

INCREMENTO DE ACCESIBILIDAD Y REACTIVIDAD DE UNA PULPA PARA DISOLVER MEDIANTE PRETRATAMIENTOS ENZIMÁTICOS Y MECÁNICOS

Graciela V. Olmos¹, Diana B. Lanieri^{1,2}, María C. Taleb¹, Mirtha G. Maximino^{1*}

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

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Santiago del Estero 2654. Santa Fe (3000). Argentina.

*maximino@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN

Las pulpas para disolver se utilizan en la preparación de derivados y productos regenerados de celulosa. La accesibilidad y reactividad de estas pulpas son propiedades muy importantes, sin embargo están limitadas por la organización física de la celulosa que presenta regiones cristalinas densamente empacadas. En consecuencia, la celulosa es difícil de procesar e insoluble en la mayoría de los solventes comunes.

En este trabajo se analizan los cambios de accesibilidad y reactividad de una pulpa para disolver de eucalipto mediante la aplicación de pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos, para lograr su disolución directa en mezclas de solventes simples o bien reducir la cantidad de sulfuro de carbono y/o eliminar la etapa de envejecimiento en el proceso de viscosa.

Las modificaciones producidas por los pre-tratamientos en las pulpas se evaluaron a partir de la determinación del grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) y la cuantificación de los azúcares reductores. La accesibilidad y reactividad se investigaron mediante la solubilidad en álcali a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ y reactividad de Fock.

Los tratamientos enzimáticos disminuyeron el DP_v aproximadamente 24 % para el menor dosaje de enzimas, alcanzándose mayores reducciones al sumar tratamiento mecánico. Esto evidenciaría una mayor accesibilidad del material celulósico, corroborado por las elevadas solubilidades en álcali obtenidas. Las pulpas tratadas de esta forma podrían emplearse para disolución directa en sistemas de solventes simples a muy baja temperatura. Los tratamientos combinados incrementaron notablemente la reactividad de Fock. Estos resultados permitirían la preparación de viscosas con reducciones importantes de sulfuro de carbono.

PALABRAS CLAVE: Celulosa, Enzimas, Eucalipto, Refino PFI.

ABSTRACT

Dissolving pulps are used in the preparation of cellulose derivatives and regenerated products. The accessibility and reactivity of these pulps are important properties; however they are limited by the physical organization of the cellulose which has crystalline regions densely packed. Therefore, cellulose is difficult to process and insoluble in most common solvents.

In this work the changes in accessibility and reactivity of an eucalyptus dissolving pulp are analyzed by the application of mechanical and enzymatic pre-treatments, in order to achieve its direct dissolution in mixtures of simple solvents or reduce the amount of carbon disulfide and/or eliminate the aging step in the viscose process.

The modifications produced by the pre-treatments in the pulps were evaluated from the determination of the average viscometric degree of polymerization (DP_v) and the quantification of reducing sugars. Accessibility and reactivity were investigated by alkali solubility at $-5\text{ }^\circ\text{C}$ and Fock reactivity.

The enzymatic treatments reduced DP_v about 24 % using the lower enzyme dosage. Moreover greater reductions were achieved by adding mechanical treatment. This would indicate higher accessibility of the cellulose material corroborated by the raised solubility in alkali obtained. The pulps treated in this way could be used to direct dissolution in simple solvent systems at very low temperature. The combined pre-treatment notably increased the Fock reactivity. These results would allow the preparation of viscose with significant carbon disulphide reductions.

KEYWORDS: Cellulose, Enzymes, Eucalyptus, PFI refining.

