

Capítol 14

Àcids Hexenurònics

RESUM

Els àcids hexenurònics han adquirit molta importància en els darrers anys degut als seus efectes negatius en el blanqueig de les pastes kraft, en concret la pasta d'eucaliptus es caracteritza per contenir gran quantitat d'aquests àcids. En aquest capítol es fa un repàs de la seva història i descobriment tenint en compte els diferents mètodes per a quantificar-los, i com a mètode per avaluar l'acció d'una xilanas. Entre els seus efectes negatius es té en compte la seva influència tant en l'índex kappa com en la blancor de les pastes i el seu efecte en augmentar la reversió a la blancor de les pastes kraft blanquejades degut a que formen compostos colorejats. S'avalua la seva evolució en els processos de blanqueig a partir de les seqüències realitzades al llarg de la tesi, tenint en compte tant l'efecte dels reactius químics com dels diferents tractaments enzimàtics.

14.1 INTRODUCCIÓ

Les pastes de frondoses, entre elles la pasta d'eucaliptus, es caracteritzen per a contenir gran quantitat d'àcids hexenurònics (HexA) i per aquest motiu s'ha donat especial importància al llarg de la tesi en l'evolució d'aquests àcids al llarg dels diferents processos realitzats. Els HexA es formen durant la cocció kraft on l'àcid 4-O-metilglucurònic present en els xilans es converteix en el seu corresponent insaturat àcid hexenurònic (àcid 4-deoxi- β -L-threo-hex-4-enopiranosilurònic) (Buchert *et al.*, 1995; Teleman *et al.*, 1995; Jiang *et al.*, 2000; Shatalov i Pereira, 2004; Danielsson *et al.*, 2006; Johanson i Germgard, 2006). La temperatura de cocció, l'alcalinitat, el temps i la càrrega iònica i altres factors de la cocció afecten a la quantitat d'HexA presents a les pastes kraft (Buchert *et al.*, 1995; Daniel *et al.*, 2003; Pedroso i Carvalho, 2003; Shatalov i Pereira, 2004; Simao *et al.*, 2005). Els xilans formen part de les hemicel·luloses presents en les fibres cel·lulòsiques (Grant, 1992). El comportament de les hemicel·luloses durant la cocció i el blanqueig ha adquirit gran interès en els últims anys per tal de millorar l'eficiència d'aquests processos ja que tradicionalment estaven enfocats en com disminuir la quantitat de lignina de la pasta.

A continuació es fa un resum de la història i l'actual coneixement dels àcids hexenurònics així com dels seus efectes negatius en la cocció i el blanqueig tal com també es fa en Jiang *et al.*, 2000.

14.1.1 Història

Al principi del 1950, la unitat d'àcid 4-*O*-metil-glucurònic, o 2-*O*-(4-metil-alfa-*D*-glucopiranosilurònic àcid) va resultar ser el principal constituent àcid del xilà en frondoses i coníferes. Aquest descobriment va portar a més investigacions sobre la degradació alcalina del 4-*O*-metilglucuronoxilà, fins que el 1963, Clayton va proposar que l'àcid 4-*O*-metilglucurònic era convertit a àcid hexenurònic per eliminació del grup 4-*O*-metoxil seguit de la pèrdua de l'àtom d'hidrogen unit a la posició 5 del residu d'àcid glucurònic (Figura 14-1). Malgrat que no va identificar els productes de la degradació àcida de l'àcid hexenurònic, la seva proposta va portar al desenvolupament de la química de l'hexenuronoxilà en la cocció i blanqueig. Aquesta suposició de Clayton va ser reforçada quinze anys més tard per Johansson i Samuelson, el 1977.

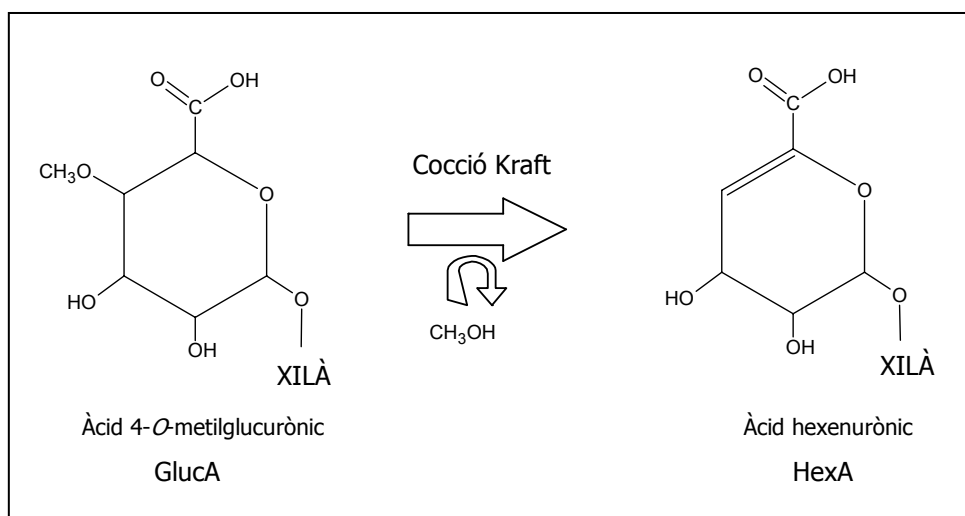


Figura 14-1. Formació d'àcids hexenurònics (HexA) durant la cocció kraft

Les tècniques convencionals d'anàlisi dels carbohidrats de la fusta es feien amb una hidròlisi àcida a alta temperatura i pH àcid els quals degradaven l'HexA i per aquest motiu no s'havien detectat anteriorment. Durant els anys següents, la majoria d'esforços es van focalitzar en la química de la lignina. Tanmateix, la formació de l'HexA a través del procés de cocció va ser observat el 1995 per Buchert *et al.*, que després de tractar la pasta de pi amb xilanas i realitzar l'anàlisi per espectroscopia ¹HNMR, van confirmar la presència de grups HexA formant part dels xilans de la pasta.

Els anàlisis d'una fracció de xilans dissolts presents en els lleixius de la cocció kraft, van demostrar que aquesta també contenia l'estructura d'àcid HexA (Teleman *et al.*, 1995). Des del descobriment dels HexA ha augmentat molt el nombre de presentacions a conferències, de publicacions, de patents, etc...

14.1.2 Efectes negatius dels HexA en el blanqueig

La importància de la presència de grups HexA radica en la influència que aquests tenen en el procés de blanqueig i en les propietats finals de la pasta. És conegut que els HexA tenen els següents efectes:

- 1- Contribució a l'índex kappa (consum de permanganat)
- 2- Consum de reactius de blanqueig
- 3- Participació en la retenció de ions metàl·lics: És conegut que certs ions metàl·lics presents a la pasta catalitzen la descomposició d'alguns agents de blanqueig, com per exemple el peròxid d'hidrogen. Degut a la seva estructura química, els àcids HexA tenen un fort efecte quelant, inclús major que el seu propi precursor l'àcid metilglucurònic. A més, s'ha demostrat que són els dominants de la capacitat quelant de les pastes kraft. Per tant, els HexA poden contribuir a que existeixi un elevat contingut de ions metàl·lics a la pasta, amb el consegüent efecte negatiu en els resultats del blanqueig (Vuorinen *et al.*, 1996; Devenyns *et al.*, 1998).
- 4- Contribució a la reversió del grau de blanc
- 5- Contribució a la formació d'àcid oxàlic: L'àcid oxàlic pot formar fàcilment cristalls sòlids d'oxalat càlcic, que poden precipitar (la solubilitat d'oxalat càlcic és molt baixa) i dóna lloc a seriosos problemes d'incrustacions en el circuit del procés. Alguns autors consideren que part de la formació d'àcid oxàlic és també deguda al contingut en àcids HexA (Vuorinen *et al.*, 1997; Bergnor-Gidnert *et al.*, 1998; Siltala *et al.*, 1998; Elsander *et al.*, 2000).

