

Capítol 9

Efecte de l'etapa d'extracció alcalina posterior al tractament amb el sistema lacasa-mediador

RESUM

En aquest capítol s'avalua l'efecte de l'extracció alcalina (E) després de tractar les pastes amb el sistema lacasa-mediador en seqüències LE i XLE. Una etapa d'extracció alcalina després del tractament L té un efecte deslignificant i blanquejant ja que fa disminuir l'Ik fins el 38% i augmentar la blancor fins el 13%ISO. A més, després d'aquesta etapa queda també manifest l'efecte del pretractament amb xilanasa en augmentar la blancor de les pastes que no es veia amb una etapa L.

Es comparen els models de les etapes L i E que prediuen l'Ik i la blancor en funció de les variables del tractament L obtinguts en capítols anteriors. Finalment es conclou que l'efecte observat després de l'etapa E és l'efecte real que produeix el sistema lacasa-mediador i per tant, les millors condicions d'aplicació d'L s'han d'escollir després d'aquesta etapa.

9.1 INTRODUCCIÓ

Als capítols 7 i 8 s'ha avaluat l'efecte del tractament enzimàtic amb el sistema lacasa-mediador (L) en pasta d'eucaliptus després de la mateixa etapa L i després de l'etapa d'extracció alcalina (E) sobre les propietats d'índex kappa i blancor i en les seqüències LE i XLE; en els mateixos capítols, s'han obtingut models que prediuen aquestes propietats en funció de les variables del tractament L (dosi de lacasa, dosi de mediador i temps de tractament) després de cada etapa. D'altra banda, s'ha avaluat la capacitat del pretractament enzimàtic amb xilanasa (X) per potenciar l'acció del sistema lacasa-mediador (L) i s'ha demostrat que el pretractament X potencia la disminució de l'Ik tant després de l'etapa L com després de l'etapa E, i contribueix a la obtenció de pastes amb major blancor només després de l'etapa E.

Varis autors (Call i Muecke, 1997; Freudenreich, *et al.*, 1998; Poppius-Levlin *et al.*, 1999; Chakar i Ragauskas, 2000(a); García *et al.*, 2003; García, 2003; Ibarra *et al.*, 2006; Fillat *et al.*, 2007; Oudia *et al.*, 2007) mesuren els efectes del tractament L després d'una etapa alcalina ja que és necessari aplicar una etapa alcalina posterior al tractament L per tal d'extreure les fraccions de lignina no solubles al pH de l'etapa enzimàtica (Chakar i Ragauskas, 2000(b) i 2001). Així doncs, tot i que una part de la lignina s'extreu en medi aquós després d'L, l'efecte total deslignificant d'aquesta s'observa millor després d'una etapa alcalina.

En aquest capítol es comparen els efectes que es produeixen en les propietats d'Ík i blancor de les pastes durant l'etapa L amb els resultats obtinguts després de l'etapa E, d'aquesta manera, es pot avaluar quin efecte es produeix durant L i quin efecte es produeix durant E. Paral·lelament es comparen els diferents models que preveuen l'Ík i la blancor així com les millors condicions d'aplicació escollides després de cada etapa, tant per la seqüència LE com per l'XLE.

9.2 MATERIALS I MÈTODES

9.2.1 Matèria prima

La matèria prima utilitzada en aquest estudi és pasta kraft d'eucaliptus (*Eucalyptus globulus*), deslignificada amb oxigen. És de procedència industrial i cedida per l'empresa Torraspapel, S.A. Abans d'aplicar-hi els tractaments, ha estat rentada al laboratori amb una solució de Tampó Tris-HCl 50 mM, a pH 7 i a temperatura ambient durant 30 minuts. Les característiques d'aquesta pasta s'indiquen a la Taula 9-1.

Taula 9-1. Propietats de les pastes inicial i X

	Inicial	X
Índex kappa	8,4	8,4
Blancor (%ISO)	51,2	53,7

9.2.2 Pretractament amb xilanasa (X)

Per a l'etapa X la xilanasa utilitzada és l'X_G la qual en capítols anteriors (3-6) ha resultat ser la més efectiva i correspon a la XynA de *Bacillus sp.* BP-7. Aquesta xilanasa ha estat aïllada i caracteritzada per Gallardo *et al.*, 2004. El tractament X es realitza amb 3 U/gps de xilanasa, al 10% de consistència amb una solució tamponada de Tris-HCl a pH7, durant 2 hores i a temperatura de 50°C. Passades les 2 hores de tractament es recuperen els lleixius, es mesura el pH final d'aquests i es renta la pasta

tres vegades amb aigua descalcificada i una vegada amb destil·lada. Les característiques d'aquesta pasta s'indiquen a la Taula 9-1.

9.2. Tractament amb el sistema lacasa-mediador (L)

La lacasa utilitzada és una lacasa comercial de *Trametes villosa* (NS-51002) proporcionada per NOVOZYMES®. El mediador utilitzat és l'HBT (1-hidroxibenzotriazol) de Fluka (Sigma-Aldrich). Els tractaments L es realitzen al 5% de consistència amb una solució tamponada 50mM de tartrat de sodi a pH 4. L'assaig es realitza en el reactor a pressió a 590 kPa, a 30°C amb agitació a 60 rpm. La dosi de lacasa, la dosi de mediador i el temps de tractament són les tres variables del disseny experimental i s'especifiquen en el seu corresponent apartat. Al tractament L s'hi afegeixen unes gotes de Tween 80 al 0,05% p/v com tensioactiu. Després de l'etapa L es recuperen els lleixius, es renta la pasta i se'n determinen les seves propietats abans de realitzar l'extracció alcalina.

9.2. .1 Disseny experimental

Els diferents tractaments enzimàtics es realitzen seguint un pla estadístic seqüencial 2^3 (dos nivells i tres variables) més tres repeticions en el punt central donant lloc a 11 experiències. Les tres variables independents varien en els següents rangs: x_1 ≡ dosi de lacasa (1-20 U/gps), x_2 ≡ dosi de mediador HBT (0,5-2,5% sps), x_3 ≡ temps de tractament (1-7 h). L'assignació de les variables i les dosis en cada cas són les que s'indiquen a la Taula 9-2.

