaron el efecto del refino en combinación con el tratamiento enzimático, previo y posterior al mismo, sobre la drenabilidad y propiedades de resistencia de distintas pastas recicladas. Concluyen que la mezcla de celulosas y hemicelulasas puede utilizarse como agente de mejora de drenaje, presentando mínimas pérdidas de resistencia, especialmente para el grado cartón.

Actualmente, se encuentran muy pocas referencias respecto a la aplicación de enzimas durante el refino. La mayoría de los trabajos que incluyen tratamientos enzimáticos corresponden a aplicaciones previas o posteriores al refino.

En el presente trabajo, se analizan los efectos de los tratamientos enzimáticos con Multifect A40 (mezcla de celulosas y hemicelulasas) y Pulpzyme (xilanasas) sobre una pasta kraft de pino blanqueada reciclada en laboratorio. Se evalúa la acción enzimática sobre las fibras en dos condiciones diferentes: previo al tratamiento mecánico de refino y durante el mismo denominado aquí, “refino enzimático”. Básicamente, se estudian los efectos de los tratamientos enzimáticos sobre la demanda de energía de refino, drenabilidad y propiedades papeleras de las pastas tratadas enzimáticamente.

PARTE EXPERIMENTAL

Materia prima

Pasta kraft blanqueada de fibra larga ECF proporcionada en planchas secas (dry lap) por la empresa Alto Paraná S.A. (Misiones, Argentina).

Preparación de pasta reciclada

Las planchas secas humectadas durante 24 horas se refinan en batidor de laboratorio Valley (T 200 sp-01) durante 45 minutos, tiempo en que se logra un CSF de 540 mL. Con esta pulpa refinada, se preparan hojas manuales (gramaje $\cong 200 \text{ g/m}^2$) que se prensan y secan, sin restricción, en bombo secador giratorio a aproximadamente 100°C.

Curva de refino de referencia

A partir de la pasta reciclada se realiza una curva de refino en molino de laboratorio PFI (T 248 sp-00) a 1500, 3000 y 5000 revoluciones, lo que constituye el tratamiento de referencia.

El consumo de energía específica se mide con el vatímetro original del equipo, obteniéndose la energía neta por diferencia entre la energía en carga y en vacío. Aunque estos resultados no coinciden, en valor absoluto, con los industriales son válidos cuando se usan a nivel relativo.

Enzimas

Los tratamientos enzimáticos se efectúan con las enzimas Multifect[®] A40 (celulosas y hemicelulasas) y Pulpzyme[®] HC (xilanasas) proporcionadas por las empresas Genencor International Inc. y Novo Nordisk, respectivamente. Las actividades frente a sustratos estándares (carboximetilcelulosa y xilano de abedul), determinadas por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS), se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Actividades enzimáticas.

Actividad (UI/mL)		
Sustrato	Multifect A40 ^(#)	Pulpzyme HC ^(*)
CMC _{asa}	2,950	No detectable
Xil _{asa}	900	5,850

^(#) Temp.: 45 °C; pH:6 (buffer fosfato 1M); 30 min.

^(*) Temp.: 50 °C; pH:7 (buffer fosfato 0.07M); 30 min.

Tratamientos enzimáticos

La aplicación de enzimas se realiza en dos condiciones diferentes: mediante tratamientos hidrolíticos previos al refino, “hidrólisis enzimática” (HE), y durante el tratamiento mecánico que denominamos “refino enzimático” (RE).

Los tratamientos de refino e hidrólisis enzimáticos se llevan a cabo para cada enzima, con dosajes de la enzima Multifect de 2.9 y 5.9 UI/g (UI con respecto a la actividad frente a la CMC por gramo de pasta seca) y Pulpzyme de 5.8 y 11.7 UI/g (UI en relación a la actividad frente al Xilano por gramo de pasta seca). Se efectúan a temperatura y pH óptimo de cada enzima y al 10 % de consistencia.

Los refinados enzimáticos (RE) se realizan en presencia de la enzima en molino PFI a 3000 y 5000 revoluciones. Las hidrólisis enzimáticas (HE) se llevan a cabo en un reactor batch de acero inoxidable doble sigma durante 60 minutos. Finalizado cada tratamiento, se recoge el licor residual en el que se determinan: pH final y azúcares reductores (kg/t pasta seca), por el método del DNS. La enzima se inactiva tratando la pasta con una solución de hidróxido de sodio (pH = 12) durante 15 minutos y posterior lavado con agua hasta neutralidad.

