

Capítol 4

Efecte d'una xilanasa comercial en el blanqueig ECF de pasta kraft d'eucaliptus en una seqüència XDEopD₁

RESUM

La xilanasa comercial X_C s'aplica a pasta kraft d'eucaliptus en una seqüència de blanqueig ECF. Primerament s'assagen diferents dosis d'enzim (de 0 a 2 U/gps en seqüències XD i s'observa que l'augment de 0 5 U/gps no afecta a les propietats de la pasta. Seguidament s'avalua l'efecte del pretractament amb aquesta xilanasa al llarg de la seqüència complerta de blanqueig XDEopD₁ a dosi d'1 i 2 U/gps i els resultats es comparen amb un control de pasta blanquejada sense enzim X_0 DEopD₁. S'avaluen les propietats de les pastes d'índex kappa blancor i viscositat i dels efluent de DQO i color. El pretractament enzimàtic amb xilanasa disminueix l'índex kappa i la blancor al llarg de la seqüència de blanqueig però fa augmentar la DQO i el color dels efluent de l'etapa X. Els millors efectes s'obtenen aplicant la dosi de 2U/gps d'enzim i els resultats d'aquesta seqüència (X_{2C} DEopD₁ es comparen amb una seqüència DEopD₁ on s'observa que el pretractament enzimàtic augmenta el 12% la deslignificació i el 3%ISO la blancor de la pasta tot i que queda palesa la importància de realitzar un blanc amb X_0 . Per últim les pastes blanquejades es refinen i s'obtenen propietats físiques dels papers que demostren que la pasta pretractada no és més difícil de refinar i no queden afectades les propietats dels papers.

4.1 INTRODUCCIÓ

Les pressions mediambientals han forçat a les fàbriques de pastes a la completa conversió al blanqueig mitjançant seqüències ECF (lliures de clor elemental). Amb l'ús de xilanasas es pot aconseguir el blanqueig ECF de les pastes amb una reducció de costos de blanqueig i disminució de l'impacte ambiental sense haver de fer grans inversions de capital i preservant les propietats físiques del producte final i la productivitat.

Nombrosos estudis sobre xilanases i l'aplicació d'aquestes en el blanqueig de pastes han fet que la seva implantació industrial sigui simple i econòmicament factible ja que per a l'etapa de pretractament enzimàtic amb xilanasa es pot aprofitar la torre d'alta densitat. A més un pretractament amb xilanasa pot permetre estalvis en diòxid de clor de fins al 30% (Bajpai *et al.* 1994; Vicuña *et al.* 1997; Torres *et al.* 2000; Madlala *et al.* 2001) el que resulta molt important actualment degut a les creixent restriccions mediambientals ja que una disminució del diòxid de clor comportaria una disminució del nivell d'AOX dels efluents (Senior i Hamilton 1992; Jean *et al.* 1994; Aumont *et al.* 1996).

Les xilanases són enzims comercialment utilitzats en el blanqueig de la pasta kraft. La primera publicació sobre l'efecte potenciador del blanqueig de les xilanases va ser descrita per Viikari *et al.* el 1986. Les empreses fineses forestals van ser les primeres del món en realitzar els assajos industrials el 1988. A Amèrica del Nord la primera implantació industrial de la xilanasa es va realitzar a Port Alberni al 1991 i el 1992 va començar la seva utilització a diferents fàbriques. Actualment gran nombre de fàbriques d'Europa Nord Amèrica Sud Amèrica i Japó utilitzen la tecnologia a base de xilanases per a blanquejar de forma contínua (Jean *et al.* 1994; Yee i Tolan 1997; Tolan i Spence 1997; Tolan i Thibault 1997; Vicuña *et al.* 1997; Popovici *et al.* 2004) a Espanya s'ha realitzat algun assaig a planta (Turner *et al.* 1992). Varis productes de paper que inclouen paper de revista i paper tissue i que han estat tractats enzimàticament s'han introduït satisfactòriament al mercat (Viikari *et al.* 1994; Suurnakki *et al.* 1997).

En el capítol anterior s'ha realitzat un anàlisi d'actuació de dues xilanases comercials (X_B i X_C) i d'una xilanasa nova (X_A) aplicades a una unitat d'enzim per gram de pasta seca en seqüències de blanqueig XD i XP i s'ha conclòs d'una banda que la xilanasa comercial X_C és la que més efecte té en millorar les propietats de les pastes i d'altra banda que la seqüència més selectiva és la XD. A més s'ha vist necessari incrementar en posteriors estudis la dosi d'enzim que s'aplica a l'etapa X per tal de poder veure millor els efectes de les xilanases. També s'ha demostrat la importància que té realitzar un blanc realitzant una etapa X sense afegir-hi la xilanasa ja que les condicions del propi tractament poden influir en les propietats de les pastes.

L'objectiu d'aquest capítol és aplicar la xilanasa comercial X_C en una seqüència completa ECF de blanqueig que s'utilitza actualment a la indústria (Torraspapel S.A. Saragossa) del tipus DEopD₁ però abans es realitza un anàlisi de la dosi d'enzim a aplicar a l'etapa X en la seqüència de blanqueig XD i un cop escollida la millor dosi s'analitza la influència del pretractament enzimàtic amb aquesta xilanasa al llarg de la seqüència de blanqueig XDEopD₁. Els resultats es comparen amb una seqüència

control X_0DEopD_1 i amb la seqüència $DEopD_1$. S'estudia la influència del tractament enzimàtic en les propietats de les pastes d'índex kappa blancor i viscositat i en les propietats dels efluents de DQO i Color.

4.2 MATERIALS I MÈTODES

4.2.1 Matèria prima i enzim

La matèria prima utilitzada en aquest capítol és pasta kraft d'eucaliptus (*Eucalyptus globulus*) deslignificada amb oxigen. És de procedència industrial i produïda per l'empresa Torraspapel S.A. Les característiques inicials d'aquesta pasta són les que s'indiquen a la Taula 4-1.

Taula 4-1. Propietats de la pasta inicial

Índex kappa	9 2
Blancor (%ISO)	50 2
Viscositat (mL/g)	958±24

La xilanasa utilitzada és la xilanasa comercial X_C que ha estat subministrada per Buckmann Laboratories Ibérica S.A. i que correspon a la BZM 2514 (veure Capítol 2 de Materials i Mètodes).