Taula 9-2. Variables a estudiar amb els factors de cada nivell

	VARIABLES	-1	0	+1
x_1	Dosi de lacasa (U/gps)	1	10,5	20
x_2	Dosi d'HBT (% sps)	0,5	1,5	2,5
x	Temps de tractament (h)	1	4	7

Els resultats experimentals s'analitzen amb el programa "Excel" mitjançant el "mètode de regressió pas a pas cap enrere". Després d'un primer anàlisi del pla estadístic es determina que el terme quadràtic és significatiu per les dues seqüències i per tant es realitzen dues experiències addicionals per a desconfondre'ls. En total es realitzen 13 experiències per a cada seqüència les condicions de les quals s'especifiquen a la Taula 9-3.

Taula 9- . Experiències del disseny experimental amb les seves condicions

Exp.	x ₁	x ₂	x	Dosi de lacasa (U g-1)	Dosi d'HBT (%)	Temps (h)
1	-1	-1	-1	1	0,5	1
2	1	-1	-1	20	0,5	1
	-1	1	-1	1	2,5	1
4	1	1	-1	20	2,5	1
5	-1	-1	1	1	0,5	7
6	1	-1	1	20	0,5	7
7	-1	1	1	1	2,5	7
8	1	1	1	20	2,5	7
9	0	0	0	10,5	1,5	4
10	0	0	0	10,5	1,5	4
11	0	0	0	10,5	1,5	4
12	1	0	0	20	1,5	4
1	0	-1	0	10,5	0,5	4

9.2.4 Etapa d'extracció alcalina (E)

De les pastes obtingudes després de l'etapa L se'ls realitza una etapa E d'extracció alcalina. L'etapa E es realitza en el reactor individual oscil·lant Easydye de Datacolor. Els tractaments s'efectuen al 5 % de consistència, 1,5 % de NaOH durant 120 min a una temperatura de 90 °C. Passat el temps de tractament, es recuperen els lleixius i es renta la pasta abans de determinar-ne les seves propietats.

9.2.5 Propietats de les pastes

Per a la caracterització de les pastes s'ha determinat per a cada experiència després de les etapes L i E l'índex kappa, i la blancor segons la normativa ISO corresponent indicada al capítol 2.

S'ha calculat per a cada experiència la disminució en l'índex kappa i l'augment en la blancor que es produeix després de les etapes L i E respecte la pasta inicial segons les Eq. 9-1 i Eq. 9-2, respectivament.

$$\text{Disminució Ik (\%)} = \frac{\text{Ik}_i - \text{Ik}_{L/E}}{\text{Ik}_i} \quad \text{Eq. 9-1}$$

$$\text{Augment Blancor (\%)} = \frac{Bl_{L/E} - Bl_i}{Bl_{L/E}} \quad \text{Eq. 9-2}$$

on "i" indica la pasta crua inicial i "L/E" la pasta tractada després de les etapes L o E.

Per a calcular la disminució en Ik o l'augment de blancor que es produeix durant l'etapa E, es resta l'efecte que es produeix després de l'etapa L de l'efecte que es produeix després de l'etapa E en cada cas.

9. RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 9-4 es mostren els resultats d'índex kappa i blancor obtinguts als capítols 7 i 8 de totes les experiències, de les seqüències LE i XLE després de l'etapa L i després de l'etapa E.

Taula 9-4. Índex kappa i blancor de totes les experiències en les seqüències LE i XLE després de les etapes L i E

Exp.	L		LE		XL		XLE	
	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)	Ik	BI (%ISO)
1	8,3	50,3	6,4	56,1	7,1	50,4	5,6	57,9
2	8,4	54,8	5,2	60,7	6,2	55,4	4,7	66,6
	8,1	50,6	6,2	57,2	6,5	54,0	4,8	62,0
4	7,3	55,5	5,1	63,7	6,0	54,9	4,1	67,8
5	7,9	54,6	5,5	60,9	5,9	57,2	4,6	66,4
6	6,5	59,5	5,2	66,7	5,2	58,2	4,2	71,3
7	7,1	56,2	5,3	63,9	5,1	59,3	4,2	69,7
8	6,3	60,0	4,7	68,8	5,1	60,2	3,8	71,4
9	7,0	59,3	5,1	68,3	5,4	59,7	3,8	70,3
10	7,1	58,2	4,8	66,7	5,0	58,3	4,1	70,1
11	6,8	59,1	5,0	65,7	5,3	58,4	4,2	70,2
12	6,6	56,3	4,9	68,9	5,7	57,7	4,3	70,4
1	6,5	54,0	5,5	66,5	5,5	56,3	4,4	67,8

Si es comparen les propietats gràficament de blancor vs. índex kappa (Figura 9-1 (a i b)) s'observa que els punts experimentals segueixen unes determinades tendències típiques en els processos de blanqueig on una disminució de l'índex kappa implica un

augment en la blancor (Roncero *et al.*, 2003). En les dues seqüències (LE i XLE) es poden delimitar bé les etapes L i E, on s'observa que la disminució en I_k és major a les pastes L (L i XL) mentre que l'augment en blancor en relació a la disminució de I_k és major a les pastes E (LE i XLE).

Aquests resultats són coherents amb la literatura ja que el tractament amb el sistema lacasa-mediador oxida la lignina i poden quedar a la pasta quinones (Chakar i Ragauskas, 2001) que són una forma oxidada de la lignina o bé fraccions de lignina que donen color a la pasta i són extrets amb el pH alcalí de l'etapa E. En general, es pot dir doncs, que una etapa L és deslignificant i l'augment de blancor n'és una conseqüència i depèn de les condicions utilitzades, mentre que una etapa E al deslignificar (degut a la solubilització de fraccions de lignina) implica sempre un augment de blancor independentment de les condicions d'L.