Las pastas obtenidas en cada tratamiento de HE, se refinan en PFI a 1500 y 3000 revoluciones, para evaluar los tratamientos combinados (enzima + refino).

Evaluación de las pastas

Para deslindar efectos de las enzimas sobre los distintos elementos constituyentes de las pastas, se determinaron las propiedades de las pastas enteras y de sus fracciones fibrosas (F>100); separadas en un clasificador Bauer McNett y retenidas en tamiz de 100 mesh. (SCAN-M 6:62).

En todos los tratamientos (RE e HE) se determinan consumo de energía específica, drenabilidad como mL de Canadian Standard Freeness (SCAN-C 21:65) y valor de retención de agua total (WRV_t) e intrafibra (WRV_i) para medir los cambios en el grado de hinchamiento e hidratabilidad de la pared fibrosa, según la metodología de Silvy.

Sobre las correspondientes hojas de ensayo estándar formadas según SCAN C 26:76 se determinan propiedades físicas: densidad aparente determinando gramaje (Tappi T 410 om-98) y espesor (Tappi T 411 om-89); índice de tracción (Tappi T 494 om-88); índice de rasgado (SCAN-P 11:73); coeficiente de dispersión de luz (Tappi T 425 om-91) e ISO Brightness (SCAN-C 11:75).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizan los resultados de los tratamientos enzimáticos respecto a los obtenidos por la pasta de referencia. En las figuras, se incorpora la evolución de las propiedades con el tratamiento mecánico de refino para las pastas con hidrólisis enzimática previa (HE) y los puntos correspondientes al refino enzimático (RE), es decir a 3000 y 5000 revoluciones de PFI en presencia de cada una de las enzimas.

En la Figura 1 se muestra la variación de la drenabilidad en función del consumo de energía de refino en molino PFI. Para los tratamientos de RE con Multifect (Fig. 1. a.) se aprecia que con 3000 revoluciones y al mayor dosaje de enzima se logra una ganancia de CSF de 17.1 %; para 5000 revoluciones de tratamiento mecánico el incremento en drenabilidad es del orden de 24%, independientemente de la dosis de enzima aplicada y con igual demanda de energía.

Para las hidrólisis (HE) con Multifect se presenta un comportamiento diferente al anterior, disminuyendo la drenabilidad prácticamente en todos los casos. Las disminuciones de CSF, a 3000 revoluciones, son del 14 % y 30 % dependiendo de la dosis de enzima respecto a la referencia con igual tratamiento. Asimismo el consumo de energía es marcadamente menor.

Para la enzima Pulpzyme (Fig. 1. b.) se verifica para el RE un comportamiento similar al de Multifect. En el caso de HE, se presentan para ambos dosajes de enzima evoluciones cercanas a la curva de referencia, con similares valores de drenabilidad y disminuciones de la demanda de energía del orden de 15%, para el caso de 1500 revoluciones aplicadas.