INTRODUCCIÓN

Las pulpas para disolver se utilizan para producir derivados de celulosa y productos de celulosa regenerada. Los requisitos de estas pulpas, también denominadas celulosas químicas, son alto contenido de celulosa y bajo contenido de hemicelulosas y lignina [1]. La reactividad es un parámetro muy importante que indica su calidad y depende de la accesibilidad de los grupos oxhidrilos presentes en las unidades de glucosa [2]. No obstante, ambas propiedades están limitadas por la estructura sobremolecular de la celulosa. Los oxhidrilos localizados en las regiones desordenadas serán altamente accesibles y reaccionarán fácilmente, mientras que los que se encuentren en las regiones cristalinas, pueden ser completamente inaccesibles a los reactivos y solventes [3]. La reactividad es un factor determinante de la procesabilidad de una pulpa para disolver para el proceso de viscosa, que es ampliamente utilizado en la elaboración de productos regenerados de celulosa, como son el rayón, celofán, membranas, esponjas, entre otros [4]. Sin embargo, presenta el inconveniente de la elevada polución que genera el CS_2 usado en su preparación. Mejorar la accesibilidad y en consecuencia la reactividad, podría disminuir la cantidad de CS_2 que se requiere en el procedimiento. Asimismo, favorecería la solubilidad de la celulosa en solventes comunes que son más amigables con el medio ambiente.

En los últimos años, se han sugerido tratamientos previos, solos o combinados, para aumentar la accesibilidad y reactividad de la celulosa. Entre ellos se encuentran los tratamientos químicos, mecánicos y enzimáticos. Este último ha cobrado gran interés ya que las enzimas no presentan toxicidad [5,6]. En estos tratamientos se han empleado diferentes tipos de enzimas para aumentar la reactividad de la celulosa. Los resultados muestran que la solubilidad en álcali se incrementa mientras que la viscosidad intrínseca de las pulpas disminuye [7]. También se aumentó notablemente la reactividad de las mismas después de la aplicación de estos pre-tratamientos. Se ha encontrado, además, que la pulpa para disolver es más soluble en solventes simples después de la aplicación de tratamientos enzimáticos y mecánicos combinados y que puede ser regenerada en films y fibras [8]. El tratamiento mecánico de las fibras de celulosa se utiliza en la industria de la pulpa y el papel, debido a su capacidad de mejorar la unión fibra-fibra (bonding). El refino conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras, mejorando la accesibilidad de la celulosa. Por esto, se propone su uso en combinación con otros tratamientos [9].

En este trabajo se investigó el efecto de los tratamientos enzimáticos con y sin refino previo en molino PFI, sobre la accesibilidad y reactividad de una pulpa para disolver. Para ello se utilizaron dos enzimas: una endoglucanasa y una preparación de celulasas, y se evaluaron los cambios producidos en el grado de polimerización promedio viscosimétrico (DP_v) de la celulosa causados por la hidrólisis enzimática. La reactividad se analizó con el método de Fock, que consiste en la preparación a microescala de una solución de viscosa [10] y la accesibilidad se examinó a partir de la solubilidad en álcali al 9 % a baja temperatura [11]. Los objetivos fueron, por un lado, disminuir la cantidad de sulfuro de carbono en la preparación de viscosa o bien eliminar la etapa de envejecimiento de modo de simplificar en parte su procedimiento. Por otro lado, lograr la disolución directa de la celulosa en solventes comunes y menos contaminantes.

METODOLOGÍA

Materias primas

Se trabajó con una pulpa para disolver de eucalipto marca Solucell® proporcionada por la empresa Bahia Specialty Cellulose S.A. (Camacari, Brasil). Las planchas secas de pulpa se humectaron 24 horas, se desintegraron y almacenaron a baja temperatura hasta su utilización.

Pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos

El pretratamiento mecánico de refino se realizó en molino PFI en condiciones estándar (T 248 sp-00) y con 6000 revoluciones. Los tratamientos enzimáticos de las pulpas con y sin tratamiento mecánico se realizaron con una endoglucanasa monocomponente (Maximzye 2530) y una preparación de celulasa (Celluclast 1.5L), en un mezclador de acero inoxidable con paletas doble sigma y con calefacción indirecta, por camisa. En todos los tratamientos se trabajó a una consistencia de 5 %, dosajes de 9 % y 18 % sobre fibra y condiciones de temperatura, pH y tiempo como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de los tratamientos enzimáticos.