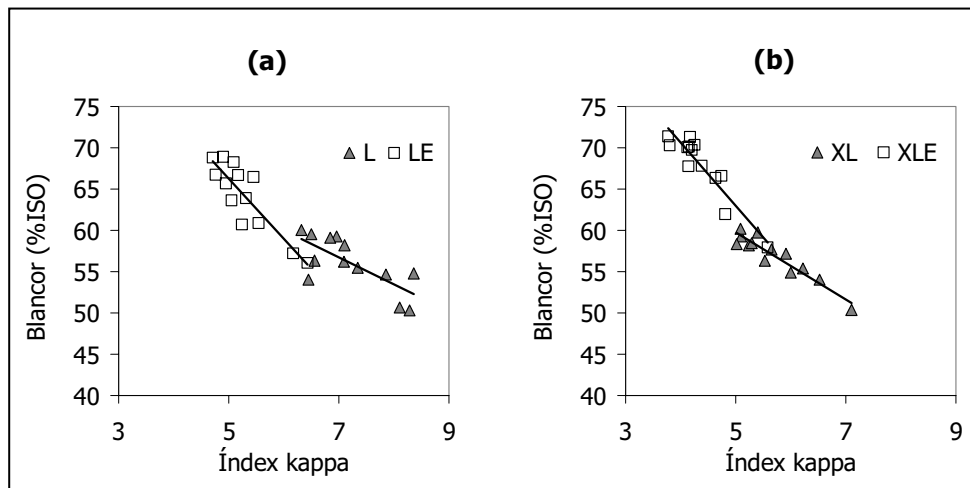


Figura 9-1. Relació entre les propietats de la pasta d'índex kappa i blancor. Seqüències L i LE (a) i seqüències XL i XLE(b)

A continuació s'avalua la disminució de l'índex kappa i l'augment de la blancor que es produeix en cada etapa i seguidament es comparen els models obtinguts per l'etapa L amb els models obtinguts per l'etapa E.

9. .1 Disminució de l'índex kappa per etapes

A les pastes L i XL, la mitjana d' I_k que s'obté de totes les experiències és de 7 i 6 respectivament que després de l'etapa E, passa a 5 i 4 en les seqüències LE i XLE respectivament.

Amb una etapa L es disminueix l'Ik entre 0 i 3,4 unitats respecte la pasta inicial depenent de les condicions del tractament L i de si a la pasta se li ha aplicat o no un pretractament amb xilanasa. Amb una etapa E, d'extracció alcalina, l'Ik disminueix entre 1 i 3 unitats i no depèn de les condicions d'L ni de l'etapa de pretractament X.

A la seqüència LE la disminució en Ik que es produeix va entre el 23 i el 43% mentre que a la seqüència XLE va del 33 al 55%. A la Figura 9-2 es mostra la disminució de l'Ik per etapes de cada seqüència. A la seqüència LE (a) entre un 0,5 i un 25% de disminució de l'Ik es produeix durant l'etapa L mentre que a l'etapa E l'Ik disminueix entre el 12 i el 38%. Cal destacar que a les experiències 1, 2 i 3 es produeix poca o cap disminució de l'Ik durant l'etapa L però si que l'Ik disminueix durant l'etapa E d'aquestes experiències. A la seqüència XLE (b), entre un 15,5 i un 40% de disminució de l'Ik es produeix durant l'etapa L mentre que a l'etapa E l'Ik disminueix entre l'11 i el 22%.

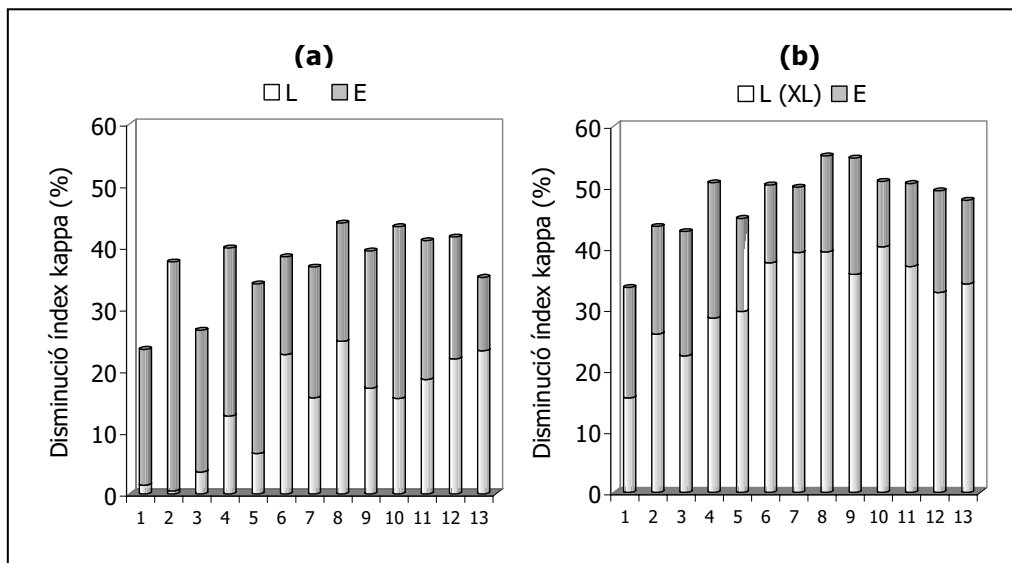


Figura 9-2. Disminució de l'índex kappa (%) per etapes. Seqüència LE (a) i XLE (b)

Amb un pretractament X s'augmenta la disminució de l'Ik aproximadament un 12% durant l'etapa L mentre que a l'etapa E l'efecte en disminuir l'Ik és semblant entre seqüències tal com queda manifest a la Figura 9-2.

9. .2 Augment en la blancor per etapes

A les pastes L i XL, la mitjana de blancor que s'obté de totes les experiències és del 56 i 57%ISO respectivament que després de l'etapa E, passa a 64 i 68%ISO en les

seqüències LE i XLE respectivament. A la Figura 9-3 s'ha representat la blancor en %ISO per etapes de les dues seqüències.