4.2.2 Blanqueig

Les seqüències **ECF** estudiades han estat del tipus **XD** per a l'estudi de la dosi d'enzim i **XDEopD₁** i **DEopD₁** per a l'estudi del pretractament enzimàtic amb xilanasa al llarg de la seqüència completa de blanqueig on:

- **X**: Pretractament enzimàtic amb xilanasa
- **D**: Etapa de blanqueig amb diòxid de clor
- **Eop**: Etapa d'extracció alcalina amb oxigen i peròxid
- **D₁**: Segona etapa de blanqueig amb diòxid de clor

Les condicions d'aplicació de l'etapa de pretractament enzimàtic X i de les diferents etapes de blanqueig D Eop i D₁ s'indiquen a la Taula 4-2. L'equip i metòdica utilitzats s'especifiquen detalladament al Capítol 2 (Materials i Mètodes).

Taula 4-2. Condicions d'aplicació de l'etapa enzimàtica i de les diferents etapes de blanqueig

	X	D	Eop	D₁
Dosi d'enzim (U/gps)	0-2	-	-	-
Consistència (% sps*)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	70	56	70	65
Temps (min)	120	60	65	215
H₂O₂ (% sps*)	-	-	0.3	-
NaOH (% sps*)	-	-	1.1	-
ClO₂ (% sps* com Cl₂ actiu)	-	3	-	3
O₂ (kg/tad**)		-	5	-
pH	6	1.2	11.7	2.2
Tampó	Fosfat	-	-	-

*sps: sobre pasta seca

**tad : tones secades a l'aire

4.2.2.1 Seqüències de blanqueig

Per a l'estudi de la dosi d'enzim les seqüències ECF realitzades han estat:

- **X₀D**: seqüència del blanc a on a l'etapa X no se li afegeix l'enzim.
- **X_{0,5C}D**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi de 0.5 unitats per gram de pasta seca.
- **X_{1C}D**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi d'1 unitat per gram de pasta seca.
- **X_{1,5C}D**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi d'1.5 unitats per gram de pasta seca.
- **X_{2C}D**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi de 2 unitats per gram de pasta seca.

Per a l'estudi de l'efecte del pretractament enzimàtic al llarg de la seqüència completa de blanqueig les seqüències ECF realitzades han estat:

- **X₀DEopD₁**: seqüència del blanc on a l'etapa X no se li afegeix l'enzim
- **X_{1C}DEopD₁**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi d'1 unitat per gram de pasta seca
- **X_{2C}DEopD₁**: seqüència amb l'enzim X_C a dosi de 2 unitats per gram de pasta seca
- **DEopD₁**: seqüència utilitzada actualment a la indústria sense el blanc X₀. Es referència com a B_C

on està referenciat en cada cas el tipus de tractament aplicat a l'etapa X sent el primer subíndex la dosi d'enzim utilitzada i el segon subíndex l'enzim utilitzat.

4.2.3 Caracterització de les pastes

Per a la caracterització de les pastes s'ha determinat l'índex kappa la blancor i la viscositat segons la normativa ISO corresponent especificada al Capítol 2 (Materials i Mètodes . Aquestes propietats són mesurades de cada seqüència després de cada etapa de blanqueig per tal d'estudiar l'evolució del procés i poder comparar les pastes tractades enzimàticament amb les pastes del blanc.

A partir de l'índex kappa s'ha calculat el tant per cent de disminució de l'Ik o deslignificació segons l'Eq. 4-1.

$$\text{Deslignificació (\%)} = \frac{Ik_i - Ik_f}{Ik_i} * 100 \quad \text{Eq. 4-1}$$

on

Ik_i = índex kappa de la pasta inicial

Ik_f = índex kappa de la pasta després de cada etapa (X; D; Eop o D_1)

4.2.4 Caracterització dels efluent

S'ha mesurat la DQO i el color dels efluent de les etapes X i D segons la normativa corresponent especificada al capítol 2 (Materials i Mètodes .

4.2.5 Refí de les pastes i propietats dels papers

Les pastes blanquejades segons les seqüències $X_{2c}DEopD_1$ i $DEopD_1$ s'han refinat als punts 4500 i 5500 revolucions mitjançant un molí PFI. De la pasta refinada es mesura la resistència al drenatge pel mètode Schopper-Riegler així com el consum específic la longitud mitjana aritmètica de la fibra i el tant per cent de fins. Amb les pastes sense refinar i refinades a diferents revolucions es realitzen 10 fulles per tal de determinar el gramatge l'espessor i volum específic així com les següents propietats físiques dels papers: permeabilitat Bendtsen l'índex de tracció longitud de ruptura i resistència al rebentament segons les normatives corresponents indicades al Capítol 2 (Materials i Mètodes .

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Primerament s'avalua l'efecte de la dosi d'enzim en la seqüència XD sobre les propietats de les pastes i seguidament s'avalua l'efecte tant del pretractament enzimàtic (XDEopD₁ com de les seqüències del blanc (X₀DEopD₁ i DEopD₁ al llarg de la seqüència de blanqueig en les propietats de les pastes dels efluent i dels papers.

4.3.1 Efecte de la dosi d'enzim en les propietats de les pastes a la seqüència XD

L'estudi de la dosi d'enzim en el tractament X ja ha estat estudiada en treballs anteriors (Garg *et al.* 1998; Beg *et al.* 2000; Madlala *et al.* 2001 on s'avaluen tant les propietats de les pastes com els sucres reductors i cromòfors alliberats però tots ells utilitzen dosis elevades d'enzim (6-100 U/gps . Per tal d'obtenir els millors resultats de l'ús d'un enzim la dosi d'enzim ha de ser optimitzada en cada cas (Bajpai 1999 . Així en aquest apartat s'estudia l'efecte de la dosi d'enzim X_C a les dosis de 0 5; 1; 1 5 i 2 U/gps en les propietats de les pastes d'índex kappa blancor i viscositat.

La viscositat de les pastes s'ha mesurat després de l'etapa X però no es mostren els resultats ja que no varien respecte la pasta inicial. Els resultats d'índex kappa i blancor es mostren a la Taula 4-3 on s'observa que després de l'etapa X l'efecte del pretractament enzimàtic amb l'enzim X_C es veu a partir de la dosi d'1 U/gps (X_{1C} i només en la propietat d'índex kappa la qual és de 0 7 U inferior al tractament X₀. Augmentar la dosi d'enzim fins a 1 5 o 2 U/gps no produeix un efecte addicional després d'aquesta etapa. La blancor de les pastes després de l'etapa X no es veu afectada en els tractaments amb xilanasa.