Condiciones	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	pH
Maximzye 2530	45	3	7
Celluclast 1.5L	40	1	5.4

Finalizado cada tratamiento enzimático se recogió el licor residual determinándose el contenido de azúcares reductores (kg/t pulpa seca), por el método del ácido dinitrosalicílico [12]. La enzima se inactivó mediante calentamiento en agua destilada de la pulpa tratada a 100 °C durante 10 minutos, lavado y posterior almacenamiento a baja temperatura hasta su utilización. Se determinó la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) y DP_v [13] de las distintas muestras, cuya nomenclatura resultante de las muestras se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura de las pulpas.

Refino PFI (rev)	Enzima	Dosaje (% sobre fibra)	Nomenclatura
			S
	M	9	S-M9
	M	18	S-M18
6000	M	9	S6000-M9
6000	M	18	S6000-M18
		C	S-C9
		C	S-C18
6000		C	S6000-C9
6000		C	S6000-C18

Evaluación de las pulpas pretratadas

El análisis de los efectos de los pre-tratamientos mecánicos y enzimáticos sobre la accesibilidad y reactividad de las pulpas se realizó mediante las determinaciones de solubilidad en NaOH al 9 % a -

5 °C [11] y reactividad de Fock [10]. El método de Fock es un proceso a microescala de preparación de viscosa, que implica el tratamiento de la pulpa con un exceso de NaOH al 9 % P/V y CS₂. Se regenera una pequeña cantidad de xantato de celulosa, se oxida con dicromato de potasio y se titula el exceso de Cr⁺⁶. Los resultados se expresan como rendimiento de celulosa regenerada.

Preparación de soluciones de viscosa

La pulpa se trata con NaOH 18 % P/V para obtener Álcali Celulosa (AC) que posteriormente se somete a un proceso de envejecimiento para controlar y disminuir el grado de polimerización. El AC envejecido se hace reaccionar con CS₂ para formar el xantato de celulosa que finalmente se disuelve en NaOH 6 % P/V, para formar la solución de viscosa [14]. La cantidad de NaOH a agregar en esta última etapa se calcula de manera de obtener una viscosa con aproximadamente un 6 % de celulosa. Las soluciones de viscosa se conservan a bajas temperaturas para disminuir la velocidad de autodescomposición, proceso llamado maduración, que limita su utilización en la obtención de productos regenerados. Se preparó una viscosa de referencia con pulpa Solucell según la metodología descrita. Para investigar si la aplicación de los pre-tratamientos ofrecería la posibilidad de evitar la etapa de envejecimiento, se prepararon dos viscosas con la pulpa S6000-M9. Una de ellas incluyó esta etapa y la otra no. El dosaje de CS₂ de las tres viscosas fue de 25 %. Otro beneficio de los pre-tratamientos sería poder disminuir la cantidad de CS₂ utilizado en la formación del xantato de celulosa. Para ello, se prepararon dos viscosas con un dosaje de 15 %, con las pulpas S-C9 y S6000-C9.

Las viscosas se caracterizaron químicamente mediante la determinación de: contenido de celulosa, álcali total [14], sulfuro total, número gamma (N° γ) [15], $[\eta]$ y DP_v del film de celulosa regenerada [15]. Además se evaluó el valor de taponamiento de filtro (Kw) que es un parámetro indicador de la calidad de viscosa [16]. Este valor se determina cuantificando la cantidad de viscosa (M) que pasa a través de un filtro con capacidad de retención de partículas de 4-7 μ m, a una presión constante de 2 kg/cm², a diferentes intervalos de tiempo (t). Utilizando la ley de Hermans y Bredée, se realizan los cálculos a partir de la pendiente de la gráfica de t/M (min /g) vs. t (min).