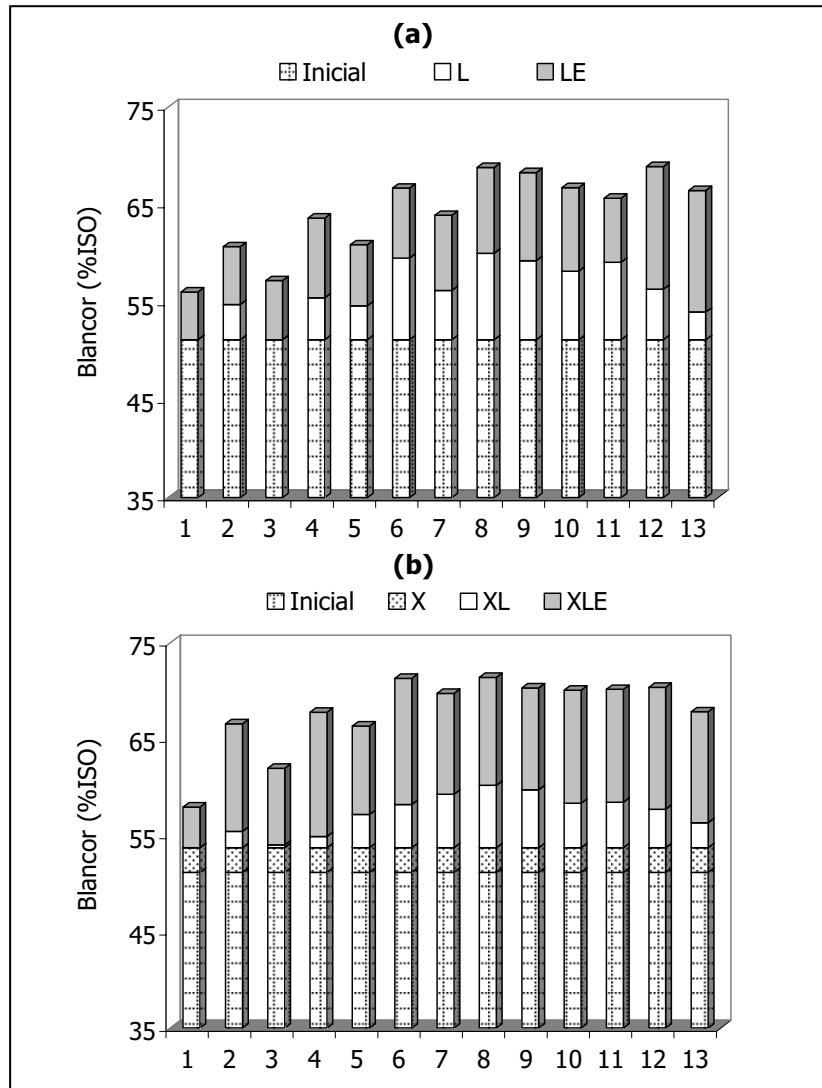


Figura 9- . Blancor per etapes de totes les experiències. Seqüència LE (a) i XLE (b)

Amb una etapa L la blancor augmenta entre el 0 i el 8,9%ISO depenent de les condicions del tractament L i amb una etapa E la blancor augmenta entre el 6 i el 13 %ISO sense dependre de les condicions d'L. L'augment de blancor no és afectat per l'etapa de pretractament X però tot i així les pastes XLE presenten una blancor superior a les LE, això és degut en part a que la mateixa etapa X fa augmentar la blancor un 3%ISO.

A la seqüència LE l'increment de blancor acumulat que es produeix durant les etapes L i E va entre el 9 i el 26% mentre que a la seqüència XLE va del 7 al 24%. A la Figura 9-4 es mostra l'increment de blancor per etapes de cada seqüència, a la seqüència LE (a) entre un 0 i un 15% d'increment de blancor es produeix durant l'etapa L mentre que a l'etapa E la blancor incrementa entre el 9 i el 18%. A la seqüència XLE (b), entre un 0 i un 11% d'increment de blancor es produeix durant l'etapa L mentre que a l'etapa E la blancor augmenta entre el 12 i el 18%. Cal destacar que a les experiències 1 i 3, igual que en l'Ik es produeix poc o cap increment de blancor durant l'etapa L però sí durant l'etapa E d'aquestes experiències. Al contrari que en l'Ik, un pretractament X no fa que es produeixi més increment de blancor durant l'etapa L.

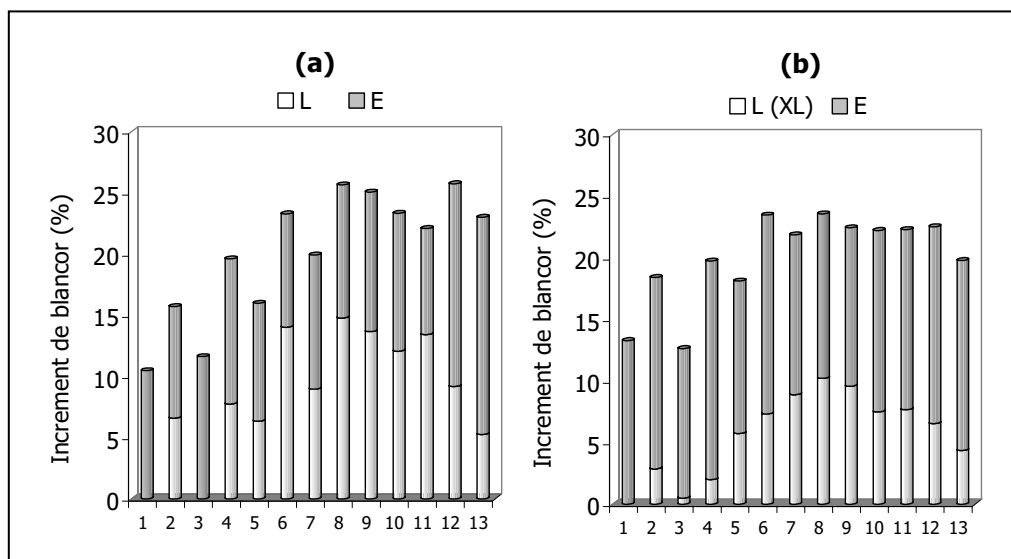


Figura 9-4. Increment de blancor (%) per etapes. Seqüència LE (a) i XLE (b)

Així doncs, és necessari realitzar una etapa d'extracció alcalina posterior al tractament amb el sistema lacasa-mediador ja que l'Ik disminueix en aquesta etapa fins el 38% i la blancor augmenta fins el 13%ISO degut a que aquesta etapa extreu fraccions de lignina que no s'han dissolt al pH de l'etapa enzimàtica L. A més, durant l'etapa E la blancor augmenta més que durant l'etapa L el que confirma el que s'ha dit anteriorment que l'etapa E al designificar implica un augment del grau de blanc.