Taula 4-3. Propietats de les pastes després de les etapes X i D en l'estudi de la dosi d'enzim

	X		XD	
	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)
X ₀	8 5	47 1	3 6	74 2
X _{0,5C}	8 5	45 8		
X _{1C}	7 8	46 1	3 2	76 6
X _{1,5C}	8 2	45 4		
X _{2C}	7 8	45 7	3 2	83 2

Com que després de l'etapa X sembla que augmentar la dosi d'enzim 0 5 U no produeixi més efectes sobre la pasta es realitza l'etapa D només en el blanc i en els tractaments d'1 i 2 U d'enzim. Després de l'etapa de diòxid de clor l'índex kappa de

les seqüències on s'hi ha aplicat enzim segueix sent inferior al blanc (0.4 U Ik i igual entre les dues dosis; aquesta diferència és menor que després de l'etapa X. D'altra banda la propietat de blancor que no es veia afectada pel tractament enzimàtic després de l'etapa X a l'etapa D es veu considerablement augmentada per l'efecte de la xilanasa sobretot al tractament X_{2C}D. L'augment en blancor respecte el blanc és de 2.4%ISO a la seqüència X_{1C}D i de 9% ISO a l'X_{2C}D; cal destacar que l'augment de blancor produït a la seqüència X_{2C}D és molt alt ja que s'arriba a una blancor del 83.2%ISO la qual és molt elevada per haver estat assolida en una seqüència XD.

A la Figura 4-1 estan representats els resultats d'índex kappa vs. blancor de totes les experiències realitzades on es veu que després de l'etapa X només s'observen variacions entre experiències en l'índex kappa mentre que després de l'etapa D s'observen tant en Ik com en blancor.

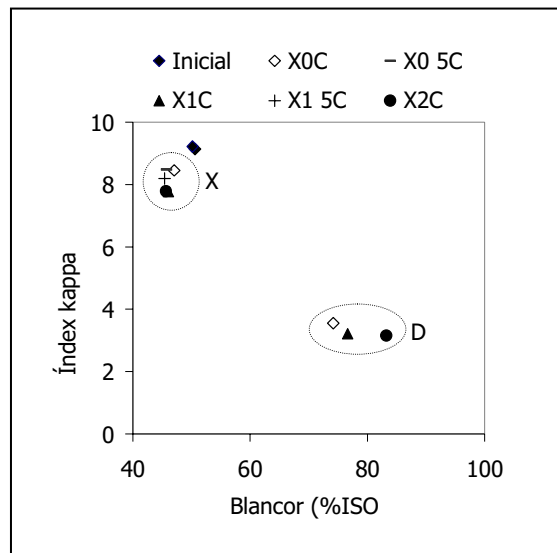


Figura 4-1. Índex kappa vs. blancor de les experiències de la seqüència XD en l'estudi de la dosi d'enzim

D'aquest apartat es conclou que augmentar la dosi d'enzim 1 U/gps millora les propietats de la pasta veient-se el major efecte amb el tractament X_{2C} després de l'etapa D i en augment de blancor.

4.3.2 Efecte del pretractament enzimàtic amb la xilanasa X_C al llarg de la seqüència complerta de blanqueig $XDEopD_1$

En aquest apartat primerament s'avalua l'efecte del pretractament enzimàtic amb la xilanasa comercial X_C aplicada a dosi d'1 i 2 U/gps ($X_{1C}DEopD_1$ i $X_{2C}DEopD_1$ al llarg d'una seqüència complerta de blanqueig en comparació amb la seqüència del blanc X_0DEopD_1 tant en les propietats de les pastes d'índex kappa blancor i viscositat com en les propietats dels efluents de DQO i color. Posteriorment es compara la seqüència $X_{2C}DEopD_1$ amb la seqüència $DEopD_1$ la qual consisteix en un blanc sense l'etapa X_0 al mateix temps que s'avalua l'efecte i la necessitat de realitzar una etapa X_0 per tal de poder avaluar millor els efectes d'una etapa de pretractament enzimàtic amb xilanasa ja que aquesta produeix efectes tant en les propietats de les pastes com dels efluents.

4.3.2.1 Efecte del pretractament enzimàtic en les propietats de les pastes

Els resultats obtinguts d'índex kappa i blancor mesurats després de cada etapa al llarg de la seqüència de blanqueig es mostren a la Taula 4-4 així com els resultats de viscositat després de l'etapa D_1 .

Taula 4-4. Propietats de les pastes després de cada etapa al llarg de la seqüència complerta de blanqueig

	X		D		Eop		D ₁		
	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)	Visc. mL/g
X₀	8 5	47 1	3 6	74 2	3 3	85 8	1 3	91 4	779±29
X_{1C}	7 8	46 2	3 7	74 3	3 2	88 6	1 3	92 1	931±42
X_{2C}	7 8	45 8	3 2	76 0	3 0	89 0	1 2	92 0	882±7 3
B_C	-	-	4 3	72 8	3 6	86 7	1 5	91 6	888±20 7

Índex kappa

Al comparar els resultats d'índex kappa de les seqüències on s'hi ha afegit enzim respecte la seqüència del blanc X_0DEopD_1 s'observa que la seqüència $X_{1C}DEopD_1$ només disminueix l'Ik després de l'etapa X i no produeix efectes a les següents etapes de blanqueig. D'altra banda la seqüència $X_{2C}DEopD_1$ produeix disminució en l'índex kappa que s'observa tant després de l'etapa X com de les següents etapes de blanqueig. S'ha calculat la disminució en índex kappa o deslignificació produïda per a cada tractament respecte la pasta inicial restant en cada cas l'efecte que es produeix a la seqüència del blanc de tal manera que el resultat correspon a l'augment en deslignificació produït pels tractaments amb xilanasa; aquests resultats estan

representats gràficament a la Figura 4-2 (a) i demostren que el major augment en deslignificació produït per la xilanasa s'observa després de l'etapa X i és el mateix (8% en els dos tractaments (X_{1C} i X_{2C} mentre que al llarg de la seqüència de blanqueig es deixen de veure efectes en el tractament X_{1C} (només s'aprecia un lleuger efecte després de l'etapa Eop i en el tractament X_{2C} a mesura que avança la seqüència de blanqueig l'efecte del pretractament amb xilanasa en augmentar la deslignificació es va atenuant arribant al mínim després de l'etapa D_1 .