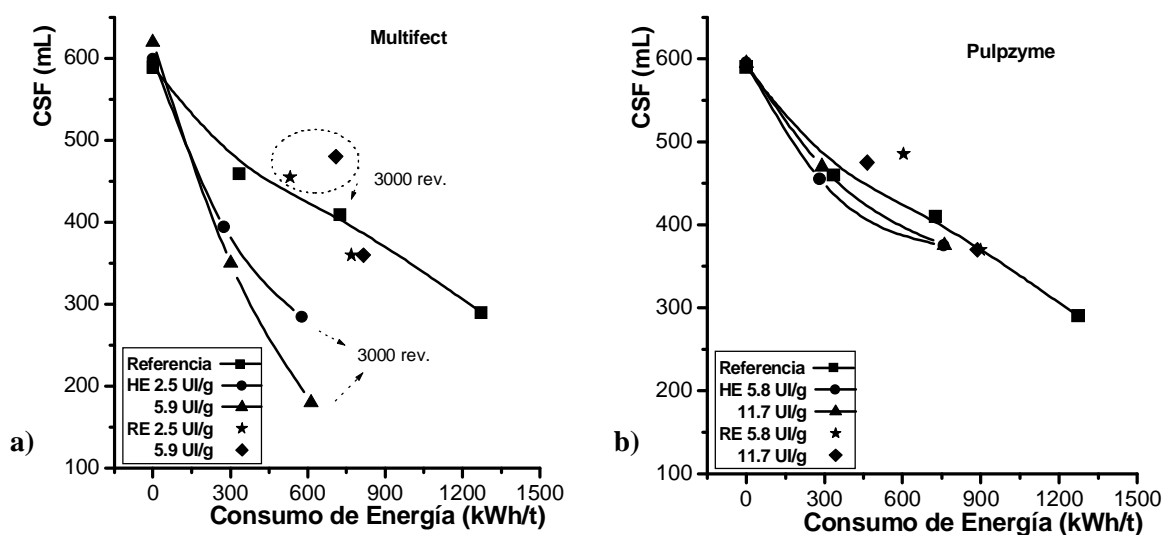


Figura 1. Drenabilidad vs. Consumo de energía: a) Multifect A40; b) Pulpzyme HC.

Parecería que en el caso de la enzima Multifect en la HE previa se modificarían las fibras de tal modo que aumenta la velocidad de refino al aplicar tratamiento mecánico, como se ve en la Figura 1.a. Esto conduce a mayores valores de resistencia a la tracción post tratamiento enzimático, alcanzando un aumento de IT de 25% para el mayor dosaje, como se aprecia en la Figura 2. a. Luego, con moderado refino se alcanzan mayores valores de IT respecto a la referencia con igual tratamiento (1500 rev), alcanzándose un 24 % de aumento con el menor dosaje de enzima aplicado. Al incrementar el tratamiento mecánico (3000 rev), los valores de resistencia a la tracción permanecen prácticamente constantes y cercanos a la referencia para el menor dosaje enzimático con un ahorro en consumo de energía del 20 %.

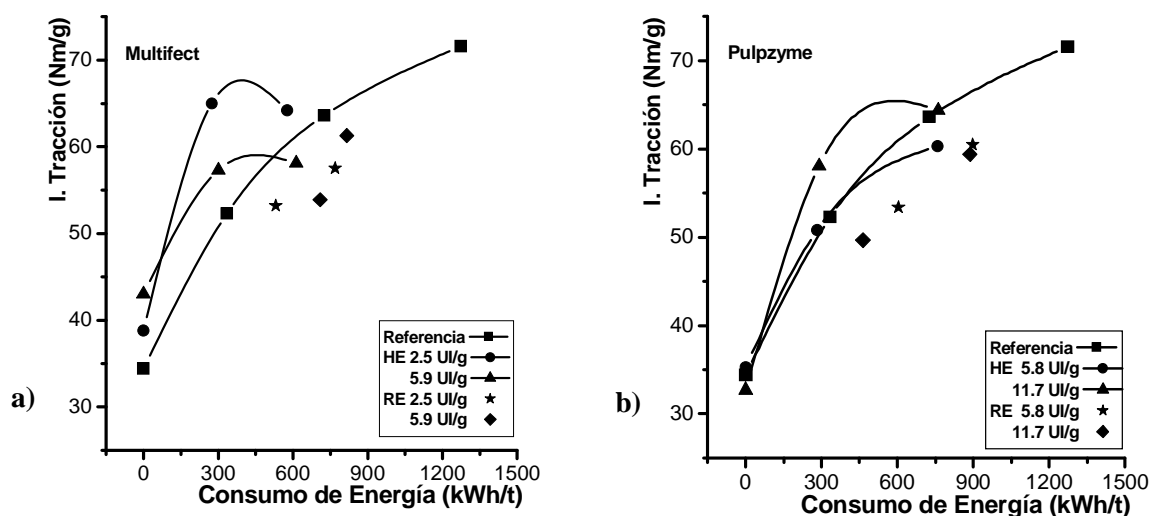


Figura 2. Índice de tracción vs. Consumo de energía: a) Multifect A40; b) Pulpzyme HC.

Para ambos dosajes de la enzima Pulpzyme (Fig. 2. b.) el comportamiento con el RE es único, consumiendo más energía para alcanzar un dado IT comparado el tratamiento de referencia. A 3000 revoluciones se obtiene con la menor dosis de enzima mayor valor de resistencia, pero a mayor tratamiento mecánico los valores son iguales y con el mismo consumo de energía para ambos dosajes.