9. . Models d'índex kappa i blancor després de cada etapa

En aquest apartat es comparen els models obtinguts als capítols anteriors d'índex kappa i blancor després de l'etapa L (L i XL) amb els models obtinguts després de l'etapa E (LE i XLE).

9. . .1 Models de predicció de l'índex kappa en les seqüències L i LE

A les Eq. 9-3 i Eq. 9-4 es mostren els models de predicció per a l'índex kappa després de les etapes L i E de la seqüència LE.

Model índex kappa L

$$\begin{aligned} Y_{IKL} &= 6,95 - 0,35x_1 - 0,27x_2 - 0,54x_3 - 0,18x_1x_3 + 0,18x_1x_2x_3 \\ &\quad - 0,77x_2^2 + 1,3x_3^2 \\ R^2 &= 0,99 \end{aligned} \quad \text{Eq. 9-3}$$

Model índex kappa LE

$$\begin{aligned} Y_{IKLE} &= 5,02 - 0,42x_1 - 0,17x_2 - 0,27x_3 + 0,17x_1x_3 + 0,42x_1^2 \\ R^2 &= 0,94 \end{aligned} \quad \text{Eq. 9-4}$$

Segons aquestes equacions, el model d'índex kappa obtingut per l'etapa L és més complex que el model obtingut per l'etapa E. En els dos models les tres variables individuals tenen efecte, però mentre que en L la que té més influència és el temps de tractament, en LE la més influent és la dosi de lacasa. En LE baixa l'efecte del temps de tractament i de la dosi de mediador respecte L però en canvi augmenta l'efecte de la dosi de lacasa (cal dir que la dosi de mediador en LE presenta una influència poc important amb un coeficient de 0,17). La interacció doble entre la dosi de lacasa i el temps de tractament influeix lleugerament en els dos models però de signe contrari entre ells. En el model L influeix també la interacció triple i els termes quadràtics de la dosi de mediador i del temps de tractament que en LE no tenen influència, però en canvi en LE té influència el terme quadràtic de la dosi de lacasa.

A la Figura 9-5 s'han representat gràficament les superfícies previstes per a l'índex kappa dels models L i LE en funció de la dosi de mediador i del temps de tractament fixant la dosi de lacasa als nivells +1, 0 i -1 on s'observa que les superfícies LE sempre queden per sota de les L ja que preveuen un menor Ik. També s'observen les curvatures del model L que no s'observen després de l'etapa E. Després de l'etapa L sembla que entre les dosis de mediador de 0,5 a 1,4 %sps no comenci la reacció ja que l'índex kappa no disminueix mentre que després de l'etapa E sempre augmentar la dosi de mediador fa disminuir l'Ik. De la mateixa manera, l'Ik s'estabilitza després de l'etapa L entre les 4,6 i les 7 hores que pot ser degut a reaccions de condensació de la lignina amb el temps o bé a que el mediador reacciona amb la lignina. Aquest efecte ja

no s'observa després de l'etapa E on sempre un augment del temps de tractament provoca una disminució de l'Ik i per tant, es pot dir que el que es forma a partir de les 4,6 hores a l'etapa L s'ha extret durant l'etapa d'extracció alcalina.

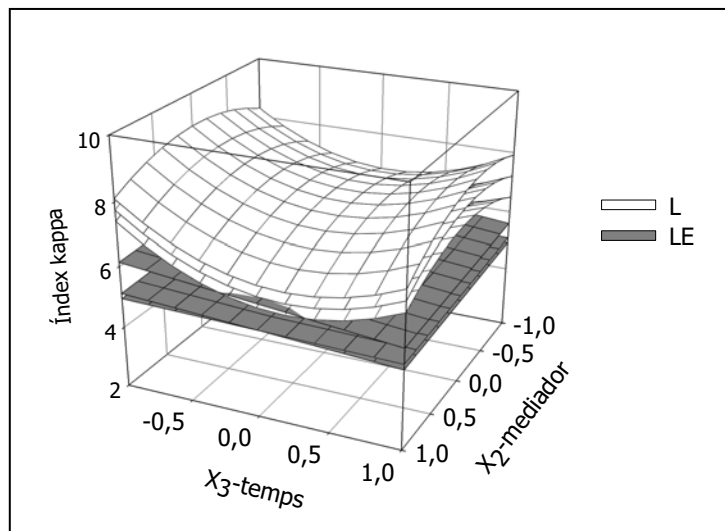


Figura 9-5. Superfícies estimades dels models d'índex kappa de les seqüències L i LE per a dosis de lacasa constants ($X_1=+1$; 0 i -1)

Tot i que no queda manifest a la figura, després de l'etapa L un augment de la dosi de lacasa sempre comporta disminuir l'Ik mentre que després de l'etapa E s'arriba a una dosi límit de lacasa de 13 U/gps a partir de la qual l'Ik s'estabilitza.

9. . .2 Models de predicció de l'índex kappa en les seqüències XL i XLE

A les Eq. 9-5 i Eq. 9-6 es mostren els models de predicció de l'índex kappa per les etapes L i E de la seqüència XLE.

Model índex kappa XL

$$Y_{IkXL} = 5,25 - 0,26x_1 - 0,23x_2 - 0,56x_3 + 0,65x_3^2$$

$$R^2 = 0,94$$

Eq. 9-5

Model índex kappa XLE

$$Y_{IkXLE} = 4,04 - 0,30x_1 - 0,28x_2 - 0,31x_3 + 0,47x_3^2$$

$$R^2 = 0,94$$

Eq. 9-6

Al contrari del que s'ha comentat entre els models L i LE on el model L és més complex que l'LE, els dos models XL i XLE són molt semblants. Tant en el model XL com XLE les tres variables individuals i el terme quadràtic del temps de tractament tenen influència, però mentre que en XL la variable temps de tractament és la variable individual més influent, en XLE aquesta perd influència i s'igualava amb les altres (aquest efecte de perdre influència del temps de tractament després de l'etapa E també s'ha vist al comparar els models d'Ik L i LE).