Disolución de celulosa utilizando mezcla de solventes simples

Se realizó el tratamiento de la pulpa en baño termostático a -5 °C en una mezcla de 7 % NaOH y 12 % urea, bajo agitación constante a 800 rpm durante un tiempo determinado. Luego la solución se centrifugó durante 30 minutos a 4000 rpm para separar la celulosa sin disolver. El material no disuelto se neutralizó con H₂SO₄ 3 % y se lavó con abundante agua destilada. Finalmente, se filtró con filtro de vidrio poroso, se secó a 105 °C durante 24 horas y se determinó el residuo seco. La solución de celulosa se conservó a baja temperatura en recipientes cerrados. La solubilidad (S) se define como la masa de celulosa disuelta (diferencia entre la masa inicial y el residuo sin disolver) dividido la masa inicial de celulosa y se calcula de acuerdo con la Ec. (1).

$$S = \frac{(m_i - m_r)}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde m_i es la masa inicial de celulosa y m_r la masa del residuo sin disolver.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se utilizó como materia prima una pulpa para disolver de eucalipto con un contenido de α -celulosa de 95.3%, S₁₈ 2.4% y viscosidad intrínseca de 428 ml/g, dentro del rango especificado para los distintos grados de pulpas para disolver Solucell®.

Se evaluaron los efectos de los tratamientos mecánicos y enzimáticos, individualmente y en combinación, sobre la accesibilidad y reactividad de la pulpa para disolver, con el objetivo de lograr

su solubilidad en solventes comunes o la posibilidad de disminuir la cantidad de CS_2 y/o eliminar la etapa de envejecimiento en la preparación de viscosa.

En la Figura 1 se muestra la variación del DP_v en función de los azúcares reductores generados durante los tratamientos enzimáticos. Para el caso de tratamiento enzimático solamente, ambas enzimas causan una disminución del grado de polimerización de alrededor de 23 %, con la excepción del tratamiento con el mayor dosaje de la endoglucanasa (18 %) que llega hasta un 27 % de descenso del mismo. Cuando se combina la acción enzimática con el tratamiento mecánico, es decir la pulpa previamente refinada con 6000 revoluciones de PFI, se alcanzan valores más bajos que los anteriores. El menor valor de DP_v es 564 y se obtuvo con la endoglucanasa al 18 %. Sin embargo, cabe mencionar que la duplicación de dosaje de esta enzima sólo lo redujo un 10% de la pulpa.

El nivel alcanzado con el dosaje de 9 % de Maximyze (620) se logra también con el tratamiento combinado con Celluclast (615), pero en este caso con una hora de tratamiento versus las tres horas de acción con la endoglucanasa y el doble de dosaje.

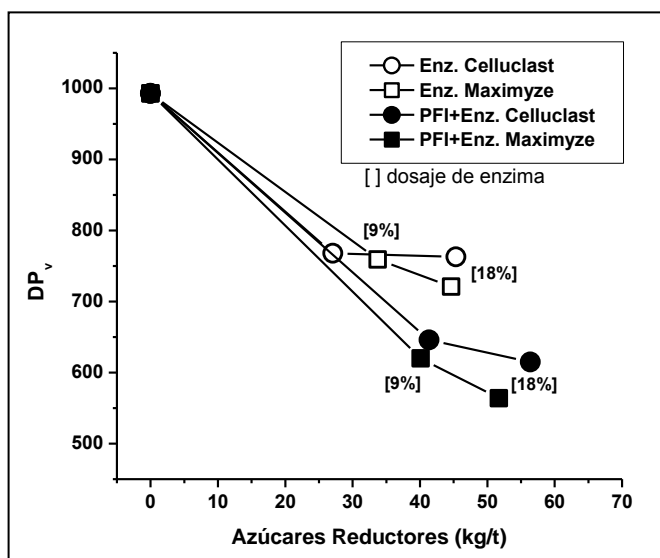


Figura 1. Grado de polimerización vs Azúcares reductores.

Desde el punto de vista de la hidrólisis enzimática, el tratamiento mecánico de refino, que produce delaminación o fibrilación interna, conduce a un aumento en el área superficial reactiva de las fibras, mejorando la accesibilidad de la fracción celulósica. Como puede observarse en la Figura 1 se genera mayor contenido de azúcares reductores respecto a las pulpas sin refino previo.

El método de Fock permite evaluar la calidad de una pulpa destinada a la producción de viscosa para la obtención de productos regenerados. La reactividad de acuerdo a este método, expresada como porcentaje en peso, describe la cantidad de pulpa que se disuelve durante la preparación de la solución de viscosa. Consecuentemente, altos valores obtenidos a partir del test indican alta reactividad de la pulpa.