En el caso de Multifect (Fig. 2. a.) se repite el comportamiento anterior para el RE, lográndose el mejor valor de IT de toda la serie de estos tratamientos con 5.9 UI/g, resultando el que más se aproxima al tratamiento de referencia.

Los tratamientos hidrolíticos (HE) con Pulpzyme sin refino, prácticamente no muestran cambios de IT con respecto a la referencia, alcanzándose solo un incremento del 11% en la propiedad con moderado refino y una demanda del 13% menos de energía consumida para la mayor dosis aplicada.

En la Figuras 3 se muestra la evolución de la drenabilidad en función del IT, para las pastas enteras y las fracciones fibrosas. En la Fig. 3. b. se puede ver claramente que para la enzima Pulpzyme, como se mencionó antes, no hay diferencias en drenabilidad ni en IT de la pasta entera para los post tratamientos, y reflejándose el mismo comportamiento para la fracción fibrosa.

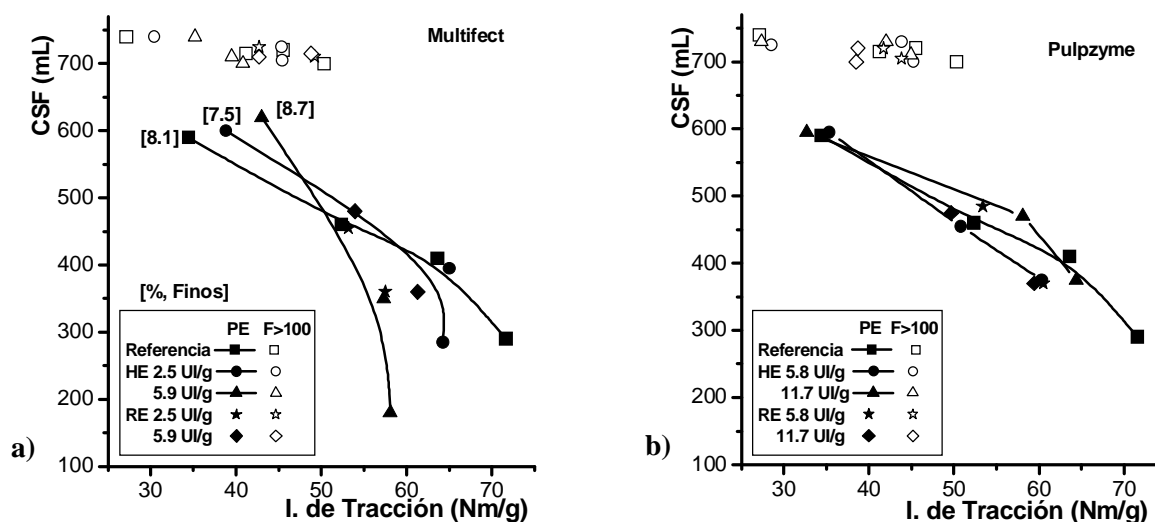


Figura 3. Drenabilidad vs. Índice de tracción. (a) Multifect A 40; (b) Pulpzyme HC.

En el caso de Multifect, (Fig. 3. a.) se advierte para la F>100 el comportamiento descrito para la PE, para la cual se verifican incrementos de IT manteniendo el nivel de drenabilidad con ambos dosajes de enzima. La fracción fibrosa en esos estados post tratamiento muestra incrementos de IT de 12 y 30 % respecto a la referencia, con paralelos aumentos de densidad aparente (Tabla 2).

Tabla 2. Densidad aparente de las pulpas de referencia y con Multifect.

Pulpa	PE (g/cm ³)	Variación Δ (%)	F>100 (g/cm ³)	Variación Δ (%)
Referencia	0.543		0.516	
2.5 UI/g	0.547	0.7	0.538	4.3
5.9 UI/g	0.557	2.5	0.548	6.2

El tratamiento con Multifect conduce a mayores valores de IT, sin cambios apreciables en la densificación de las pastas y con similares contenidos de finos, como fue mostrado por el comportamiento de la Fracción Fibrosa.