Els punts 1, 2 i 4 es comenten més detalladament al seu corresponent apartat.

Una tecnologia mitjançant una hidròlisi àcida amb àcid sulfúric ha estat desenvolupada (Henricson *et al.*, 1997; Vuorinen *et al.*, 1999) per tal d'eliminar els HexA de la pasta no blanquejada. D'aquesta manera, estalvis químics del 20 al 38% han estat descrits en el blanqueig de pastes kraft de frondoses (Vuorinen *et al.*, 1999; Henricson, 1997) i consegüentment s'aconsegueix reduir la quantitat d'AOX en els efluents (Björklund *et*

al., 2004; Petit-Breuilh *et al.*, 2004). Més recentment, Eiras i Colodette, (2003) i Ventorim *et al.*, (2005) avaluen la possibilitat d'integrar l'estadi àcid a la mateixa etapa de diòxid de clor mitjançant una etapa d'alta temperatura amb diòxid de clor.

A continuació, a partir dels diferents resultats d'HexA de les pastes obtinguts al llarg de la tesi s'avalua tant la manera de detectar-los com la seva contribució a l'índex kappa, la seva influència en la blancor i en la reversió de la blancor, així com la seva evolució en els processos de blanqueig i la seva eliminació a través de tractaments enzimàtics.

14.2 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN HEXA

Al llarg de la tesi, per tal de determinar el contingut en àcids hexenurònics (HexA) de les pastes, s'ha utilitzat el mètode proposat per Gellerstedt i Li el 1996 i modificat posteriorment, el qual es basa en una degradació química i en tractaments consecutius amb acetat de mercuri, periodat i àcid tiobarbitúric que finalment s'analitza per espectroscopia UV (Chai *et al.*, 2001 (a)) tal com està descrit al capítol 2 de materials i mètodes.

De tota manera altres tècniques han estat desenvolupades per a la determinació quantitativa d'aquests àcids per diferents autors (Vuorinen *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 2001; Evtuguin *et al.*, 2002) basades també en la hidròlisi dels HexA utilitzant enzims o solucions àcides i posterior anàlisi mitjançant espectrofotometria UV, NMR o HPLC.

Una altra manera de determinar el contingut en HexA és mesurant l'absorbància UV entre 220 i 240 nm ja que els HexA presenten gran absorbància en aquest rang (Vuorinen *et al.*, 1999; Bikova i Treimanis, 2004), tanmateix, si aquest mètode s'aplica a les pastes kraft, altres constituents com la lignina hi poden interferir. En Ragnar, (2001), es relaciona la disminució de l'absorció a 232 nm amb la disminució dels HexA de les pastes i en Ragnar, (2005) es desenvolupa una patent per tal de determinar l'eliminació d'HexA durant la producció de pasta a fàbrica.

No existeix un mètode de determinació dels HexA exacte tal com es comenta en Sjöström, (2006), i a més, recentment, Costa i Colodette, (2007) suggereixen la possibilitat que no tots els HexA estiguin units al polímer de xil·là sinó que una petita part pot estar unit a la lignina formant complexos lignina-carbohidrat, aquests HexA units a la lignina no s'eliminarien amb una hidròlisi àcida amb acetat de mercuri.

14.2.1 Espectre d'absorbància després de la hidròlisi àcida de les pastes

En aquest apartat es realitza un espectre d'absorbància de dos lleixius obtinguts de realitzar la hidròlisi àcida de la pasta amb acetat de mercuri segons el mètode de Gellerstedt i Li. Les pastes utilitzades presenten diferent contingut en HexA ja que una prové d'una etapa X mentre que l'altra prové d'una seqüència XD. A la Figura 14-2 es mostren els dos espectres d'absorbància; s'observa un pic d'absorbància entre les longituds d'ona de 250 i 280nm, tot i que la màxima absorbància es produeix a 260nm, aquest pic és més elevat a la pasta X que a l'XD. Aquesta absorbància és deguda als productes de la hidròlisi àcida dels HexA que són l'àcid 2-furanoic i el 5-carboxi-2-furanoaldehyd (Allison *et al.*, 1999). Per tant, queda demostrat que els productes de la hidròlisi dels HexA presenten un pic de màxima absorbància al voltant de 260 nm tal com comenten Chai *et al.*, (2001 (a)) al descriure el mètode de determinació dels HexA.

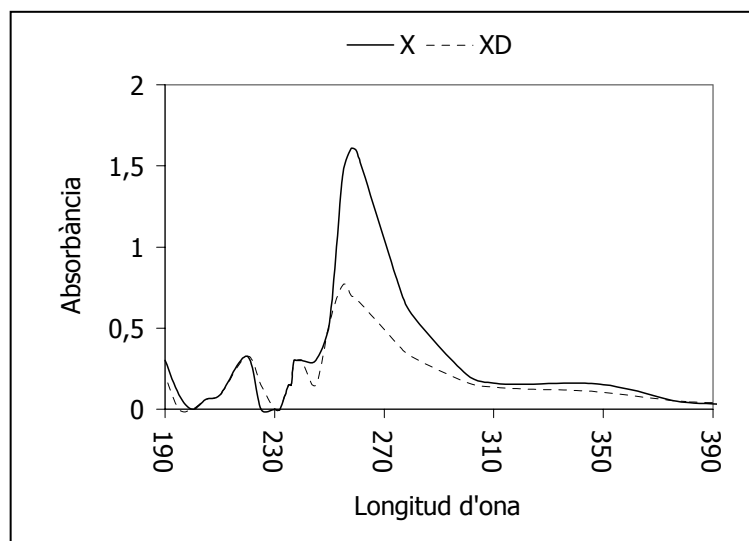


Figura 14-2. Espectre d'absorbància del filtrat de la hidròlisi àcida

14.2.2 Espectre d'absorbància dels efluent del tractament amb xilanasa

Als capítols 5 i 6, es realitza un espectre d'absorbància UV-Visible dels efluent dels tractaments enzimàtics amb xilanasa de les pastes. A la Figura 14-3 es mostren els espectres d'absorbància dels efluent obtinguts al capítol 6 on el pic d'absorbància UV-Visible que s'observa al voltant de 237 nm correspon a HexA en forma d'HexA-

xilooligosacàrids que s'han produït degut a que el tractament amb xilanasa ha hidrolitzat xilans de la superfície de la fibra que contenen HexA i que absorbeixen en aquesta longitud d'ona (Bikova i Treimanis, 2004; Ragnar, 2005).

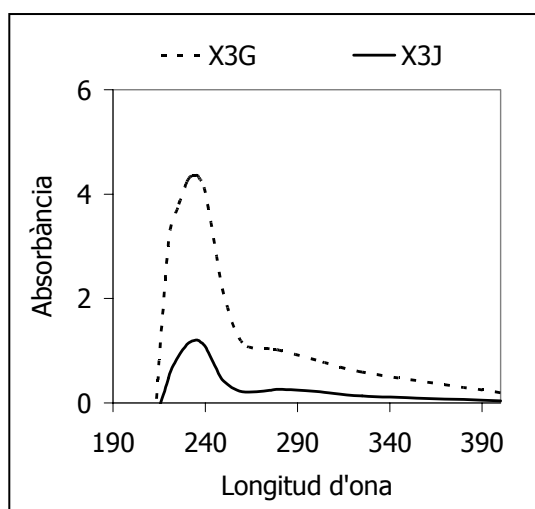


Figura 14-3. Espectre d'absorbància dels efluent del tractament amb xilanasa

S'observa que el tractament X_{3G} presenta un pic d'absorbància més elevat que l'X_{3J}, degut a la major eliminació d'HexA, a més, la xilanasa X_{3G} també ha demostrat ser la més efectiva en millorar les propietats de la pasta d'Ik i blancor. Per tant, mesurar l'absorbància a 237 nm dels lleixius del tractament amb xilanasa representa un mètode ràpid d'anàlisi d'actuació d'una xilanasa.