En la Figura 2 se muestran comparativamente los valores de reactividad de Fock para las distintas pulpas.

Con ambas enzimas y menor dosaje (9 %) se alcanzaron incrementos de reactividad del orden de 17 % y de 30 % en el caso de los tratamientos combinados.

Para el dosaje de enzima de 18 % la reactividad disminuyó con la excepción del caso correspondiente a la pulpa tratada con Celluclast y sin refino que presentó un ligero incremento de 6 % respecto a la de menor dosaje.

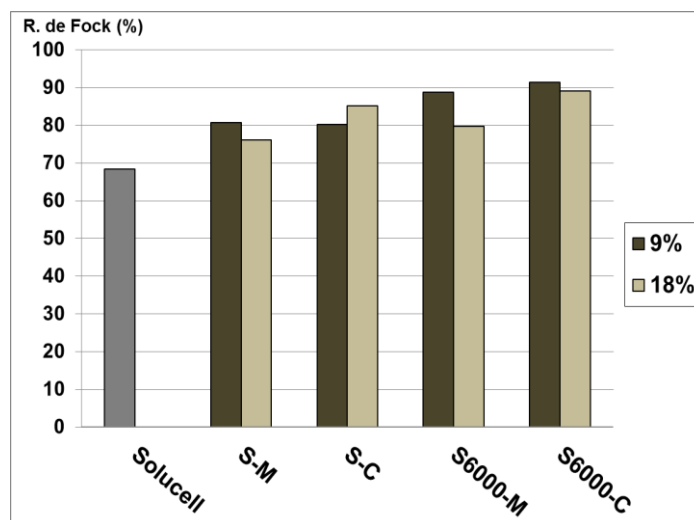


Figura 2. Reactividad de las pulpas de acuerdo al método de Fock.

Con estos tratamientos combinados, refino más enzima, se logró disminuir el DP_v y aumentar paralelamente la reactividad de Fock, en diferentes niveles dependiendo de la enzima aplicada y condiciones del tratamiento. En consecuencia, se seleccionaron para los estudios posteriores las pulpas que se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Pulpas utilizadas en la preparación de viscosas.

Pulpa	$[\eta]$ (ml/g)	DP_v	Reactividad de Fock (%)	Solubilidad en álcali a -5 °C (%)
Solucell	428	993	68.4	34.2
S6000-M9	260	620	88.8	78.5
S-C9	323	768	80.2	47.0
S6000-C9	271	646	91.4	77.2

En la preparación de viscosa, posterior a la mercerización, el álcali celulosa prensada se somete a una etapa de despolimerización controlada (aging), para reducir el DP_v de la pulpa al valor especificado de acuerdo al uso final de la misma y lograr una distribución más angosta del mismo. La posibilidad de aumentar la accesibilidad y en consecuencia la reactividad de las pulpas para disolver a partir de la aplicación de pre-tratamientos combinados podría ser una alternativa por un lado, para simplificar el proceso de viscosa mediante la eliminación de la etapa de envejecimiento. Además, al presentar la pulpa mayor reactividad, la posibilidad de disminuir el contenido de CS_2 en la obtención de viscosas de buena calidad.

Para evaluar la posible eliminación de la etapa de envejecimiento se obtuvieron soluciones de viscosa a partir de la pulpa con tratamiento mecánico de refino y 9 % de la enzima Maximyze, con

y sin la etapa de envejecimiento. La viscosa preparada con la pulpa original e igual contenido de CS₂ (25 %) constituyó la Referencia. Las características químicas de las mismas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de las viscosas preparadas con las pulpas Sollucel y S6000-M9

Viscosa	Celulosa (%)	CS ₂ Total (%)	Nº γ	Álcali _{Total} (%)	$[\eta]$ ^(a) (mL/g)	DP _v ^(a)
Referencia	5.1	2.7	50	7.4	201	478
Con Envejecimiento	5.0	2.1		7.7	167	398
Sin Envejecimiento	4.6	1.8		7.4	214	509

(a) Film de celulosa regenerada.