En la Figura 4 se muestran los valores de WRV total para las PE y las F>100 en función de la densidad aparente.

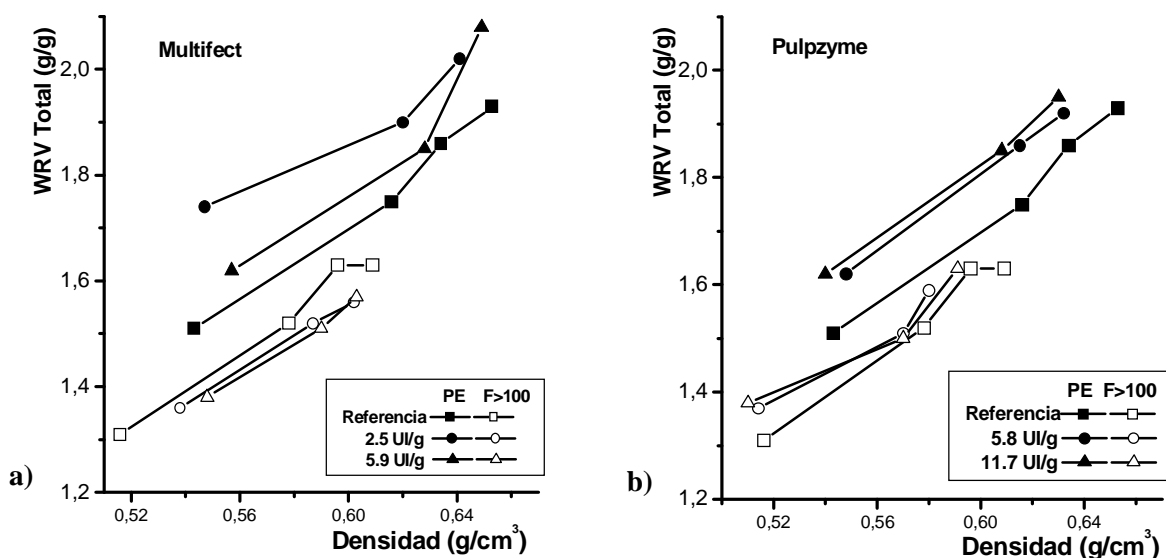


Figura 4. WRV total vs. Densidad. (a) Multifect A 40; (b) Pulpzyme HC.

Para la enzima Multifect se advierten incrementos del WRV del orden de 4% para la fracción fibrosa, mientras que para la pasta entera las ganancias son de 15% y 7% para los dosajes de 2,5 UI y 5.9 UI respectivamente. Con el tratamiento mecánico, los valores de WRV de la fracción fibrosa son menores a los de la pasta de referencia eliminándose la ventaja inicial post tratamiento para las fibras tratadas. Las pastas enteras presentan mayores valores de WRV con la evolución del refino, lo que indicaría la acción positiva de los finos generados en el caso de las pastas tratadas enzimáticamente.

Para el caso de la pulpa Pulpzyme el estado post tratamiento muestra incrementos de WRV del orden de 5% para la F>100 (Figura 4. b.) con menor densidad. Con el tratamiento mecánico, en todos los casos las pastas tratadas presentan menores valores de retención de agua y densidad respecto a la referencia. Para la pasta entera, si bien se verifican aumentos de WRV no hay densificación de las mismas.

CONCLUSIONES

En el marco de este trabajo y como resultado de la aplicación de las enzimas hidrolíticas en dos condiciones diferentes: previa al tratamiento mecánico de refino (HE) y durante el mismo, denominado aquí “refino enzimático”, se puede arribar a las siguientes conclusiones:

En los refinados enzimáticos la presencia de las enzimas Multifect y Pulpzyme para igual tratamiento mecánico en PFI permiten reducir el consumo de energía e incrementar la drenabilidad respecto a la referencia, como ocurre generalmente con los tratamientos enzimáticos pero sin mejoras paralelas en bonding.

Para el refino enzimático el tiempo de contacto enzima-fibra durante el tratamiento mecánico realizado es breve como para que se verifiquen modificaciones importantes sobre las fibras.

Los tratamientos hidrolíticos previos con la enzima Multifect, mezcla de celulasas y hemicelulasas, y para las dosis aplicadas, permiten incrementar el índice de tracción al mismo nivel de drenabilidad que la referencia.