14.3 CONTRIBUCIÓ DELS HEXA A L'ÍNDEX KAPPA DE LES PASTES

Com ja s'ha comentat, un dels efectes negatius que presenten els HexA en el blanqueig de les pastes kraft és que interfereixen en el mètode estàndard de determinació de l'índex kappa (Vuorinen *et al.*, 1999) el qual es realitza amb permanganat potàssic a condicions àcides. El consum de permanganat és una mesura indirecta de la quantitat de lignina present a la pasta. El permanganat potàssic reacciona amb els dobles enllaços carboni-carboni sota condicions àcides, de manera que també pot reaccionar amb els HexA per oxidació donant lloc a una mesura errònia del contingut en lignina d'una pasta.

Més recentment, s'ha obtingut que la lignina residual i els HexA són les principals fraccions que contribueixen a l'índex kappa i al consum de diòxid de clor en el blanqueig ECF i també que una petita fracció de l'índex kappa és deguda a estructures

insaturades derivades dels carbohidrats i dels extractius a la pasta (Li i Gellerstedt, 2002; Costa i Colodette, 2007). L'estructura química exacta d'aquestes últimes no és ben coneguda però poden contenir dobles enllaços i grups funcionals com aldehids i alfa-ceto-carboxil (Li *et al.*, 2002 (a)). Per tant, l'índex kappa total d'una pasta és degut a la suma de diferents índex kappes tal com es mostra a l'Eq. 14-1.

$$Ik = Ik_{lig} + Ik_{HexA} + Ik_{"nolig"} \quad \text{Eq. 14-1}$$

on Ik representa l'índex kappa total de la pasta, Ik_{lig} representa l'Ík degut a la lignina, Ik_{HexA} el degut als àcids hexenurònics i $Ik_{"nolig"}$ representa l'Ík d'altres estructures minoritàries que no són ni lignina ni HexA.

Al llarg de la tesi s'ha mesurat l'índex kappa i els HexA de diferents pastes en diferents estadis de blanqueig: X, XD, XDEop, XDEopD₁, D, DEop, DEopD₁, XL, XLE, L, LE. A la Figura 14-4 es mostren representades aquestes dues propietats on s'observa una relació clara entre les dues on una disminució en els HexA implica una disminució en l'índex kappa de les pastes, a la figura, també queden ben delimitades les diferents etapes de blanqueig.

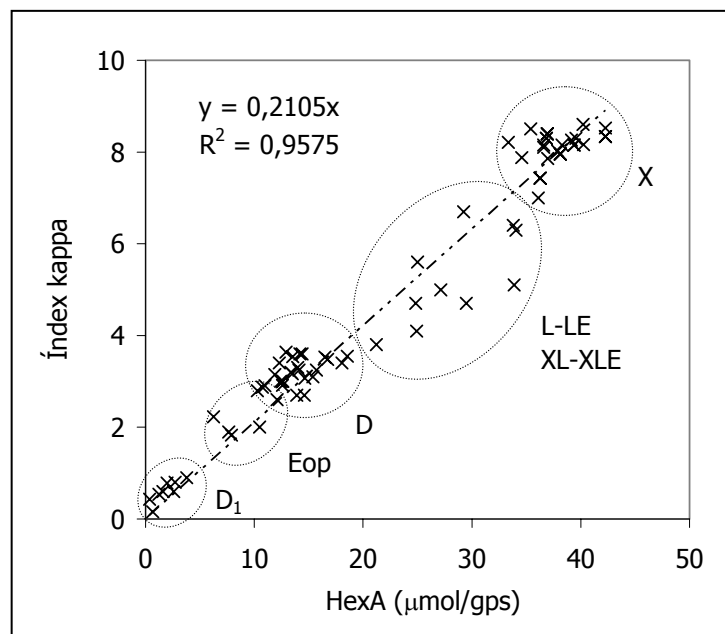


Figura 14-4. HexA vs. índex kappa de diferents pastes tractades segons diferents seqüències de blanqueig

Per tal de saber quina part de l'índex kappa és degut als HexA, als capítols 5 i 6 s'ha utilitzat la conversió proposada per Gellerstedt i Li el 1996 on diuen que cada 10 μmols d'HexA influeixen en 0,86 unitats a l'índex kappa. D'altra banda, altres autors també parlen d'aquesta relació on segons Vuorinen *et al.*, (1999) 10 meq/Kg d'àcid hexenurònic contribueixen en 1,05 unitats d'índex kappa en pasta kraft de bedoll, mentre que segons Allison *et al.*, (1999) per cada 10 mmol/Kg d'HexA en pasta kraft de *Pinus radiata*, l'Ik augmenta al voltant de 0,9 unitats. Un dels objectius d'aquest capítol és determinar la contribució dels HexA en l'índex kappa en les pastes d'eucaliputs utilitzades.

Com ja s'ha comentat, el mètode de determinació dels àcids hexenurònics es basa en una hidròlisi àcida de les pastes amb acetat de mercuri i a partir del filtrat se'n determina el contingut en HexA. Les pastes que en resulten són pastes sense àcids hexenurònics, per tant, si se'n determina el seu índex kappa, aquest serà degut a l'Ik_{lig} i a l'Ik_{nolig} (Li i Gellerstedt, 2002).

S'ha determinat aquest índex kappa de diferents pastes sense HexA i aquest es resta de l'índex kappa total abans d'eliminar-ne els HexA, el valor que resulta correspon a l'índex kappa degut als HexA (Ik_{HexA}). A la Figura 14-5 s'ha representat gràficament el contingut en HexA de diferents pastes front el seu Ik_{HexA}, la relació entre aquestes dues propietats correspon a la contribució dels HexA a l'índex kappa. S'observa que sobre la figura es poden realitzar dos tipus d'ajust, un lineal i un polinòmic. Si es té en compte l'ajust lineal com fan els treballs anteriors, s'obté que cada **10 μmols** d'àcid hexenurònic contribueixen en **1,05 unitats** en l'índex kappa, aquesta relació és lleugerament superior a la obtinguda per Gellerstedt i Li el 1996 i correspon amb la relació trobada per Vuorinen *et al.*, (1999).

A la Figura 14-5 s'observen diferents grups de punts que corresponen a diferents etapes de blanqueig, per aquest motiu també s'ha de considerar que pot existir una relació polinòmica entre els HexA i l'Ik_{HexA}. La influència dels HexA en l'índex kappa podria dependre de la quantitat d'HexA i de la seqüència de blanqueig ja que les estructures que contribueixen en l'índex kappa poden patir canvis durant les operacions de blanqueig tant en l'estructura química com en quantitat. Segons Li *et al.*, (2002 (b)), al final d'una seqüència ECF de blanqueig molt poca quantitat d'estructures que no són lignina són presents a les pastes ja que la seqüència ECF és eficient en alliberar-les, mentre que amb una seqüència TCF aquestes estructures hi són en més quantitat.