Como se aprecia, al eliminar la etapa de envejecimiento se alcanza similar nivel de DP_v del film de celulosa regenerada que con la Referencia. En el caso de inclusión de esa etapa, se produce un descenso muy marcado del grado de polimerización, que influiría posteriormente en las propiedades de resistencia del producto regenerado, básicamente fibras.

Para evaluar la posibilidad de disminuir el dosaje de CS₂, con las pulpas tratadas enzimáticamente con Celluclast al 9 %, con y sin tratamiento mecánico, se prepararon viscosas con 15% de reactivo, evaluándose comparativamente las propiedades de las mismas con las de la Referencia, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de las viscosas preparadas con las pulpas Solucel, S-C9 y S6000-C9

Viscosa	Dosaje CS ₂ (%)	Celulosa (%)	CS ₂ Total (%)	Nº γ	Álcali _{Total} (%)	$[\eta]$ ^(a) (mL/g)	DP _v ^(a)	Kw
Referencia	25	5.1	2.7	50	7.4	201	478	< 100
S –C9	15	5.4	1.9	40	7.4	166	395	< 100
S6000 – C9	15	5.5	1.9	43	7.5	140	332	< 100

(a) Film de celulosa regenerada.

Las viscosas preparadas con baja dosis de CS₂ presentaron contenidos de celulosa, álcali y valores de taponamiento de filtro (Kw) similares a la referencia.

El Kw es uno de los parámetros más importantes para determinar la calidad de una solución de viscosa y las diferencias con respecto a este parámetro dependen de las condiciones de preparación, de las pulpas celulósicas empleadas y del contenido de partículas de macro y micro geles. Teniendo en cuenta estas consideraciones, Sixta et al. [17] realizaron una clasificación para evaluar la calidad de las mismas en función del Kw como: Muy Buena (0-300), Buena (300-500), Aceptable (500-800), Pobre (800-1500) e Inaceptable (>1500). En función de esta clasificación y considerando los valores de Kw obtenidos, las tres viscosas preparadas resultaron de muy buena calidad.

La diferencia hallada entre las mismas fue el Nº γ que representa el grado de sustitución de la fracción celulósica soluble en la viscosa. Esto podría deberse por un lado, a la baja cantidad de reactivo disponible para la esterificación y por otro, a las diferencias en la composición de

polisacáridos de las pulpas tratadas enzimáticamente. Se deberá profundizar el estudio de los cambios físicos y químicos de las pulpas durante las etapas intermedias de preparación de la viscosa y que podrían influir en el procesamiento posterior de la misma.

En este caso también, como se mencionó anteriormente, se llega a valores más bajos de DP_v del film de celulosa regenerada al incluir la etapa de envejecimiento en la preparación de las viscosas obtenidas con las pulpas tratadas enzimáticamente. En conclusión, con el refinado mecánico se logró incrementar la accesibilidad de la pulpa verificándose una mayor acción enzimática con drástica reducción del DP_v y aumento importante de la reactividad de Fock. Paralelamente se analizaron los cambios de solubilidad en álcali de las pulpas tratadas, los cuales se resumen en la Figura 3.

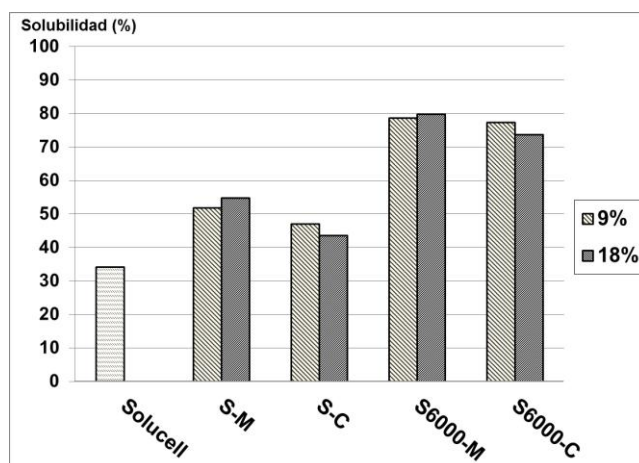


Figura 3. Solubilidad en álcali al 9 % a baja temperatura.