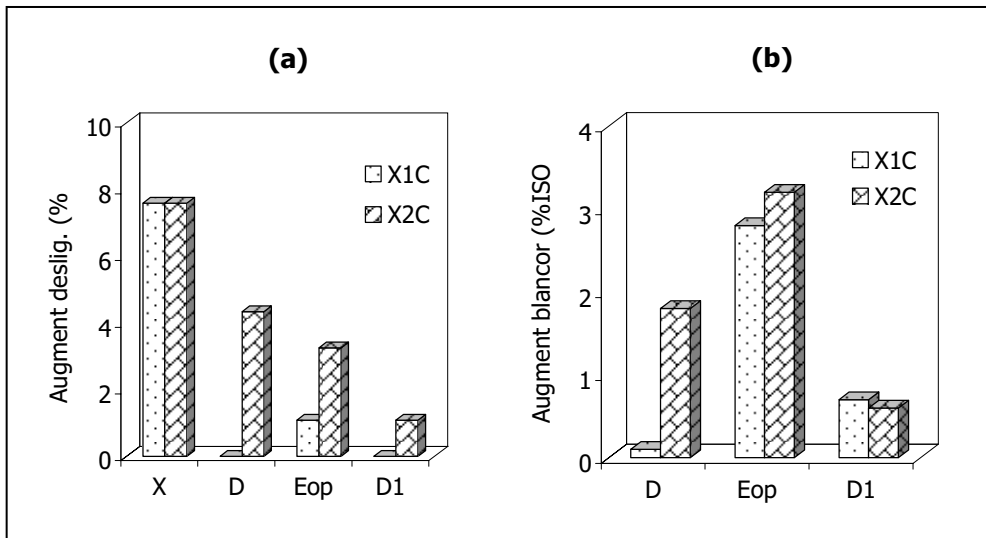


Figura 4-2. Augment en deslignificació (a) i en blancor (b) dels tractaments amb xilanasa respecte el blanc (X_0)

Blancor

Els resultats de la Taula 4-4 demostren que el pretractament enzimàtic amb xilanasa X_C no produeix efecte en la blancor de la pasta després de l'etapa X i aquests resultats no corresponen amb els d'índex kappa ja que s'ha dit que aquest sí que disminueix degut a l'efecte de les xilanases. El fet que disminueixi l'índex kappa en aquesta etapa però no augmenti la blancor pot ser degut a que la xilanasa ha provocat només l'eliminació de xilans que contien àcids hexenurònics (HexA els quals s'haurien format durant la cocció kraft i és conegut que contribueixen a l'Ík degut a que consumeixen permanganat potàssic igual que la lignina (Li i Gellerstedt 1998).

D'altra banda sí que s'observa un augment en la blancor de les pastes pretractades amb xilanasa respecte la seqüència pretractada amb el blanc X_0 al llarg de les següents etapes de blanqueig D Eop i D_1 tal com es mostra a la Figura 4-2 (b). Igual que en l'índex kappa l'augment de blancor és més pronunciat al aplicar el tractament

X_{2C} que l' X_{1C} tal com es pot veure després de les etapes D i Eop. El major efecte de les xilanases en augmentar la blancor es veu després de l'etapa Eop (on el tractament X_{1C} l'augmenta 2 8%ISO i l' X_{2C} 3 2%ISO ja que després de l'etapa D_1 igual que en l'índex kappa els efectes de la xilanasa queden atenuats.

Viscositat

S'ha mesurat la viscositat de les pastes després de l'etapa D_1 (Taula 4-4 . La viscositat de les pastes tractades al final de la seqüència és lleugerament inferior a la pasta inicial en tots els tractaments i als tractaments on s'hi ha afegit xilanasa la viscositat és lleugerament superior al blanc amb X_0 el que pot ser explicat per la pèrdua d'hemicel·luloses que són hidrats de carboni de cadena curta donant lloc a un valor mig de viscositat superior (Roncero *et al.* 1996; Siles *et al.* 1996; Vidal *et al.* 1997; Torres *et al.* 2000 .

Dels resultats en les propietats de les pastes es pot concloure d'una banda que hi ha diferències en les propietats de les pastes entre aplicar la dosi d'1 o 2 U/gps sent aquesta última la millor dosi a aplicar de la xilanasa X_C a l'etapa X. D'altra banda es conclou que el pretractament amb xilanasa X_C millora les propietats d'índex kappa i blancor al llarg de la seqüència de blanqueig tot i que els efectes queden atenuats al final de la seqüència. Aquest comportament es justifica ja que després de l'etapa D_1 s'assoleixen nivells molt baixos d'índex kappa i molt alts de blancor els quals són difícils de disminuir o augmentar respectivament. Una altra manera de seguir veient l'efecte beneficiós de la xilanasa fins al final de la seqüència de blanqueig podria ser disminuint bé la dosi de diòxid de clor a la primera o última etapa D o bé la dosi de peròxid d'hidrogen de l'etapa Eop. Això permetria d'una banda un estalvi del diòxid de clor i per tant una reducció de la contaminació dels efluents i de la seva càrrega en AOX i d'altra banda un estalvi del peròxid d'hidrogen el qual és un reactiu car. En treballs anteriors es parla de la possibilitat d'estalvi de reactius com diòxid de clor (Paice *et al.* 1995; Siles *et al.* 1996; Vidal *et al.* 1997; Shah *et al.* 2000 o bé peròxid d'hidrogen (Dunlop i Gronberg 1995; Vicuña *et al.* 1997; Roncero 2001; Popovici *et al.* 2004 .

4.3.2.2 Efecte del pretractament enzimàtic en les propietats dels efluentes

DQO

Els resultats de DQO dels efluentes mesurats després de les etapes X i D es mostren a la Taula 4-5 i estan representats gràficament a la Figura 4-3 on es mostra la DQO acumulada de les dues etapes. S'observa que la seqüència del blanc X_0D produeix bastant DQO acumulada (21.5 Kg O_2/T pasta que és deguda en un 82% a l'etapa X_0 . Aquest alt valor de DQO produït a l'etapa X_0 deu ser degut sobretot al tampó fosfat utilitzat el qual produeix DQO tot i que una part també pot ser deguda a la dissolució d'alguns productes com xilans que provenen de l'etapa anterior de deslignificació amb oxigen realitzada a fàbrica i que a les condicions d'aquest tractament s'han dissolt i passat als efluentes tal i com s'ha demostrat en els resultats de cromatografia en capa fina del capítol anterior.

Taula 4-5. DQO i Color dels efluentes de les etapes X i D de cada tractament

	DQO (Kg O_2/Tps)		Color (Kg Pt/Tps)	
	X	D	X	D
X_0	17.7	3.8	5.7	0.8
X_{1C}	31.5	2.1	8.5	0.8
X_{2C}	40.4	2.6	14.8	0.9
B_C	-	7.2	-	1.8

De tota manera els tractaments amb xilanasa X_{1C} i X_{2C} fan augmentar aquesta DQO produïda a la seqüència del blanc i aquest augment de DQO és major a més dosi d'enzim. En aquests tractaments la DQO que es produeix a l'etapa enzimàtica X correspon al 94% de la DQO acumulada de les dues etapes i és aquesta etapa la responsable de l'augment de DQO a causa de les xilanasas i deu ser deguda a l'eliminació de xilans que han passat als efluentes tal com s'ha vist a la cromatografia en capa fina del capítol anterior amb la xilanasa X_C . Al ser la DQO superior quan major és la dosi d'enzim es pot dir que a l'aplicar la dosi de 2 U/gps s'elimina major quantitat de xilà el que es relaciona amb els resultats obtinguts d'índex kappa i blancor on es veu més l'efecte de la xilanasa a dosi més alta. Aquest alt valor de DQO de l'etapa de pretractament enzimàtic que produeix l'augment del valor acumulat coincideix amb experiències anteriors (Siles *et al.* 1996; Roncero 2001 . D'altra banda la DQO que es produeix a l'etapa D en els tractaments on s'hi ha afegit xilanasa és inferior a la seqüència del blanc resultats que també coincideixen amb Roncero *et al.* (2001 .