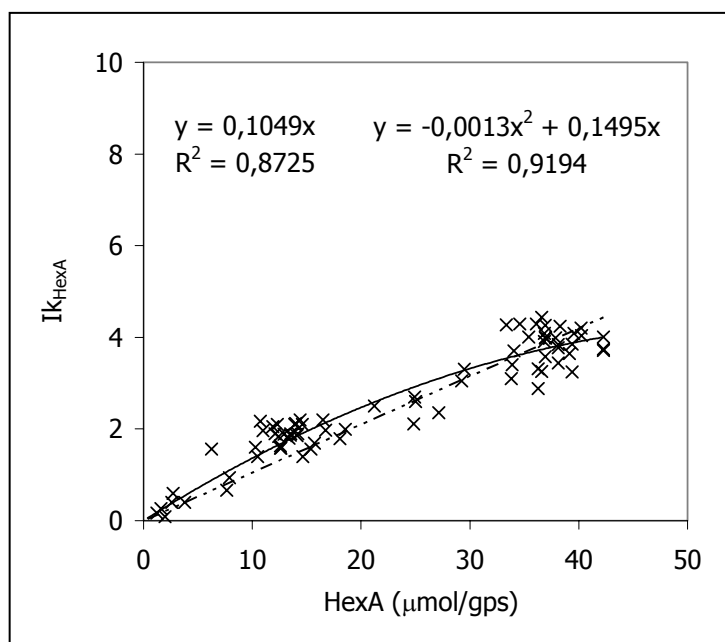


Figura 14-5. Relació entre els HexA i l'Ik_{HexA} de diferents pastes

Al llarg de la tesi s'ha calculat la influència dels HexA en l'índex kappa tenint en compte que l'Ik és només degut als HexA i a la lignina. La influència a les pastes inicials és del 40% i varia lleugerament en funció de la seqüència de blanqueig i de l'etapa en la que es trobi. Així, s'ha obtingut una influència dels HexA del 20% al final de la seqüència ECF XDEopD₁, mentre que la influència al final de la seqüència TCF XLE és entre el 55 i el 60%. En Chakar *et al.*, (2000) i Ibarra *et al.*, 2006 s'obté una influència semblant dels HexA en l'índex kappa i Forsström *et al.*, (2007) comenten que les pastes blanquejades segons una seqüència TCF contenen més quantitat d'HexA que les pastes d'una seqüència ECF.

14.4 INFLUÈNCIA DELS HEXA EN LA BLANCOR DE LES PASTES

A la Figura 14-6 s'ha representat el contingut en HexA de diferents pastes obtingudes al llarg de la tesi front la seva blancor, s'observa que hi ha una certa relació entre les dues propietats. Al llarg de la seqüència ECF XDEopD₁ la relació és molt clara a les etapes X, D i D₁ mentre que les pastes després de l'etapa Eop se separen lleugerament de la recta, això és degut que en aquesta etapa no s'eliminen HexA i es produeix augment de blancor degut a que s'elimina i blanqueja lignina. D'altra banda, als punts de la seqüència TCF, no s'hi observa una clara relació. Li *et al.*, (2002 (b)) també obtenen que no hi ha relació entre blancor i l'Ik degut als HexA.

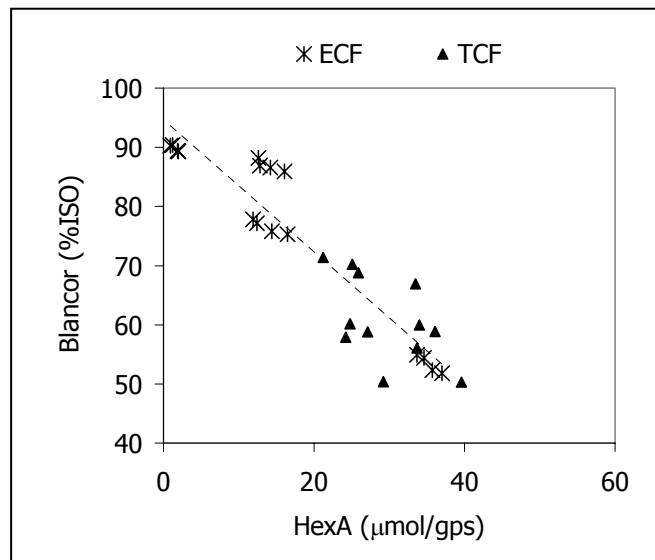


Figura 14-6. Relació entre el contingut en HexA de les pastes i la seva blancor al llarg de diferents seqüències de blanqueig

A partir de les pastes obtingudes de la hidròlisi àcida amb acetat de mercuri que no contenen HexA, es determina si el fet d'eliminar aquests àcids en fa augmentar la blancor calculant la diferència amb la blancor abans de realitzar-ne la hidròlisi àcida. S'observa que en alguns casos la blancor augmenta fins al 2% ISO tal com es mostra a la Figura 14-7, en aquesta figura també està representat el contingut en HexA de les pastes, i no s'observa una relació clara entre la quantitat d'HexA i l'augment en blancor després de la seva eliminació.

Els HexA en principi no presenten color, però són sensibles sota condicions oxidatives com les d'emmagatzament de la pasta en presència d'aire i humitat i poden donar lloc a compostos colorejats (Sevastyanova *et al.*, 2006).

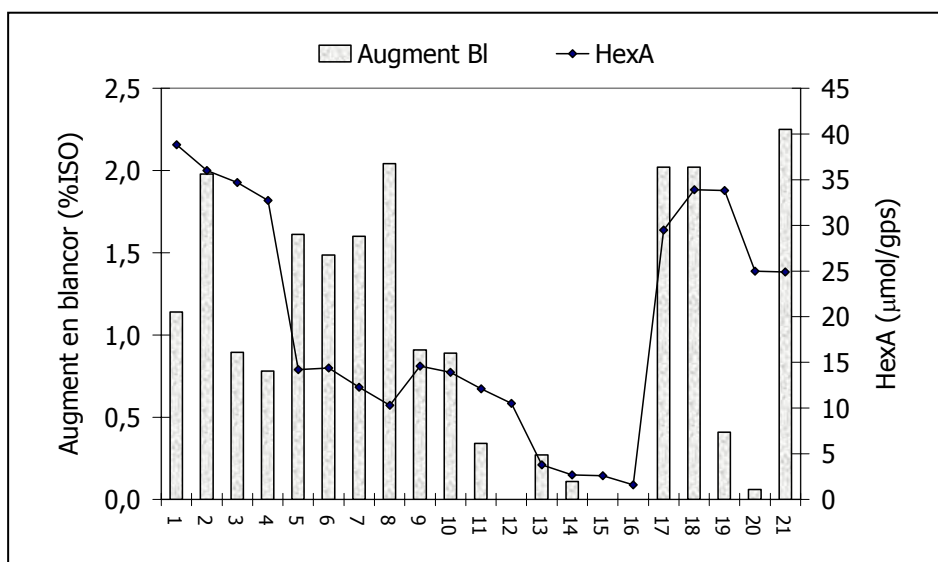


Figura 14-7. Relació del contingut en HexA de les pastes amb el seu augment en blancor després de realitzar una hidròlisi àcida amb acetat de mercuri sobre les pastes

14.5 INFLUÈNCIA DELS HEXA EN LA REVERSIÓ DEL GRAU DE BLANC

L'estabilitat a la blancor és un factor especialment important en el mercat de la pasta d'eucaliptus amb elevada blancor i per aquest motiu, diferents treballs s'han dut a terme per tal d'optimitzar el procés de fabricació de pastes en aquest aspecte. La reversió a la blancor és un fenomen complex que és afectat per varis factors com el tipus de fusta, el procés de cocció, la seqüència de blanqueig, el contingut en lignina, resines, complexes lignina-carbohidrat, hemicel·luloses, carbohidrats oxidats, metalls (Buchert *et al.*, 1997; Chirat i De La Chapelle, 1999; Colodette *et al.*, 2004).