La acción de la endoglucanasa muestra ser más eficiente en la hidrólisis de la celulosa y este efecto se incrementa cuando se aplica previamente el tratamiento mecánico. A medida que el DP_v disminuye, la solubilidad mejora notablemente, alcanzado valores cercanos al 80 % con el tratamiento combinado con Maximize e independientemente del dosaje. Con Celluclast la solubilidad alcanzada es ligeramente menor respecto a la endoglucanasa, pero teniendo en cuenta la reducción del tiempo de tratamiento enzimático con esa enzima, se realizaron ensayos de disolución directa en una mezcla de NaOH y urea con la pulpa S6000-C9, mostrándose los resultados en la Tabla 6.

Tabla 6. Disolución directa de S6000-C9 en solución de NaOH/urea.

Tiempo (min)	Celulosa (%)	Temperatura (°C)	Solubilidad (%)
15	5	-5	80
45			85

Los porcentajes de solubilidad hallados son altos y similares a los valores mostrados en la Figura 3. Incrementando el tiempo de tratamiento a 45 minutos se alcanza una disolución de aproximadamente del 85 % de la pulpa, presentando una alternativa de disolución más simple y respetuosa del medio ambiente. En la Figura 4 se muestran microfotografías de la solución de

celulosa en la mezcla NaOH/urea a los diferentes tiempos, observándose claramente elevado nivel de hinchamiento (swelling) de algunas fibras previo a su disolución.

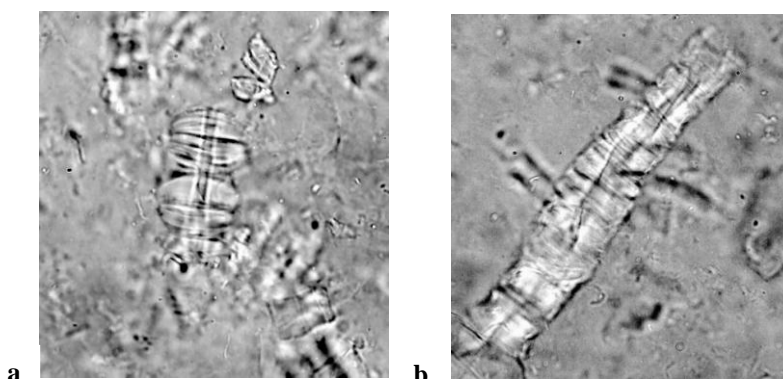


Figura 4. Microfotografías de fibras de celulosa tratadas en solución de NaOH/urea. (a) 15 min. b) 45 min.

CONCLUSIONES

La aplicación de los pre-tratamientos enzimáticos produjo una disminución del DP_v , alcanzando una reducción máxima del 40 % cuando la pulpa se refinó previamente en molino PFI. El tratamiento mecánico aumentó la accesibilidad de las pulpas promoviendo una mayor acción hidrolítica de las enzimas. Los niveles de DP_v alcanzados con ambas enzimas son comparables, pero convendría realizar el tratamiento con el complejo de celulasas, a priori y en el marco de los ensayos realizados, en función del menor tiempo de tratamiento respecto a la endoglucanasa. Queda aún por evaluar la posibilidad de reducir el tiempo de tratamiento con esta última.

Los pre-tratamientos combinados mejoraron notablemente la reactividad de la celulosa según el método de Fock. Esto permitió la preparación de soluciones de viscosas eliminando la etapa de despolimerización controlada (aging) y se obtuvieron muestras de celulosa regenerada de DP_v similares a los obtenidos con la metodología de referencia. También se observó que puede disminuirse el dosaje de CS_2 aplicado, aproximadamente en un 40 %, manteniéndose la calidad de las viscosas.