A la Figura 9-6 s'han representat gràficament les superfícies que prediuen l'índex kappa en funció de la dosi de mediador i del temps de tractament fixant la dosi de lacasa als nivells +1, 0 i -1. A la figura s'observa que les superfícies previstes després de l'etapa E queden sempre per sota de les superfícies de l'etapa L i també s'hi observa l'efecte en dues fases del temps de tractament tant en XL com en XLE tot i que en XLE és menys pronunciat: una fase va d'1 hora fins a les 5 hores aproximadament on l'Ik disminueix i l'altra va de les 5 a les 7 hores i l'Ik s'estabilitza. A la seqüència LE també s'ha observat l'efecte en dues fases del temps de tractament després de l'etapa L però que desapareix després de l'etapa E.

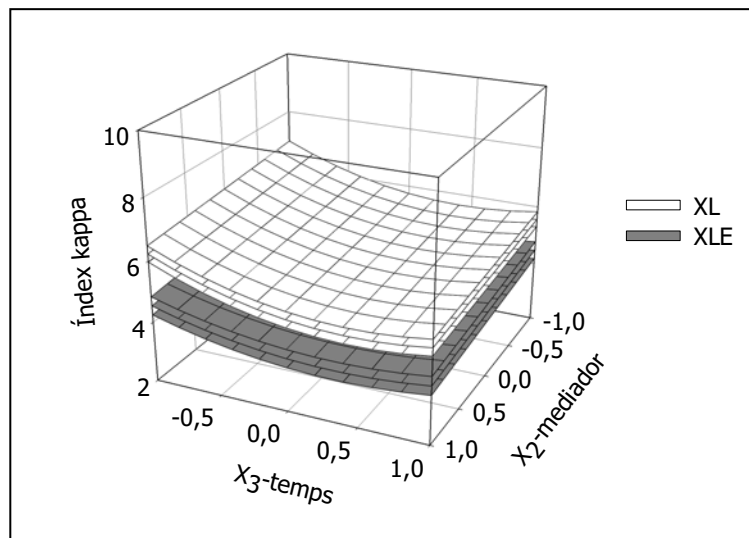


Figura 9-6. Superfícies estimades dels models d'índex kappa de les seqüències XL i XLE a dosis de lacasa constants ($X_1 = +1, 0$ i -1)

9. . . Models de predicció de la blancor en les seqüències L i LE

A les Eq. 9-7 i Eq. 9-8 es mostren els models que prediuen la blancor per les etapes L i E de la seqüència LE.

Model blancor L

$$\begin{aligned}
 Y_{BI(\%ISO)_L} &= 58,85 + 2,25x_1 + 0,39x_2 + 2,4x_3 - 4,77x_1^2 - 4,45x_2^2 \\
 &\quad + 5,56x_3^2 \\
 R^2 &= 0,99
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 9-7}$$

Model blancor LE

$$\begin{aligned}
 Y_{BI(\%ISO)_{LE}} &= 66,9 + 2,65x_1 + 1,07x_2 + 2,84x_3 - 4,65x_3^2 \\
 R^2 &= 0,98
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 9-8}$$

Igual que s'ha vist al comparar els models d'Ik entre L i LE, el model previst per a la blancor després de l'etapa L és més complex que el model previst després de l'etapa E. En els dos models les tres variables individuals influeixen i en L influeixen a més els tres termes quadràtics mentre que en LE només influeix el terme quadràtic de la variable temps de tractament; les variables individuals són més influents en el model LE, principalment la dosi de mediador. El terme quadràtic del temps de tractament influeix en els dos models però de signe contrari entre ells i per aquest motiu el comportament en funció del temps és oposat entre les etapes L i E: en totes dues s'observen les dues fases del temps de tractament, una d' 1 a entre les 3 i 5 hores on a l'etapa L la blancor disminueix lleugerament mentre que en LE augmenta, i a partir d'aquest punt la blancor en L comença a augmentar mentre que en LE disminueix.

Aquest comportament diferent del temps s'observa gràficament a la Figura 9-7 on també s'observa que les superfícies que prediuen la blancor després de l'etapa E sempre queden per sobre de les superfícies previstes després de l'etapa L. García *et al.*, 2003 obtenen una reversió de la blancor a partir de temps de tractaments de més de 12 hores que justifiquen per la formació de grups carbonil a la cadena de cel·lulosa durant el tractament L.

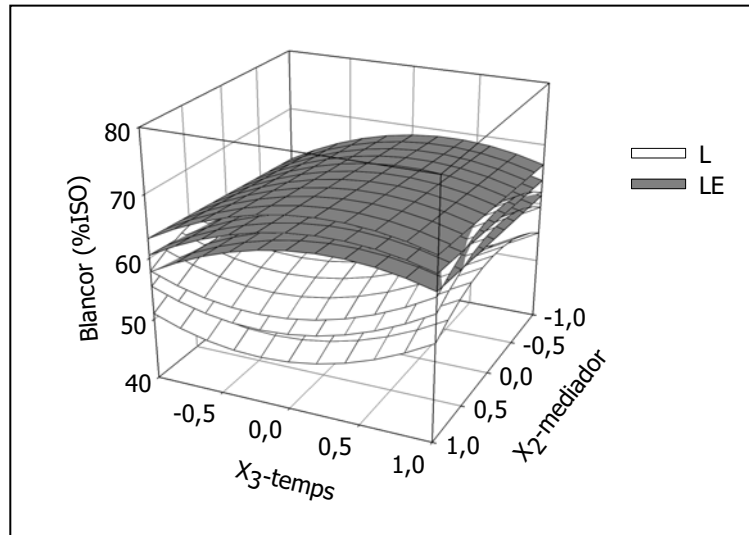


Figura 9-7. Superfícies estimades dels models de blancor de les seqüències L i LE a dosis de lacasa constants ($X_1=+1$; 0 i -1)

A la figura també s'observa l'efecte quadràtic de la dosi de mediador després de l'etapa L on la blancor augmenta fins la dosi d'1,5%sp*s* i a partir d'aquesta dosi disminueix mentre que després de l'etapa E ja no hi ha l'efecte quadràtic i augmentar la dosi de mediador sempre fa augmentar la blancor. En el model L també influeix el terme quadràtic de la dosi de lacasa que no queda manifest a la figura, on la blancor augmenta fins que s'arriba a la dosi de lacasa de 13 U/gps i a partir d'aquesta dosi la blancor disminueix, mentre que després de l'etapa E sempre augmentar la dosi de lacasa comporta augmentar la blancor.