Més recentment, diversos treballs suggereixen que l'envelliment està relacionat amb la quantitat d'HexA presents a la pasta blanquejada (Vuorinen *et al.*, 1999; Granström *et al.*, 2002; Kawae i Uchida, 2005; Forsström *et al.*, 2007). En Granström *et al.*, (2001) es mostra que hi ha relació entre el contingut en HexA i la magnitud de la reversió de color en pastes TCF tot i que també es formen noves estructures aromàtiques durant el procés d'envelliment i en Ganström i Gellerstedt, (2002) s'obté que els HexA són hidrolitzats durant l'envelliment. El 2005, Eiras i Colodette, obtenen que les majors causes de la reversió de la blancor de les pastes kraft totalment blanquejades són algunes formes de grups reductors i no observen correlació entre el contingut en HexA i l'envelliment, tot i que obtenen major estabilitat a la blancor amb una etapa final de

diòxid de clor que amb una etapa amb peròxid d'hidrogen. D'altra banda, recentment, Sêco *et al.*, (2008) obtenen que amb una etapa P final es millora l'estabilitat a la blancor en relació a una etapa D final. Sevastyanova *et al.*, (2006) demostren que durant l'envelliment els HexA es descomponen a diferents productes, els quals pateixen altres reaccions i passen a productes colorejats.

A part de la temperatura, els factors externs més importants que influencien l'envelliment tèrmic de les pastes químiques blanquejades són la humitat i l'acidesa de les pastes (Granström *et al.*, 2001) i el tractament tèrmic humit és un mètode més fiable per avaluar l'estabilitat a la blancor de la pasta kraft.

Es disposa de diferents pastes blanquejades segons les seqüències XDEop i XDEopD₁ que contenen diferent contingut en HexA i s'avalua si hi ha relació entre el contingut en aquests àcids i la reversió de la blancor quan les pastes són exposades a un envelliment a la llum mitjançant l'aparell "Suntest". S'observa que durant la primera hora hi ha una pèrdua de blancor de les pastes, però a partir de les 4 hores, la blancor de les pastes augmenta, degut a que la llum realitza un efecte blanquejant. A la Figura 14-8 s'ha representat el contingut en HexA d'aquestes pastes front la pèrdua de blancor produïda durant la primera hora i s'observa que hi ha una certa relació on una major quantitat d'HexA implica una major pèrdua de blancor.

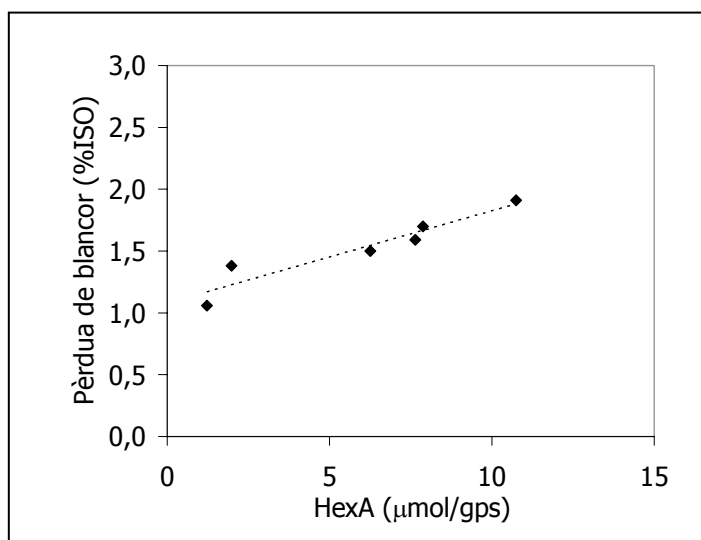


Figura 14-8. Relació de contingut en HexA de les pastes amb la seva pèrdua de blancor

Els àcids hexenurònics són ramificacions del polímer de xilà; tal com s'ha obtingut en els capítols anteriors, un pretractament amb xilanasa redueix el contingut en HexA de

les pastes, el que implicarà una major estabilitat a la blancor de les pastes augmentant l'efecte beneficiós d'un tractament amb xilanasa, tal com també s'obté en Buchert *et al.*, 1997 on es relaciona l'eliminació de xilà amb una disminució de la pèrdua de blancor.

14.6 EVOLUCIÓ DELS HEXA EN ELS PROCESSOS DE BLANQUEIG

Un dels efectes negatius dels HexA en els processos de blanqueig és que consumeixen una quantitat important d'agents químics ja que degut a la seva naturalesa insaturada, l'àcid hexenurònic és capaç de reaccionar amb la majoria d'agents electrofílics de blanqueig, particularment aquells que siguin àcids (Bergnor-Gidnert *et al.*, 1998; Vuorinen *et al.*, 1999). Els agents electrofílics com el clor, el diòxid de clor, l'ozó i els peràcids oxiden l'HexA a varis productes de degradació. Contràriament, l'oxigen i el peròxid d'hidrogen en medi alcalí no reaccionen amb l'àcid hexenurònic.

14.6.1 Diòxid de clor i extracció alcalina amb oxigen i peròxid

Al capítol 6 s'ha realitzat un blanqueig ECF a la pasta kraft d'*Eucalyptus globulus* deslignificada amb oxigen a partir d'una seqüència DEopD₁ que consta de dues etapes amb diòxid de clor (D i D₁) i d'una extracció alcalina amb oxigen i peròxid (Eop), s'ha mesurat el contingut en HexA de la pasta després de cada etapa de blanqueig i els resultats es mostren representats a la Figura 14-9. S'observa que la pasta inicial presenta un alt contingut en HexA (38,8 µmol/gps) i que les dues etapes de diòxid de clor en provoquen una forta disminució, mentre que aquests no varien durant l'etapa Eop. Aquests resultats corresponen amb la literatura on és conegut que el diòxid de clor que és un agent químic electrofílic ataca als HexA a través del doble enllaç mentre que aquests no reaccionen a condicions alcalines amb oxigen i peròxid (Jiang *et al.*, 2000; Chai *et al.*, 2001 (b); de la Rosa, 2003).

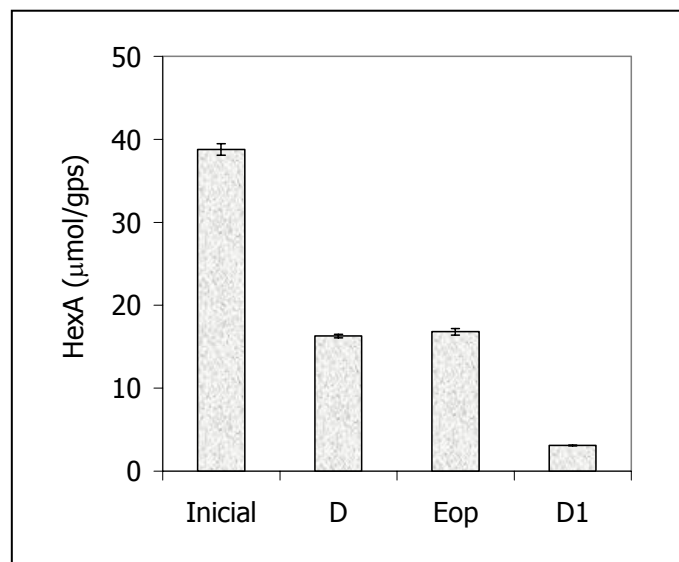


Figura 14-9. Contingut en HexA al llarg d'una seqüència ECF de blanqueig

Al final de la seqüència s'aconsegueix eliminar el 92% dels HexA presents a la pasta inicial, tot i que s'ha de tenir en compte que la majoria d'aquests àcids (el 58%) s'eliminen a la primera etapa de diòxid de clor mentre que a la segona (D₁) només se n'elimina el 34%. Aquesta diferent eliminació d'HexA entre les dues etapes D, també s'ha obtingut en Allison *et al.*, (1999) i Malinen i Nhan, (2006), i pot ser degut a que n'hi ha menys per eliminar o bé a que les condicions de l'etapa com el pH i la dosi de diòxid de clor són menys adients. El que degrada els HexA són productes que es formen en la reacció del diòxid de clor amb la pasta, que probablement són una mescla d'HOCl i Cl₂ els quals són presents en més o menys quantitat depenent del pH de la reacció (Costa i Colodette, 2007). A la primera etapa D el pH final al que s'arriba és 1,2 el qual contribueix a la formació de clor el qual és un eficient oxidant dels HexA (Torngren i Gellerstedt, 1997), mentre que a la segona etapa D₁ és el diòxid de clor mateix el major responsable de la degradació dels HexA (Torngren, 2002).