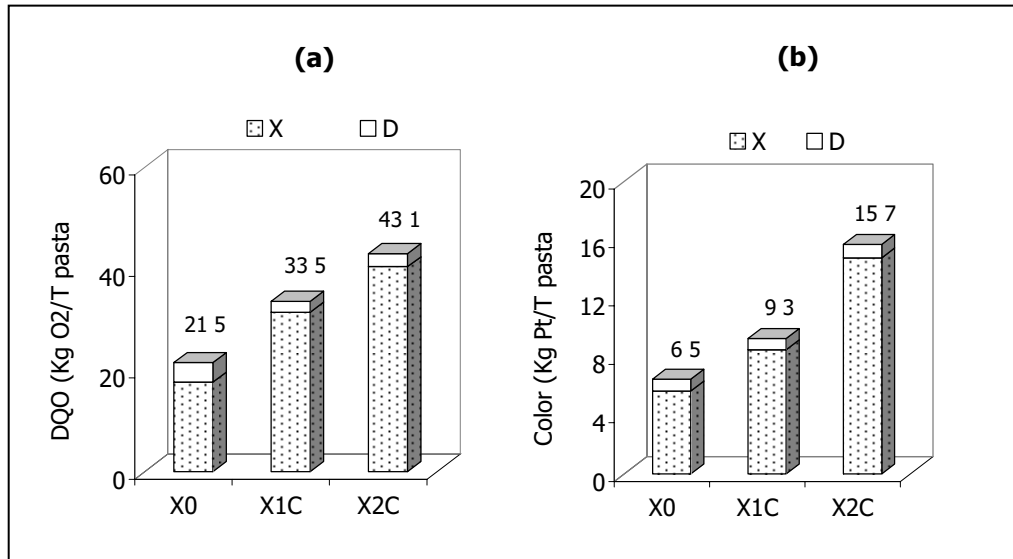


Figura 4-3. DQO (a) i color (b) acumulats dels efluents de les etapes X i D

Color

Els resultats de color dels efluents de les etapes X i D es mostren a la Taula 4-5; a la Figura 4-3 (b) estan representats aquests resultats i es mostra el color acumulat de les dues etapes. Igual que en la DQO la seqüència del blanc X_0D produeix bastant color acumulat (6.5 Kg Pt/T pasta que correspon en un 88% a l'etapa X_0). La DQO s'ha dit que era produïda en gran part pel tampó fosfat però en aquest cas no és el responsable del color dels efluents sinó que el color deu ser degut a la dissolució de productes que havien quedat a la pasta al realitzar a fàbrica l'etapa de deslignificació amb oxigen com xilans lignina o bé hidrats de carboni amb grups cromòfors.

Igual que en la DQO els tractaments amb xilanasa X_{1C} i X_{2C} fan augmentar el color que es produeix a la seqüència del blanc i aquest augment és major a més dosi d'enzim. Entre el 91 i el 94% del color acumulat en les dues etapes es produeix a l'etapa enzimàtica. L'augment de color dels tractaments amb xilanses també s'observa en treballs anteriors (Siles *et al.* 1996; Torres *et al.* 2000; Roncero 2001 i pot ser degut a hidrats de carboni amb grups cromòfors el què estaria relacionat amb els resultats en la DQO i/o la major quantitat de lignina dissolta el que aniria d'acord amb els resultats d'índex kappa. Roncero *et al.* (1996 i Vidal *et al.* (1997 també obtenen resultats semblants. D'altra banda en els efluents de l'etapa D el color que es produeix en les seqüències on s'ha afegit xilanasa és igual al color de la seqüència del blanc en aquesta etapa.

Els alts valors de DQO i color de les seqüències amb etapa de pretractament enzimàtic amb xilanasa provenen de l'etapa X coincideixen amb experiències anteriors (Siles *et al.* 1996; Roncero 2001 i constitueix el principal inconvenient d'aquest pretractament en els processos de blanqueig de pastes. Una possible forma de solucionar aquest problema seria la recirculació dels efluent procedents del pretractament enzimàtic cap al rentat de la pasta crua i el seu posterior enviament cap a la secció de recuperació encara que aquesta és una possibilitat que pot requerir importants inversions.

4.3.2.3 Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa a la seqüència $X_{2c}DEopD_1$ en comparació amb $DEopD_1$

En estudis anteriors (Siles *et al.* 1996; Torres *et al.* 2000 on s'avalua l'efecte del pretractament amb xilanasa es compara la seqüència de blanqueig tractada amb xilanasa $XDEopD_1$ amb una seqüència control $DEopD_1$ sense realitzar la seqüència amb el blanc X_0 però per a conèixer realment l'efecte de l'enzim convé comparar la $XDEopD_1$ amb el blanc X_0DEopD_1 . Els resultats obtinguts en els apartats anteriors demostren que el tractament X_0 produeix canvis en les propietats de les pastes i efluent per tant si es volen avaluar els efectes de les xilanasas en sí es fa necessari sempre realitzar una seqüència amb aquest blanc tal com s'ha fet en els apartats anteriors. De tota manera en aquest apartat es compara el pretractament $X_{2c}DEopD_1$ amb la seqüència $DEopD_1$ ja que és la seqüència que s'aplica a la indústria; al mateix temps s'avalua en cada etapa quin efecte és produït per la xilanasa i quin efecte és produït per la seqüència del blanc amb X_0 .

Índex kappa i blancor

A la Figura 4-4 (a) es representa gràficament el tant per cent de deslignificació respecte la pasta inicial que es produeix després de cada etapa de la seqüència $DEopD_1$ (B_c de l' X_0DEopD_1 (X_0) i de l' $X_{2c}DEopD_1$ (X_{2c}). En aquesta gràfica s'observa que a l'etapa X el tractament X_{2c} produeix un 15% de deslignificació però d'aquest un 8% és degut al tractament X_0 ; l'etapa D de la seqüència B_c produeix un 53% de deslignificació i el pretractament amb X_{2c} l'augmenta un 12%; a l'etapa Eop la seqüència del blanc produeix un 61% de deslignificació que és augmentada fins al 67% amb el pretractament amb xilanasa. Per últim a l'etapa D_1 del blanc es produeix el 84% de deslignificació que només és augmentada el 3% pel pretractament amb xilanasa degut a que com s'ha comentat anteriorment el nivell de deslignificació que es produeix a la seqüència del blanc és molt alt per a ser superat. Al llarg de les etapes D Eop i D_1 s'aprecia clarament quina part de l'efecte que produeix la xilanasa és degut a la seqüència del blanc X_0 . Un efecte semblant de la xilanasa en deslignificar la pasta

va ser observat per Torres *et al.* (2000 amb una xilanasa nova i per Siles *et al.* (1996 i Vidal *et al.* (1997 amb una xilanasa comercial.