9. . .4 Models de predicció de la blancor en les seqüències XL i XLE

A les Eq. 9-9 i Eq. 9-10 es mostren els models de predicció de la blancor per les etapes L i E de la seqüència XLE.

Model blancor XL

$$Y_{BI(\%ISO)XL} = 58,46 + 1,04x_1 + 1,04x_2 + 2,52x_3 - 2,23x_1^2 \quad \text{Eq. 9-9}$$

$$R^2 = 0,89$$

Model blancor XLE

$$\begin{aligned}
 Y_{BI(\% \text{ ISO})XLE} &= 70,15 + 2,63 x_1 + 1,09 x_2 + 3,07 x_3 \\
 &- 0,77 x_1 x_2 - 0,99 x_1 x_3 - 2,35 x_1^2 - 1,18 x_2^2 \\
 R^2 &= 1,00
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 9-10}$$

El model de blancor obtingut després de l'etapa E (XLE) és més complex que el model obtingut després de l'etapa L (XL). Les tres variables individuals influeixen en els dos models però la dosi de lacasa i el temps de tractament són més influents en XLE mentre que la dosi de mediador és igual d'influent a les dues seqüències. En els dos models influeix el terme quadràtic de la dosi de lacasa amb un coeficient semblant i negatiu pels dos, i en XLE també influeixen les interaccions dobles entre dosi de lacasa i de mediador i entre dosi de lacasa i temps de tractament així com el terme quadràtic de la dosi de mediador.

A la Figura 9-8 s'han representat gràficament les superfícies que prediuen la blancor en funció de la dosi de mediador i del temps de tractament fixant la dosi de lacasa als nivells +1, 0 i -1; s'observa que sempre les superfícies previstes després de l'etapa E queden per sobre de les de l'etapa L.

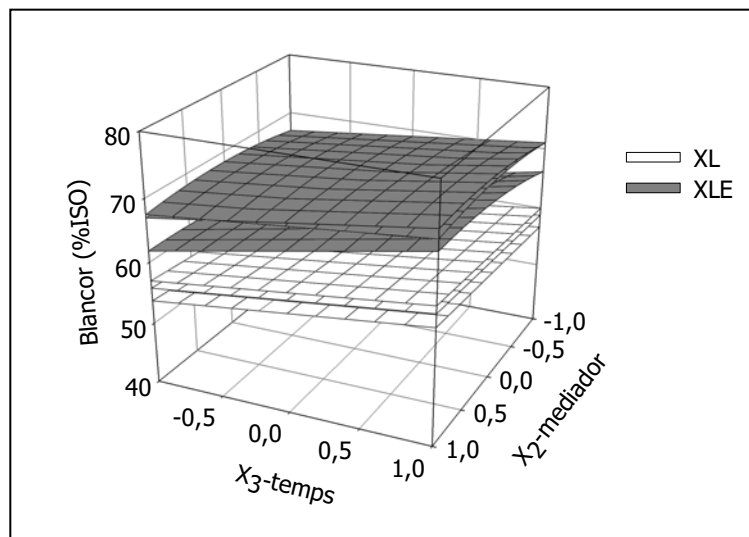


Figura 9-8. Superfícies estimades dels models de blancor de les seqüències XL i XLE per a dosis de lacasa constants ($X_1 = +1; 0$ i -1)

En XL un augment de la dosi de mediador sempre comporta un augment en la blancor mentre que en XLE depèn de la dosi de lacasa, a dosis baixes de lacasa la major

blancor s'obté quan el mediador és a dosi màxima mentre que a dosis de lacasa entre mitges i altes la major blancor s'obté quan el mediador és a dosi mitja. Pel què fa al temps de tractament, la major blancor s'obté en els dos casos a temps màxim de tractament.

Al influir el terme quadràtic de la lacasa, en XL s'obté major blancor quan la lacasa és a dosis mitges que quan és a dosis altes, i aquest efecte també s'observa en XLE però només a temps llargs degut a la interacció doble entre la dosi de lacasa i el temps de tractament.

9. .4 Elecció de les millors condicions

Als capítols 7 i 8 s'ha escollit un punt d'aplicació del tractament L amb l'objectiu de reduir al màxim les variables del tractament i donant preferència a reduir la dosi de mediador, seguit de reduir el temps de tractament i per últim disminuir la dosi de lacasa. En els mateixos s'ha comentat que els models no es comporten sempre igual entre les propietats d'índex kappa i blancor i això dificulta trobar un punt amb les millors condicions on s'obtinguin les millors propietats.

Al capítol 7 s'ha escollit un punt segons els resultats obtinguts d'Ik i blancor després de l'etapa L on s'ha donat preferència a disminuir l'Ik que augmentar la blancor al ser l'objectiu de l'etapa L deslignificar. D'altra banda, al capítol 8 s'ha escollit també un punt d'aplicació d'L però segons els resultats d'Ik i blancor obtinguts després de l'etapa E, en aquest, s'ha donat preferència a augmentar la blancor amb un Ik mínim al ser l'objectiu de l'etapa d'extracció alcalina blanquejar i deslignificar. A la Taula 9-5 es mostren els punts d'aplicació escollits als capítols anteriors després de cada etapa tant per la seqüència LE com per l'XLE.