El aumento de la accesibilidad y reducción del grado de polimerización, derivados de los pre-tratamientos combinados, se reflejaron en los incrementos de solubilidad en álcali al 9 % a baja temperatura, mostrando la alternativa de la disolución directa de la celulosa en solventes simples (NaOH o NaOH/urea), línea de investigación en la que se continuará trabajando.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con fondos provenientes de la Universidad Nacional del Litoral, correspondientes al proyecto CAI+D 2011 “Procesos alternativos de disolución de celulosa para la obtención de productos regenerados”. Se agradece a las empresas el envío de los siguientes insumos: pulpa Solucell, Bahia Specialty Cellulose S.A. (Camacari, Brasil), enzima Maximize, Buckman Latin America y Celluclast 1.5L, Novozymes A/S (Dinamarca). Al CONICET por el financiamiento de la beca de doctorado de la Lic. Diana B. Lanieri y a la UNL por el financiamiento de la beca de doctorado de la Lic. y Prof. Graciela V. Olmos.

REFERENCIAS

1. J. Hinck, R. Casebier, J. Hamilton, Dissolving pulp manufacture, Ingruber, Kocurek & Wong (ed.), Sulfite Science & Technology of Pulp & Paper Manufacture, 4, TAPPI, Atlanta, EEUU (1985).
2. V. Gehmayr, H. Sixta, Pulp properties and their influence on enzymatic degradability, *Biomac*, **13**: 645-651 (2012).
3. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 3358–3393 (2005).
4. Woodings C., Regenerated cellulose fibres, Cap 3, The Viscose process, 1° ed.; Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, U.S.A., (2001).
5. A. C. Engström; M. Ek; G. Henriksson, Improved accessibility of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase, *Biomac*, **7**: 2027-2031 (2006).
6. N. Kvarnlöf; L. J. Jönsson; C. A. Söderlund; U. Germgard, Modification of the viscose process to suit the use of dissolving pulps pre-treated with enzyme, *Paperi ja Puu – Paper and Timber*, **90** (4): 50- 55 (2008).
7. Rahkamo, L.; Siika-aho, M. Vehviläinen, M. Dolk, L. Viikari, P. Nousiainen, J. Buchert, Modification of hardwood dissolving pulp with purified *Trichoderma reesei* cellulases, *Cellulose*, **3**:153-163 (1996).
8. Y. Cao, H. Tan, The properties of enzyme-hydrolyzed cellulose in aqueous sodium hydroxide, *Carbohydrate Research*, **337**: 1453–1457 (2002).
9. V. Köpcke, Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps, Licentiate Thesis, KTH Chemical Science and Engineering (2008).
10. W. Fock, Eine modifizierte Method zur Bestimmung der Reaktivität von Zellstoffen für die Viskoseherstellung, *Das Papier*, **13** (3): 92-95 (1959).
11. L. Rahkamo, M. Siika-aho, L. Viikari, T. Leppanen, J. Buchert, Effects of cellulases and hemicellulase on the alkaline solubility of dissolving pulps, *Holzforschung*, **52**: 630-634 (1998).
12. Commission on Biotechnology, International Union of Pure and Applied Chemistry. Measurement of Cellulase Activities, *Pure & Appl. Chem.*, **59** (2): 257-268 (1987).
13. M. Marx-Figini, The acid-catalized degradation of cellulose linters in distinct ranges of degree of polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**: 2097-2105 (1987).
14. R. Whistler, Methods in Carbohydrates Chemistry, 3, Cellulose, Academic Press Inc., New York & London (1963).
15. H. Barthélemy, L. Williams, Determination of total sulphur and of the gamma number of viscose, *Industrial and Engineering Chemistry*, **17** (10): 624-626 (1945).
16. E. Treiber. J. Rehnström. C. Ameen. F. Kolos, Über eine Laboratoriums-Viskose-Kleinanlage zur Testung von Chemiefaserzellstoffen, *Das Papier*. **16** (3): 85-94 (1962).
17. H. Sixta, H. Harms, S. Dapia, J. C. Parajo, J. Puls, B. Saake, H. P. Fink, T. Röder, Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability, *Cellulose*, **11**(1): 73-83 (2004).