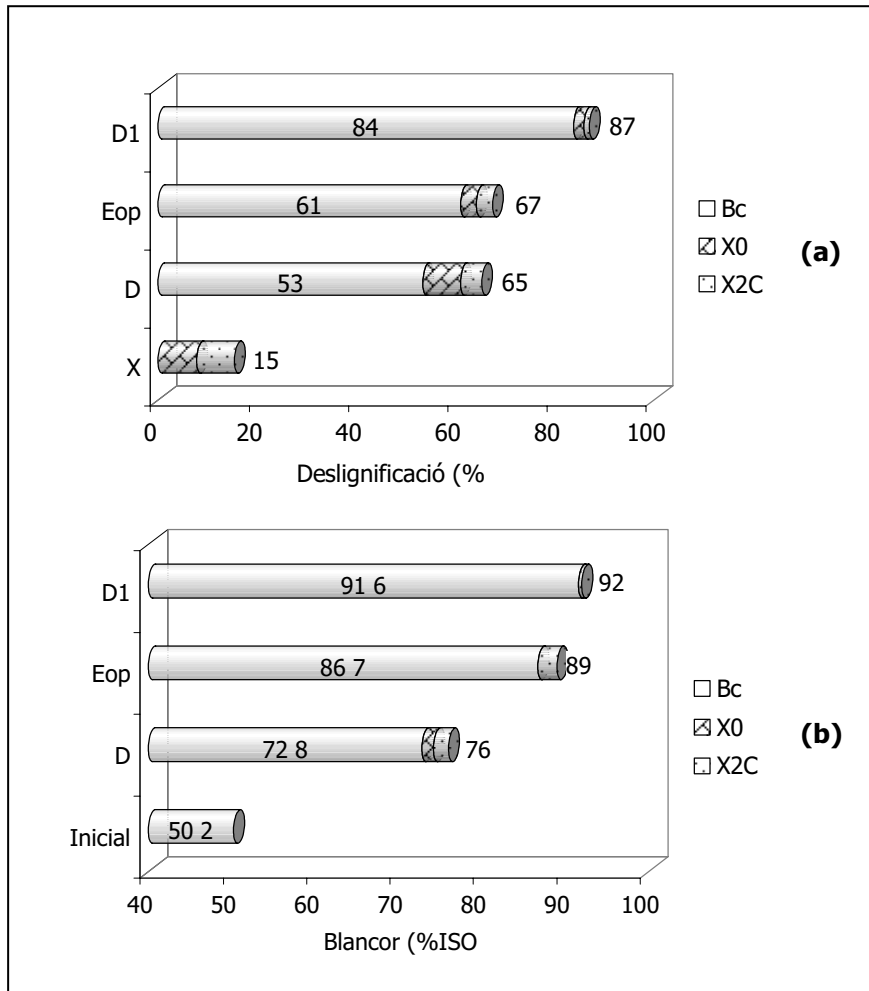


Figura 4-4. Designificació (a) de cada etapa respecte la pasta inicial i blancor (b) al llarg de la seqüència de blanqueig

A la Figura 4-4 (b) es representa gràficament la blancor després de cada etapa de les tres seqüències de blanqueig DEopD₁ (B_c X₀DEopD₁ (X₀ i X_{2c}DEopD₁ (X_{2c} . Tal com es pot apreciar en aquesta figura l'efecte del pretractament enzimàtic augmentant la blancor respecte la seqüència B_c s'observa clarament a les etapes D i Eop on la seqüència amb xilanasa augmenta la blancor el 3.2 i el 2.3%ISO respectivament mentre que a l'etapa D₁ la blancor del pretractament amb xilanasa gairebé s'igualava amb la seqüència del blanc degut als alts valors de blancor als que s'arriben a la

seqüència del blanc (91 6%ISO . Cal destacar que després de l'etapa Eop a la seqüència X_{2C}DEop s'arriba a una blancor del 89%ISO que és alta per a ser assolida a l'etapa Eop i és semblant a la requerida per a una pasta industrial blanquejada; per tant amb un pretractament enzimàtic amb xilanasa es pot eliminar l'etapa final D₁ i això comportaria un estalvi de diòxid de clor i la corresponent disminució d'AOX als efluents com també obté Amin (2006 .

Aquest efecte en augmentar la blancor per la xilanasa X_C és lleugerament superior a l'obtingut per Torres *et al.* (2000 amb una xilanasa nova i semblant a l'obtingut per Bajpai *et al.* (1994 i Siles *et al.* (1996 amb xilanases comercials.

DQO i color

De la mateixa manera que en les propietats de les pastes s'han representat els valors de DQO i color acumulats de les etapes X i D tal com es mostra a la Figura 4-5 dels blancs (B_C i X₀ i del tractament enzimàtic X_{2C}. S'observa clarament que el pretractament enzimàtic provoca un gran augment de DQO que és del 83% superior a la seqüència B_C i que com s'ha dit anteriorment és produït a l'etapa X. De manera semblant passa amb el color on el tractament enzimàtic X_{2C} produeix el 88% més de color que el tractament B_C que correspon majoritàriament a l'etapa X i va d'acord amb els resultats obtinguts per Torres *et al.* (2000 .