Els HexA per tant, conjuntament amb la lignina, són els que més diòxid de clor consumeixen durant una etapa D, tot i que els extractius i altres estructures presents a la pasta també en consumeixen (Costa i Colodette, 2007).

14.7 ELIMINACIÓ D'HEXA A TRAVÉS DE TRACTAMENTS ENZIMÀTICS

Al llarg de la tesi s'han aplicat dos tipus de tractament enzimàtic dels quals se n'ha avaluat el seu efecte en els HexA de les pastes, un pretractament enzimàtic amb

xilanasa (X) utilitzant diferents xilanasas noves de diferent família i un tractament enzimàtic amb el sistema lacasa-mediador (L). El pretractament X s'ha aplicat en una seqüència ECF (XDEopD₁) i en una seqüència TCF (XLE) i se n'ha avaluat el seu efecte en potenciar l'eliminació d'HexA en les posteriors etapes de blanqueig.

14.7.1 Influència d'un pretractament enzimàtic amb xilanasa (X) en el contingut en HexA de les pastes

En els capítols 5 i 6, s'han aplicat diferents xilanasas noves (anomenades X_A, X_G, X_J i X_K) de les famílies 5, 10 i 11 de les glicosil hidrolases en seqüències ECF XDP i XDEopD₁, respectivament. A la Figura 14-10 es mostra l'eliminació d'HexA que aquestes xilanasas provoquen a la mateixa etapa enzimàtica X, els tractaments X' corresponen a tractaments realitzats sobre la pasta 1 que correspon a una pasta d'eucaliptus no rentada mentre que els tractaments X corresponen a tractaments realitzats sobre la pasta 2 que correspon a la mateixa pasta però rentada al laboratori; la dosi d'enzim aplicada és de 2 o 3 U/gps tal com s'indica en cada cas.

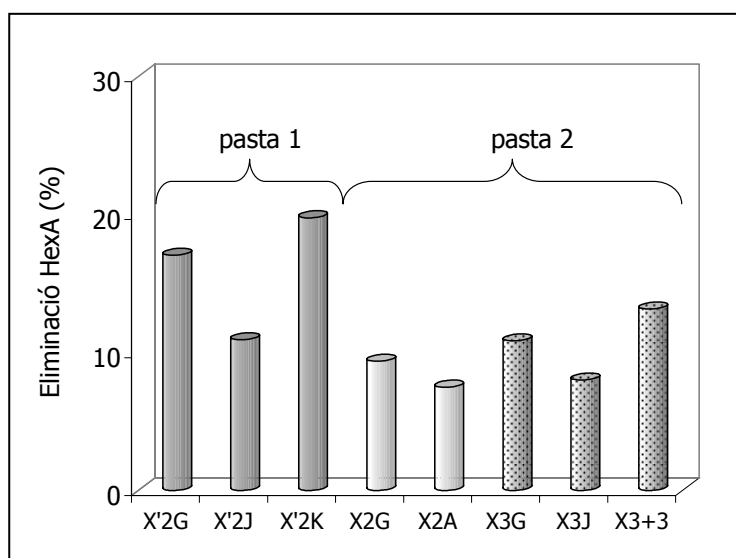


Figura 14-10. Eliminació d'HexA durant l'etapa enzimàtica X per diferents xilanasas noves

A la figura s'observa que els pretractaments amb xilanasas noves produeixen entre un 7 i un 20% d'eliminació d'HexA que depèn tant de la xilanasa utilitzada, com del tipus de pasta i de la dosi d'enzim aplicada. A més, tal com s'ha demostrat en els capítols 5 i 6 aquesta eliminació d'HexA està relacionada amb la dissolució de xilans visibles per cromatografia en capa fina. El tractament X₃₊₃ correspon en realitzar els tractaments

X_{3G} i X_{3J} conjuntament, i aquesta combinació augmenta l'eliminació d'HexA tot i que l'efecte correspon a la suma dels dos efectes per separat sense haver-hi efecte sinèrgic entre elles.

14.7.2 Influència del tractament amb el sistema lacasa-mediador (L) en els HexA

En els capítols 7, 8 i 9 d'aquesta tesi s'avalua el sistema lacasa-mediador (L) en seqüències LE i XLE (sent "E" una etapa d'extracció alcalina) i s'optimitzen les variables del tractament L que són la dosi de lacasa, la dosi de mediador i el temps de tractament utilitzant un pla estadístic seqüencial 2^3+3 . En els punts del pla extrems i central, és a dir a condicions baixes, mitges i altes, s'ha mesurat el contingut en HexA de les pastes tant després de l'etapa L com després de l'etapa E (capítol 10).

A la Figura 14-11 es mostra l'eliminació d'HexA durant la seqüència LE a condicions baixes, mitges i altes. S'observa que el tractament L produeix una eliminació d'HexA que depèn de les condicions de l'etapa L, sent a condicions altes on es produeix la màxima eliminació (11%). Durant l'etapa E també s'eliminen HexA (entre un 6 i un 11%) però no depèn de les condicions d'L, probablement degut a l'extracció sota les condicions alcalines de lignina que conté xilans amb HexA units com també s'obté en Colodette *et al.*, (2002) i Li *et al.*, (2002 (b)). Cal destacar que quan s'ha realitzat una etapa d'extracció alcalina amb oxigen i peròxid (Eop) després de l'etapa D en la seqüència ECF, no s'ha observat cap efecte en els HexA. Això demostra que durant l'etapa E després de l'etapa L s'elimina lignina amb HexA units.

Segons varis autors en els sistemes lacasa-mediador es formen espècies radicals de l'oxigen que actuen sobre la lignina (García, 2003; Rochefort *et al.*, 2004) i aquests radicals poden reaccionar també amb la cel·lulosa produint la seva oxidació (Roncero *et al.*, 2003). Podria ser que en la pasta d'eucaliptus que conté gran quantitat d'HexA els radicals actuïn atacant els HexA en el doble enllaç ja que aquests disminueixen en un tractament L a temps llargs.

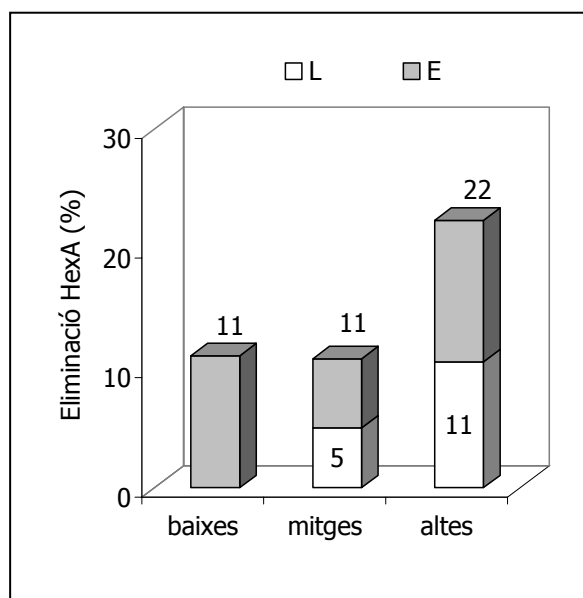


Figura 14-11. Eliminació d'HexA durant la seqüència LE a diferents condicions d'aplicació de l'etapa L

14.7.3 Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa en potenciar l'eliminació d'HexA en seqüències ECF i TCF

A la Figura 14-12 s'avalua l'efecte del pretractament amb xilanasa en potenciar l'efecte d'eliminar HexA tant pel diòxid de clor com pel sistema lacasa-mediador. Si es comparen les seqüències D i XD, s'observa que en XD l'eliminació d'HexA acumulat és del 12% superior a D, però aquest efecte és degut a que la mateixa etapa enzimàtica elimina HexA i no es pot dir que s'hagi potenciat l'efecte del diòxid de clor ja que l'etapa D produeix un efecte semblant en els dos casos.