Taula 9-5. Punts d'aplicació del sistema-lacasa mediador escollits després de les etapes L i E en les seqüències LE i XLE

	x_1	x_2	x	I_k	BI (%ISO)
L	+1	-1	0,8	6,3	58
LE	+1	-1	-0,2	5,2	68
XL	+1	-1	0	5,2	56,2
XLE	+1	-1	0,2	4,0	69,3

Tal com s'observa a la taula, s'han trobat punts d'aplicació molt semblants tant entre les etapes L i E com entre seqüències on en tots els casos la dosi de lacasa és màxima (20 U/gps) i la dosi de mediador és mínima (0,5%sp). El temps de tractament varia

depenent de la seqüència tot i que es troba al voltant del punt mig en gairebé tots els casos excepte en L.

A la seqüència LE, després de l'etapa L el temps escollit és de 6,4 hores amb un I_k de 6,3 i una blancor del 58%ISO, i després de l'etapa E el temps es redueix a 3,4 hores i s'aconsegueix disminuir l' I_k 1,1 unitats i augmentar la blancor el 10%ISO. A la seqüència XLE, després de l'etapa L el temps escollit és de 4 hores amb un I_k de 5,2 i una blancor del 56,2%ISO, i després de l'etapa E s'augmenta el temps fins a 4,6 hores, l' I_k disminueix 1,2 unitats i la blancor augmenta el 13,1%ISO.

Cal destacar que si es comparen les dues seqüències entre elles, l'índex kappa de la seqüència XLE és sempre un punt inferior a l'LE tant després de l'etapa L com després de l'etapa E. D'altra banda, la blancor després de l'etapa L és superior en L respecte XL mentre que després de l'etapa E la blancor és superior en XLE. Es pot dir que després de l'etapa L es forma algun producte a la pasta que interfereix en la blancor i que es forma en major quantitat en XL; aquest producte s'extreu amb l'etapa d'extracció alcalina.

Per tant, les propietats de les pastes mesurades després de l'etapa E són el resultat real de l'efecte del tractament L i s'ha de fer cas al punt escollit d'aplicació d'L obtingut per l'etapa E.

9.4 CONCLUSIONS

Tant el tractament amb el sistema lacasa-mediador (L) com l'etapa posterior d'extracció alcalina (E) deslignifiquen i blanquegen la pasta kraft d'eucaliptus tot i que l'etapa L deslignifica i l'increment de blancor depèn de les condicions mentre que a l'etapa E sempre una deslignificació comporta un increment del grau de blanc independentment de les condicions. És necessari realitzar una etapa d'extracció alcalina posterior al tractament amb el sistema lacasa-mediador ja que fa disminuir l'índex kappa de les pastes fins el 38% i en fa augmentar la blancor fins el 13%ISO degut a que s'extreuen fraccions de lignina que han quedat a la pasta a conseqüència del tractament L. L'efecte de l'etapa E no és afectat per les condicions del tractament L.

Es comparen els models obtinguts per l'etapa L amb els obtinguts per l'etapa E. A la seqüència LE els models obtinguts per l'etapa E són més senzills que per l'etapa L, mentre que a la seqüència XLE els models entre les etapes L i E són semblants. A més, després de l'etapa E queda manifest l'efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa (X) en augmentar la blancor de les pastes que no s'observava després de l'etapa L.

Per tant, es pot dir que és necessari realitzar una etapa alcalina posterior al tractament L i per aquest motiu, les millors condicions d'aplicació de l'etapa L han de ser les que s'han obtingut per l'etapa E.

9.5 REFERÈNCIES

- Call, H.P. i Muecke, I. (1997) History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator-systems (Lignozym-process). *Journal of Biotechnology* 53(2):163-202.
- Chakar, F.S. i Ragauskas, A.J. (2000(a)) Effects of oxidative alkaline extraction stages after laccase_{HBT} and laccase_{NHAA} treatments-an NMR study of residual lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 20(2):169-184.
- Chakar, F.S. i Ragauskas, A.J. (2000(b)) The Kismet of residual lignins during LMS delignification of high-kappa kraft pulps. *Holzforschung* 54(6):647-653.
- Chakar, F.S. i Ragauskas, A.J. (2001) Formation of quinonoid structures in laccase-mediator reactions. *ACS Symposium Series* 785:444-455.
- Fillat, U., Vidal, T. i Roncero, M.B. (2007) Application of an experimental design to modeling the laccase mediator stage in bleaching of flax pulp. 10th International Congress on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Integrating biology with processes. Abstracts: 119.
- Freudenreich, J., Amann, M., Fritz-Langhals, E. i Stohrer, J. (1998) Understanding the Lignozym- Process. *International Pulp Bleaching Conference* 1:71-76.
- Gallardo, O., Díaz, P. i Pastor, F.I.J. (2004) Cloning and characterisation of xylanase A from the strain *Bacillus* sp. BP-7: comparison with alkaline pI-low molecular weight xylanases of family 11. *Current Microbiology* 48:276-279.
- Garcia, O., Camarero, S., Colom, J.F., Martinez, A.T., Martinez, M.J., Monje, R. i Vidal, T. (2003) Optimization of a laccase-mediator stage for TCF bleaching of flax pulp. *Holzforschung* 57(5):513-519.
- García, O. (2003) Utilización de fibras de lino en la fabricación de papel. Nuevas secuencias de blanqueo y aplicación de sistemas enzimáticos. Tesis doctoral. Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Escola Tècnica superior d'Enginyeria Industrial i Aeronàutica de Terrassa. Universitat Politècnica de Catalunya. Terrassa, Espanya.
- Ibarra, D., Romero, J., Martinez, M.J., Martinez, A.T. i Camarero, S. (2006) Exploring the enzymatic parameters for optimal delignification of eucalypt pulp by laccase-mediator. *Enzyme and Microbial Technology* 39(6):1319-1327.

- Oudia, A., Meszaros, E., Simoes, R., Queiroz, J. i Jakab, E. (2007) Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78(2):233-242.
- Poppius-Levlin, K., Wang, M., Tamminen, T., Hortling, B., Viikari, L. i Niku-Paavola, M.L. (1999) Effects of laccase/HBT treatment on pulp and lignin structures. *Journal of Pulp and Paper Science* 25(3):90-94.
- Roncero, M.B., Torres, A.L., Colom, J.F. i Vidal, T. (2003) Effect of xylanase on ozone bleaching kinetics and properties of Eucalyptus kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78(1):1023-1031.