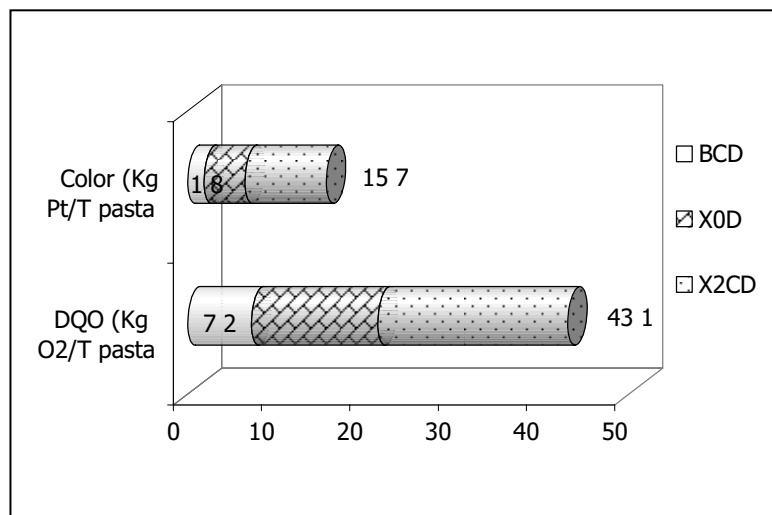


Figura 4-5. DQO i color acumulats de les etapes X i D de les seqüències B_CD, X₀D i X_{2C}D

S'ha de tenir en compte que tal i com s'observa clarament a la Figura 4-5 en els resultats de l' X_0 de l'augment de DQO i color que produeix el tractament enzimàtic una part considerable és produït no només degut a l'efecte enzimàtic sinó també a les condicions del propi tractament (X_0 com s'ha comentat anteriorment).

4.3.3 Refí i propietats físiques dels papers

Un cop blanquejades les pastes es refinen als punts 4500 i 5500 revolucions per Torraspapel.S.A. es realitzen fulles i es mesuren les propietats físiques els resultats dels quals es mostren a la Taula 4-6.

Taula 4-6. Propietats físiques de les seqüències X_{2c} DEopD₁ i DEopD₁ refinades a 4500 i 5500 revolucions

	Rev.	°SR	Consum específic (kWh)	Gramatge (g/m ²)	Longitud fibra (mm)	Fins (%)	Espessor (µm)
X_{2c}	0	-	0	79.1	0.68	9.09	149.5
	4500	16	91	79.1	0.73	9.3	109
	5500	34	99	79.1	0.74	10.04	106.5
B_c	0	16	0	78.7	0.69	8.28	146.5
	4500	30	119	78.7	0.73	10.29	110.5
	5500	38	93	78.5	0.73	11.01	106.5
	Rev.	Volum específic (mL/g)	Permeabilitat Bendtsden (µm/Pa·s)	Índex de tracció (Nm/g)	Longitud de ruptura (Km)	Resistència al rebentament (kPa)	
X_{2c}	0	1.89	-	11.16	1.1	0.57	
	4500	1.38	7.0	52.89	5.4	3.40	
	5500	1.35	4.6	45.86	4.7	4.48	
B_c	0	1.86	33.9	10.39	1.1	0.95	
	4500	1.4	7.8	50.30	5.1	3.91	
	5500	1.36	4.5	40.82	4.2	4.04	

Els resultats demostren que el pretractament enzimàtic no afecta al refí i no provoca disminució de les propietats físiques dels papers el que concorda amb els resultats obtinguts per Bajpai *et al.* (1994) Siles *et al.* (1996) i Roncero (2001). Tal com s'aprecia a la Figura 4-6 algunes propietats físiques són lleugerament superiors a la pasta pretractada enzimàticament com l'índex de tracció i la longitud de ruptura que es pot explicar degut a un augment de la fibril·lació de la pasta i creació de noves unions entre fibres (Beg *et al.* 2000).

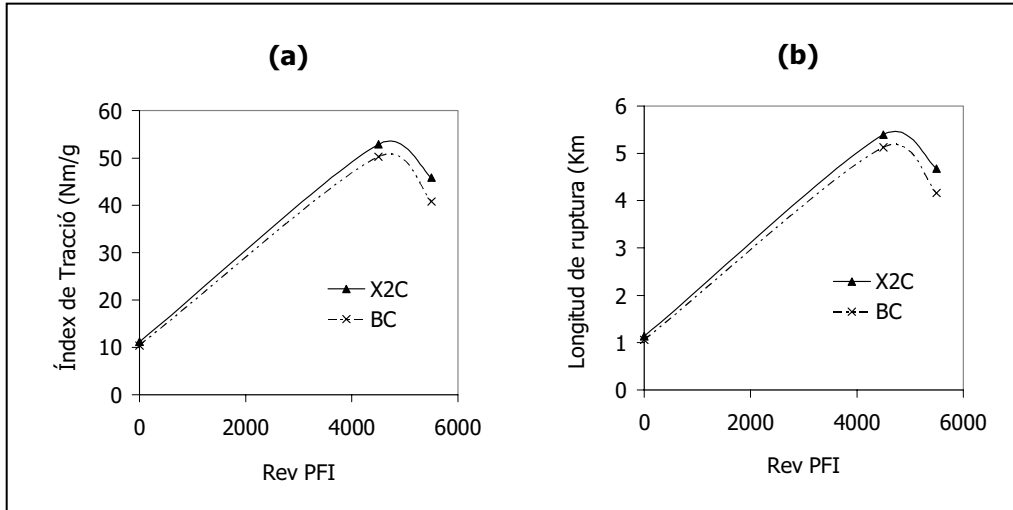


Figura 4-6. Evolució de l'índex de tracció (a) i de la longitud de ruptura (b) durant el refí PFI de les pastes blanquejades segons les seqüències X_{2C}DEopD₁ i DEopD₁

4.4 CONCLUSIONS

En aquest capítol s'aplica la xilanasa comercial X_C en el blanqueig de pasta kraft d'eucaliptus. Primerament s'estudia l'efecte de la dosi d'enzim (de 0.5 a 2 unitats per gram de pasta seca) en les propietats de les pastes d'índex kappa i blancor en seqüències de blanqueig XD. L'efecte del pretractament enzimàtic es compara sempre amb una seqüència control X₀D. No afecta a les propietats de les pastes augmentar la dosi d'enzim 0.5 U/gps i la dosi on s'observen millors efectes és la de 2 unitats principalment en la blancor i després de l'etapa D.

Seguidament s'estudia l'efecte del pretractament enzimàtic amb aquesta xilanasa a dosi d'1 i 2 U/gps en una seqüència completa de blanqueig XDEopD₁. S'avaluen les propietats de les pastes d'índex kappa i blancor al llarg de la seqüència de blanqueig la viscositat final de la seqüència així com les propietats dels efluent de DQO i color després de les etapes X i D. Primerament es compara l'efecte de la xilanasa amb una seqüència control X₀DEopD₁ i s'observa que el pretractament amb xilanasa provoca un augment en la deslignificació a l'etapa X sense diferències entre dosis mentre que al llarg de la seqüència de blanqueig només s'aprecia l'augment en deslignificació a major dosi d'enzim. El pretractament amb xilanasa provoca un augment en la blancor de la pasta a partir de l'etapa D i al llarg de la seqüència de blanqueig veient-se major efecte després de l'etapa Eop i a la dosi d'enzim més alta. Al final de la seqüència (després de l'etapa D₁) els efectes de la xilanasa queden atenuats degut als alts nivells

de blancor i deslignificació que s'assoleixen amb la seqüència del blanc el que suggereix que s'hauria de disminuir la dosi en reactius químics. La viscositat de la pasta augmenta lleugerament en els tractaments amb xilanasa.