Con moderado refino se logra un mayor IT, con menor consumo de energía y menor drenabilidad de la pasta. Podría inferirse una acción de biorefinado por parte de la esta enzima aplicada.

El tratamiento combinado, hidrólisis previa con Multifect, al menor dosaje y moderado refino (1500 rev.) alcanza el nivel de tracción logrado por la pasta de referencia con 3000 revoluciones del tratamiento mecánico solamente.

Con la enzima Pulpzyme y para ambos dosajes la evolución drenabilidad / consumo de energía coincide prácticamente con la de referencia.

Agradecimientos:

A la empresa Alto Paraná S. A. por la provisión de la pulpa kraft blanqueada de pino, a Genencor proveedor de la enzima Multifect y a Novo Nordisk por la enzima Pulpzyme. Este trabajo se realizó con fondos provenientes de la Universidad Nacional del Litoral correspondiente al proyecto CAI+D “Tratamientos combinados (enzimas con refino mecánico) para el mejoramiento de fibras celulósicas recicladas”.

Se agradece la colaboración de la Mgter. Ana Laura Pino en la preparación de la pasta reciclada en laboratorio, a los estudiantes Matías Guillarducci y Marianela Ciotti por su colaboración en el desarrollo del trabajo experimental.

REFERENCIAS

1. A. Shamin, R. Jain, R. Mediratta, K.D. Prasad, S. S. Arora, Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/refining process-An attempt towards energy conservation, *IPPTA J.*, 18 (3):127-132 (2006).
2. H. Yamaguchi, and T. Yaguchi, Fiber beating with enzyme pretreatment, *Procc. 50 th. Appita Ann. Gen Conf. AUKLAND*, New Zealand 1:91 (1996).
3. Y. B. Seo, Y. C. Shin, Y. Jeon, Enzymatic and mechanical treatment on chemical pulp, *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*. Noviembre 2000.
4. P. Bajpai, S. P. Mishra, O. P. Mishra, S. Kumar and P. K. Bajpai, Use of enzymes for reduction in refining energy laboratory studies, *Tappi J.* Vol. (5) 11: 25-32 (2006).
5. S. Tripathi, N. Sharma, O. P. Mishra, P. Bajpai, P. K. Bajpai, Enzymatic refining of chemical pulp, *IPPTA Vol (20) 2*: 129-132 (2008).
6. Cochaux and A. D’aveni, Fundamental differences between beating and cellulosic actions on softwood kraft fibres, *ATIP*, **50**(2): 49-55 (1996).
7. P. Noé, J. Chevalier, F. Mora, J. Comta, Action of Xylanases on Chemical Pulp Fibers. Part II: Enzymatic Beating, *J. Wood Chem. Technol.* **6** (2): 167 (1986).
8. S. D. Mansfield, A. R. Dickson and J. N. Saddler, Improving paper properties by a selective enzymatic treatment of coarse pulp fibres, *Proc. 7th. Int. Conf. Biotechnol. Pulp Pap. Ind.*, Vancouver. Canadá. A:A189 (1998).
9. S. D. Mansfield, K. K. Y. Wong, E. De Jong, E. and J. N. Saddler, Modification of Douglas-fir mechanical and kraft pulps by enzyme treatment, *Tappi J.* **79**(8):125:132 (1996).
10. R. P. Kibblewhite and T. A. Clark, Enzymatic modification of radiata pine kraft fibre and handsheets properties, *Appita J.*, **49**(6):390(1996).
11. S. D. Mansfield, E. De Jong, R. S. Stephens and J. N. Saddler, Physical characterization of enzymatically modified kraft pulp fiber . *J. Biotechnol.*, **57**(1-3): 205-216 (1997).
12. J. C. Pommier, J. L. Fuentes and G. Goma, Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry, *TAPPI J.* **71**(6): 187 (1989).
13. G. Stork, H. Pereira, T. M. Wood, E. M. Düsterhöft, A. Toft, J. Puls, Upgrading recycled pulps using enzymatic treatment, *Tappi J.* **78**(2):79 (1995).
14. Eriksson, L.A.; Heitmann, J.A. and Venditti, R.A, Freeness Improvement of recycled fibers using enzymes with refining, *ACS Symp. Ser.* 687:41 (1998).