D'altra banda, si es compara la seqüència LE amb l'XLE, amb aquesta última s'elimina el 21% més d'HexA que amb l'LE que és degut en part a l'eliminació d'HexA que es produeix a l'etapa X però també a que es veu potenciat l'efecte d'L, ja que l'eliminació d'HexA de l'etapa L a la seqüència XLE és el 10% superior que la de la seqüència LE.

Aquest efecte no s'observa quan es realitza una etapa de diòxid de clor després de l'etapa X i per tant, es pot dir que una etapa de pretractament X potencia més l'efecte d'una etapa posterior L que d'una etapa posterior D. Això deu ser degut a l'eliminació de xilans de la superfície de la fibra per part de la xilanasa, que fa que aquesta quedi més accessible a la penetració del sistema lacasa-mediador al seu interior el qual actua eliminant més quantitat d'HexA.

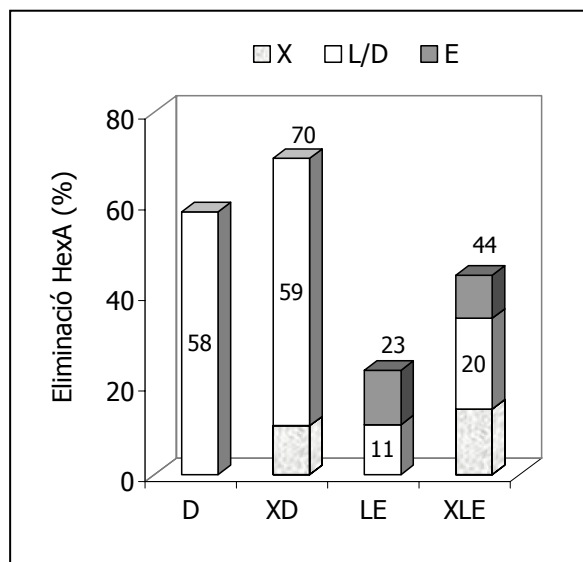


Figura 14-12. Efecte del tractament X en potenciar l'eliminació d'HexA en seqüències XD i XLE

A la figura també s'observa que el diòxid de clor és més eficient en eliminar els HexA que el tractament L en les condicions aplicades, de tota manera, presenta el desavantatge que augmenta la quantitat d'AOX als efluents (Freire *et al.*, 2003 i 2004).

14.8 CONCLUSIONS

Els àcids hexenurònics (HexA) s'hidrolitzen mitjançant una hidròlisi àcida i els seus productes de degradació que són l'àcid 2-furanoic i el 5-carboxi-2-furanoaldehyd poden ser detectats espectrofotomètricament a 260nm, mentre que l'HexA unit al polímer de xilà, el qual és el que es desprèn durant un tractament amb xilanasa absorbeix a 237 nm i representa un mètode ràpid per analitzar l'actuació d'una xilanasa.

Queda demostrat que els HexA influeixen en l'índex kappa de les pastes tot i que depèn de la seqüència de blanqueig i que 10 µmols d'àcid hexenurònic contribueixen en 1,05 unitats d'Ik en pasta d'eucaliptus, la qual és una contribució lleugerament superior a la trobada per Gellerstedt i Li. No hi ha una relació clara entre els HexA i la blancor de les pastes però quan aquests són eliminats augmenta la blancor de la pasta. D'altra banda, sí que augmenten la reversió de la blancor de la pasta quan les pastes són exposades a un envelliment a la llum.

El diòxid de clor és un eficient oxidant dels HexA i produeix més efecte a la primera etapa D en una seqüència DEopD₁ mentre que els HexA no queden afectats amb una etapa d'extracció alcalina amb oxigen i peròxid.

Amb tractaments enzimàtics es pot disminuir la quantitat d'HexA de les pastes: una etapa de pretractament enzimàtic X disminueix els HexA degut a l'eliminació de xilans que contenen HexA mentre que una etapa L els redueix degut a l'oxidació directament dels HexA per part del sistema lacasa-mediador. Tot i que el diòxid de clor és més eficient oxidant els HexA que el sistema lacasa-mediador, aquest últim presenta l'avantatge d'una banda que amb un pretractament amb xilanasa el seu efecte es veu molt incrementat i d'altra banda que no produeix AOX en els efluent.

14.9 REFERÈNCIES

- Allison, R.W., Timonen, O., McGrouther, K.G. i Suckling, I.D. (1999) Hexenuronic acid in kraft pulps from radiata pine. *Appita Journal* 52(6):448-453.
- Bergnor-Gidnert, E., Tomani, P.E. i Dahlman, O. (1998) Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 13(4):310-316.
- Bikova, T. i Treimanis, A. (2004) UV-absorbance of oxidized xylan and monocarboxyl cellulose in alkaline solutions. *Carbohydrate Polymers* 55(3):315-322.
- Bjorklund, M., Germgard, U. i Basta, J. (2004) Formation of AOX and OCI in ECF bleaching of birch pulp. *Tappi Journal* 3(8):7-12.
- Buchert, J., Teleman, A., Harjunpaa, V., Tenkanen, M., Viikari, L. i Vuorinen, T. (1995) Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan Conventional Pine Kraft Pulp. *Tappi Journal* 78(11):125-130.
- Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L. i Ek, M. (1997) Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal* 80(6):165-171.
- Chai, X.S., Zhu, J.Y. i Li, J. (2001 (a)) A Simple and Rapid Method to Determine Hexenuronic Acid Groups in Chemical Pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 27(5):165-170.
- Chai, X.S., Luo, Q., Yoon, S.H. i Zhu, J.Y. (2001 (b)) The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. *Journal of Pulp and Paper Science* 27(12):403-406.

- Chakar, F.S., Allison, L., Ragauskas, A.J., McDonough, T.J. i Sezgi, U. (2000) Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. *Tappi Journal* 83(11):62.
- Chirat, C. i Chapelle, D.L. (1999) Heat- and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 25(6):201-205.
- Clayton, D.W. (1963) The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-gluconoxylans. *Svensk Papperstidning* 28(4):115-124.
- Colodette, J.L., Eiras, K.M.M., Oliveira, R. i Ventrorm, G. (2004) Influence of eucalypt wood supply on pulp brightness stability. *Appita Journal* 57(6):481-487.
- Colodette, J.L., Gomide, J.L., Girard, R., Jaaskelainen, A. i Argyropoulos, D.S. (2002) Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. *Tappi Journal* 1(3):14-20.
- Costa, M.M. i Colodette, J.L. (2007) The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 24(1):61-71.
- Daniel, A.I.D., Neto, C.P., Evtuguin, D.V. i Silvestre, A.J.D. (2003) Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi Journal* 2(5):3-8.
- Danielsson, S., Kisara, K. i Lindstrom, M.E. (2006) Kinetic study of hexenuronic and methylglucuronic acid reactions in pulp and in dissolved xylan during kraft pulping of hardwood. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(7):2174-2178.
- de la Rosa, A. (2003) Utilización papelera de fibras no madereras (kenaf y *Miscanthus sinensis*). Estudio de secuencias de blanqueo ECF y TCF. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Escola Tècnica superior d'Enginyeria Industrial i Aeronàutica de Terrassa. Universitat Politècnica de Catalunya. Terrassa, Espanya.
- Devenyns, J., Chauveheid, E. i Mårtens, H. (1998) Uronic acids and metals control. *International Pulp Bleaching Conference* 1:151-157.
- Eiras, K.M.M. i Colodette, J.L. (2003) Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal of Pulp and Paper Science* 29(2):64-69.
- Eiras, K.M.M. i Colodette, J.L. (2005) Investigation of eucalyptus kraft pulp brightness stability. *Journal of Pulp and Paper Science* 31(1):13-18.
- Elsander, A., Ek, M. i Gellerstedt, G. (2000) Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi Journal* 83(2):73-77.