Posteriorment es compara la seqüència X_{2c}DEopD1 amb la seqüència DEopD₁. El pretractament enzimàtic augmenta la deslignificació fins al 12% i produeix un augment de blancor fins al 3%ISO tot i que produeix el 83% més de DQO que el blanc i el 88% més de color acumulats en les etapes XD.

Finalment es refina la pasta i es mesuren les propietats dels papers. Els resultats demostren que el pretractament enzimàtic no deteriora les propietats físiques dels papers sinó que aquestes augmenten en alguns casos.

4.5 REFERÈNCIES

- Amin H.M. (2006) Extended usage of xylanase enzyme to enhance the bleaching of softwood kraft pulp. *Tappi Journal* 5(1) :23-26.
- Aumont M. Vegega A. Elm D.D. i Choma P.P. (1996) Low kappa factor bleaching of oxygen delignified hardwood kraft pulp - xylanase and peroxide applications. *Pulp & Paper Canada* 97(1) :72-76.
- Bajpai P. Bhardwaj N.K. Bajpai P.K. i Jauhari M.B. (1994) Impact of xylanases on bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Journal of Biotechnology* 38(1) :1-6.
- Bajpai P. (1999) Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnology progress* 15(2) :147-157.
- Beg Q.K. Bhushan B. Kapoor M. i Hoondal G.S. (2000) Enhanced production of a thermostable xylanase from *Streptomyces* sp. QG-11-3 and its application in biobleaching of eucalyptus kraft pulp. *Enzyme and Microbial Technology* 27(7) :459-466.
- Dunlop-Jones N. i Gronberg V. (1995) Recent developments in the application of xylanase enzymes in elemental chlorine-free (ECF) and total chlorine-free (TCF) bleaching. *Pulp & Paper Canada* 96(10) :20-24.
- Garg A.P. Roberts J.C. i McCarthy A.J. (1998) Bleach Boosting Effect of Cellulase-free Xylanase of *Streptomyces Thermoviolaceus* and its Comparison with Two Commercial Enzyme Preparations on Birchwood Kraft Pulp. *Enzyme and Microbial Technology* 22(7) :594-598.
- Jean P. Hamilton J. i Senior D.J. (1994) Mill trial experiences with xylanase: AOX and chemical reductions. *Pulp & Paper Canada* 95(12) :126-128.

- Li J. i Gellerstedt G. (1998) On the structural significance of the kappa number measurement. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 13:153-158.
- Madlala A.M. Bissoon S. Singh S. i Christov L. (2001) Xylanase-induced reduction of chlorine dioxide consumption during elemental chlorine-free bleaching of different pulp types. *Biotechnology Letters* 23:345-351.
- Paice M.G. Bourbonnais R. Reid I.D. Archibald F.S. i Jurasek L. (1995) Oxidative bleaching enzymes: a review. *Journal of Pulp and Paper Science* 21 (8):J280-J284.
- Popovici C. Messier M. Thibault L. i Charron D. (2004) Multiples avantages du xylanase dans une usine nexfor papiers fraser de pâte kraft de feuillus. *Pulp & Paper Canada* 105 (12):278-281.
- Roncero M.B. Vidal T. Torres A.L. i Colom J.F. (1996) Use of xylanase in the totally chlorine-free bleaching of Eucalyptus kraft pulp. *ACS Symposium Series*:219-227.
- Roncero M.B. (2001) Obtención de una secuencia "TCF" con la aplicación de ozono y enzimas para el blanqueo de pastas madereras y de origen agrícola. Optimización de la etapa Z. Análisis de los efectos en la fibra celulósica y sus componentes. Tesis doctoral. Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Escola Tècnica superior d'Enginyeria Industrial i Aeronàutica de Terrassa. Universitat Politècnica de Catalunya. Terrassa Espanya. <http://www.tdx.cesca.es/TDX-0325103-125233>.
- Senior D.J. i Hamilton J. (1992) Use of xylanases to decrease the formation of AOX in kraft pulp bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science* 18(5):165-168.
- Shah A.K. Cooper D. Adolphson R. i Eriksson K.E.L. (2000) Xylanase treatment of oxygen-bleached hardwood kraft pulp at high temperature and alkaline pH levels gives substantial savings in bleaching chemicals. *Journal of Pulp and Paper Science* 26(1):8-11.
- Siles F.J. Torres A.L. Colom J.F. i Vidal T. (1996) Blanqueo biológico de pasta kraft de frondosas. *Afinidad* 53 (462):93-102.
- Suurnäkki A. Tenkanen M. Buchert J. i Viikari L. (1997) Hemicellulases in the bleaching of chemical pulps. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 57:261-287.
- Tolan J.S. Olson D. i Dines R.E. (1996) Survey of mill usage of xylanase. *Proceedings of the 211th National Meeting of the American Chemical Society*. New Orleans LA USA.:25-35.
- Tolan J.S. i Spence M. (1997) On-line tracer system to improve enzyme performance. *Pulp & Paper Canada* 98(2):57-61.

- Tolan J.S. i Thibault L. (1997) Decreasing ECF bleaching costs with enzymes in a mill with oxygen delignification. *Pulp & Paper Canada* 98(12) :147-150.
- Torres A.L. Roncero M.B. Colom J.F. Pastor F.I.J. Blanco A. i Vidal T. (2000) Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps. *Bioresource Technology* 74:135-140.
- Turner J.C. Skerker P.S. Burns B.J. Howard J.C. Alonso M.A. i Andres J.L. (1992) Bleaching with enzymes instead of chlorine-mill trials. *Tappi Journal* 75(12) :83-89.
- Vicuña R. Escobar F. Osses M. i Jara A. (1997) Bleaching of eucalyptus Kraft pulp with commercial xylanases. *Biotechnology Letters* 19(6) :575-578.
- Vidal T. Torres A.L. Colom J.F. i Siles J. (1997) Xylanase bleaching of eucalyptus kraft pulp - an economical ECF process. *Appita Journal* 50(2) :144-148.
- Viikari L. Ranua M. Kantelinen A. Sundquist J. i Linko M. (1986) Bleaching with enzymes. *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*:67-69.
- Viikari L. Kantelinen A. Sundquist J. i Linko M. (1994) Xylanases in bleaching: From an idea to the industry. *FEMS Microbiology Reviews* 13(2) :335-350.
- Yee E. i Tolan J.S. (1997) Three years experience running enzymes continuously to enhance the bleaching at Weyerhaeuser Prince Albert. *Pulp & Paper Canada* 98(10) :42-49.