- Evtuguin, D.V., Daniel, A.I.D. i Pascoal Neto, C. (2002) Determination of hexenuronic acid and residual lignin in pulps by UV spectroscopy in cadoxen solutions. *Journal of Pulp and Paper Science* 28(6):189-192.
- Forsstrom, A., Wackerberg, E., Greschik, T., Jour, P. i Holtinger, L. (2007) Alta estabilidade de alvura em sequencias ECF padrao; High brightness stability in standard ECF sequences. *O Papel* 68(10):101-112.
- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D. i Neto, P.C. (2003) Carbohydrate-derived chlorinated compounds in ECF bleaching of hardwood pulps: Formation, degradation, and contribution to AOX in a bleached kraft pulp mill. *Environmental Science and Technology* 37(4):811-814.
- Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P. i Cavaleiro, J.A.S. (2004) Glucuronoxylan-derived chlorinated compounds in filtrates from chlorine dioxide bleaching: A comparative study between eucalypt (*E. globulus*) and birch (*Betula* spp.) kraft pulps. *Appita Journal* 57(1):40-42.
- 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.
- Gellerstedt, G. i Li, J. (1996) An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydrate Research* 294:41-45.
- Granstrom, A., Eriksson, T., Gellerstedt, G., Roost, C. i Larsson, P. (2001) Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 16(1):18-23.
- Granstrom, A., Gellerstedt, G. i Eriksson, T. (2002) On the chemical processes occurring during thermal yellowing of a TCF-bleached birch kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17(4):427-433.
- Grant, R. (1992) Enzymes reveal plenty more potential. *Pulp and Paper International* 34(12):75-76.
- Henricson, K. (1997) AHL stage - improved pulp bleachability by mild acid treatment. *Paperi ja Puu/Paper and Timber* 79(8):546-550.
- Ibarra, D., Camarero, S., Romero, J., Martinez, M.J. i Martinez, A.T. (2006) Integrating laccase - Mediator treatment into an industrial-type sequence for totally chlorine-free bleaching of eucalypt kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81(7):1159-1165.

- Jiang, Z., Van Lierop, B. i Berry, R. (2000) Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal* 83(1):167-175.
- Jiang, Z.H., Audet, A., Sullivan, J., van Lierop, B. i Berry, R. (2001) A new method for quantifying hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 27(3):92-97.
- Johansson, D. i Germgard, U. (2006) The relationship between xylan and hexenuronic acid in eucalyptus kraft pulping. *O Papel* 67(10):84-91.
- Johansson, M. i Samuelson, O. (1977) Epimerization and degradation of 2-*O*-(4-*O*-methyl- α -glucopyranosyluronic acid)-xylitol in alkaline medium. *Carbohydrate Research* 54(2):295-299.
- Kawae, A. i Uchida, Y. (2005) Heat and moisture-induced yellowing of ECF-light bleached hardwood kraft pulp. *Appita Journal* 58(5):378-381.
- Li, J., Sevastyanova, O. i Gellerstedt, G. (2002 (a)) The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 28:262-266.
- Li, J., Sevastyanova, O. i Gellerstedt, G. (2002 (b)) The distribution of oxidizable structures in ECF-and TCF-bleached kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17:415-419.
- Li, J. i Gellerstedt, G. (2002) Oxymercuration-demercuration kappa number: An accurate estimation of the lignin content in chemical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17:410-414.
- Malinen, R.O. i Nhan, D.T.T. (2006) Control of hexenuronic acid content in bleached pulp and its effects on optical properties of pulp. 60th Appita Annual Conference and Exhibition. Melbourne, Australia. 2006:289-296.
- Pedroso, A.I. i Carvalho, M.G. (2003) Alkaline Pulping of Portuguese Eucalyptus globulus: Effect on Hexenuronic Acid Content. *Journal of Pulp and Paper Science* 29(5):150-154.
- Petit-Breuilh, X., Melo, R. i Zaror, C. (2004) Implicações ambientais da remoção de ácido hexenurônico de polpa kraft de Eucalyptus globulus mediante uso de ácido peroximonosulfúrico. *O Papel* 65(5):72-76.
- Ragnar, M. (2001) A novel spectrophotometric tool for bleaching studies and determination of hexenuronic acid removal. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 16(1):68-71.

- Ragnar, M. (2005) Method for regulating the manufacturing of pulp by optically measuring the amount of hexenuronic acid. United States Patent. Patent No.: US 6,946,056 B2.
- Rocheftort, D., Leech, D. i Bourbonnais, R. (2004) Electron transfer mediator systems for bleaching of paper pulp. *Green Chemistry* 6:14-24.
- Roncero, M.B., Colom, J.F. i Vidal, T. (2003) Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments? *Carbohydrate Polymers* 52(4):411-422.
- Sêco, I.M.C.L., Neto, C.P. i Silvestre, A.J.D. (2008) Strategies to reduce the brightness reversion of industrial ECF bleached Eucalyptus globulus kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(3):218-226.
- Sevastyanova, O., Li, J. i Gellerstedt, G. (2006) Influence of various oxidizable structures on the brightness stability of fully bleached chemical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21:49-53.
- Shatalov, A.A. i Pereira, H. (2004) Uronic (hexenuronic) acid profile of ethanol-alkali delignification of giant reed *Arundo donax* L. *Cellulose* 11(1):109-117.
- Siltala, M., Winberg, K., Henricson, K. i Lönnberg, B. (1998) Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF bleaching of kraft pulp. *International Pulp Bleaching Conference* 1:279-287.
- Simao, J.P.F., Egas, A.P.V., Baptista, C.M.S.G., Carvalho, M.G. i Castro, J.A.A.M. (2005) Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of eucalyptus globulus pulp during kraft delignification. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44:2990-2996.
- Sjöström, E. (2006) Do Hexenuronic Acid groups Represent the Majority of the Carboxyl Groups in Kraft Pulps? *Journal of Wood Chemistry and Technology* 26(3):283-288.
- Teleman, A., Harjunpaa, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T. i Vuorinen, T. (1995) Characterization of 4-Deoxy-Beta-L-Threo-Hex-4-Enopyranosyluronic Acid Attached to Xylan in Pine Kraft Pulp and Pulping Liquor by H-1 and C-13 NMR-Spectroscopy. *Carbohydrate Research* 272(1):55-71.
- Torngren, A. i Gellerstedt, G. (1997) Nature of organic bound chlorine from ECF-bleaching found in kraft pulp. *Proceedings of the 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Montreal, Canada)* 1:2.
- Torngren, A. (2002) Hexenuronic acid reactions in chlorine dioxide bleaching - Aspects on in situ formation of molecular chlorine. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17(2):179-182.

- Ventorim, G., Colodette, J.L. i Eiras, K.M.M. (2005) The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 20(1):7-11.
- Vuorinen, T., Teleman, A., Fagerström, P., Buchert, J. i Tenkanen, M. (1996) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*:43-51.
- Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E., Vikkula, A., Henricson, K. i Teleman, A. (1997) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. *9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*:M4.
- Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. i Teleman, A. (1999) Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 25(5):155-162.