

Resumen

La motivación para la realización de este proyecto nace de la ya conocida problemática ambiental que existe con respecto a la contaminación producida por los reactivos utilizados en el blanqueo de pastas para papel, y por el interés en la utilización de materias primas no madereras, como por ejemplo los residuos agrícolas.

La presente tesis está dentro de las líneas de investigación en el blanqueo de pastas para papel que se llevan a cabo en el laboratorio de la Especialidad Papelera y Gráfica del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña, siendo la primera tesis que se realiza en temas de blanqueo con ozono y de utilización de enzimas.

Mediante los estudios realizados se llega a obtener una secuencia totalmente libre de cloro (TCF) que contiene una etapa de blanqueo con ozono (Z) y un tratamiento enzimático con xilanasa (X), con lo que se consigue obtener una pasta blanqueada de eucalipto con propiedades finales de las pastas, papeles y efluentes comparables con los de una secuencia ECF. Además, esta secuencia de blanqueo es aplicable a una pasta de paja de trigo, obteniéndose buenas propiedades finales.

Por consiguiente, el presente trabajo de investigación trata básicamente tres cuestiones:

La primera consiste en el incremento de la selectividad del blanqueo con ozono para lo que se realiza un estudio de la aplicación de diferentes tratamientos antes, durante y después de este estadio. Los resultados obtenidos muestran que es conveniente realizar un postratamiento con borohidruro sódico que resulta ser muy eficiente debido a su elevado potencial reductor de grupos carbonilo, corroborándose mediante el estudio realizado sobre el número de cortes en la cadena celulósica (CS). En cuanto a los diferentes pretratamientos y aditivos aplicados, estos últimos son más beneficiosos y en concreto los que se realizan a pH ácidos, indicando que el pH tiene un efecto importante en la selectividad de la etapa Z confirmado por los estudios cinéticos realizados y que está relacionado con la mayor formación de radicales hidroxilo a pH alcalinos. La naturaleza del aditivo utilizado a pH ácidos también influye en la selectividad de la etapa Z. De los diferentes aditivos estudiados y aplicados a pH comprendidos entre 2-3, el más eficiente es el ácido oxálico, que presenta un efecto "adicional" al resto de aditivos diferente del pH, influyendo positivamente en la cinética de la etapa Z ya que aumenta la cinética de deslignificación y disminuye la de degradación de la celulosa. Mediante los estudios realizados se deduce que este efecto adicional del ácido oxálico es debido a un conjunto de factores: captador de radicales hidroxilo, estabilizador del ozono, disminución del hinchamiento de la celulosa, catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina, donador de hidrógeno y quelante de iones metálicos.

La dosis necesaria de ácido oxálico es muy pequeña e incluso inferior a la que se forma en el propio estadio. Por tanto, en caso de cierre de circuitos, se podría realizar una recirculación del efluente dentro del estadio Z, aprovechando el propio ácido oxálico que se forma en esta etapa.

La segunda parte está basada en el estudio del pretratamiento enzimático con xilanasa aplicado en una secuencia TCF de pasta de eucalipto con el que se logra un efecto “estimulador” del blanqueo, ya que se incrementa la facilidad de blanquear en los posteriores estadios de blanqueo permitiendo una reducción del consumo de reactivos. Este efecto se relaciona con la eliminación de xilanos y de grupos hexenurónicos que se confirma con los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de determinación de hidratos de carbono por HPLC. En los estudios cinéticos realizados se obtiene que con el tratamiento X se elimina una porción de lignina que no se consigue eliminar durante el blanqueo con ozono.

El tercer tema es la aplicación de la secuencia TCF hallada, en pasta de paja de trigo, con la modificación de alguna de las condiciones, obteniéndose resultados no tan favorables como en el eucalipto, pero realmente elevados para tratarse de una pasta de paja.

Las técnicas de análisis utilizadas -determinación de hidratos de carbono mediante HPLC, observación de la superficie de la fibra mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), determinación de cationes metálicos por espectroscopía de absorción atómica, diferentes técnicas para la determinación de la cristalinidad y el grado de oxidación de las fibras, estudios cinéticos de la etapa de blanqueo con ozono y determinación de grupos hexenurónicos por espectroscopia UV- han permitido una mayor comprensión de los mecanismos de actuación que tienen lugar en la secuencia estudiada. Así, estudiando el efecto del ácido oxálico, se consigue saber cuales son los requisitos que debe cumplir un aditivo para ser lo más eficiente posible en el blanqueo con ozono.

Finalmente hay que indicar que parte de estos estudios se han realizado en el Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble (Francia) y en el Royal Institute of Technology (KTH) de Estocolmo (Suecia).

Resum

La motivació per a la realització d'aquest projecte sorgeix de la problemàtica ambiental ja coneguda que existeix amb relació a la contaminació produïda pels reactius utilitzats en el blanqueig de pastes per a paper, i per l'interès en la utilització de matèries primes anuals, com per exemple els residus agrícoles.

La present tesi forma part de les línies d'investigació en el blanqueig de pastes per a paper que es porten a terme en el laboratori de l'Especialitat Paperera i Gràfica del Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera de la Universitat Politècnica de Catalunya, essent la primera tesi que es realitza en temes de blanqueig amb ozó i d'utilització d'enzims.

Mitjançant els estudis realitzats s'arriba a obtenir una seqüència totalment lliure de clor (TCF) que inclou una etapa de blanqueig amb ozó (Z) i un tractament enzimàtic amb xilanasa (X), amb la qual s'aconsegueix obtenir una pasta blanquejada d'*Eucalyptus* amb propietats finals de les pastes, papers i efluents comparables amb les d'una seqüència ECF. Aquesta seqüència de blanqueig és també aplicable a una pasta de palla de blat, amb la qual s'obté bones propietats finals.

Així doncs, el present treball d'investigació tracta bàsicament tres qüestions:

La primera consisteix en l'increment de la selectivitat del blanqueig amb ozó per al qual es realitza un estudi de l'aplicació de diferents tractaments abans, durant i després d'aquest estadi. Els resultats obtinguts mostren que és convenient realitzar un postractament amb borohidru de sodi ja que és molt eficient degut al seu elevat potencial reductor de grups carbonil, la qual cosa es corrobora amb l'estudi realitzat sobre el nombre de talls en la cadena cel·lulòsica (CS). Pel que fa als diferents pretractaments i additius aplicats, aquests últims són més beneficiosos, i en concret els que es realitzen a pH àcid, indicant que el pH té un efecte important en la selectivitat de l'etapa Z, cosa que es confirma amb els estudis cinètics realitzats, i que a més està relacionat amb la major formació de radicals hidroxil a pH alcalí. La naturalesa de l'additiu utilitzat a pH àcid també influeix en la selectivitat de l'etapa Z. Dels diferents additius estudiats i aplicats a pH entre 2 i 3, l'àcid oxàlic és el més eficient ja que presenta un efecte "addicional" a la resta d'additius diferent al pH, influint positivament en la cinètica de la etapa Z ja que augmenta la cinètica de deslignificació i disminueix la de degradació de la cel·lulosa. A través dels estudis realitzats es dedueix que aquest efecte addicional de l'àcid oxàlic és degut a un conjunt de factors: captador de radicals hidroxil, estabilitzador de l'ozó, disminució de l'inflament de la cel·lulosa, catalitzador de les reaccions de l'ozó i/o radicals amb la lignina, aportador d'hidrogen i quelant de cations metàl·lics.

La dosi necessària d'àcid oxàic és molt petita i inclús inferior a la quantitat que es forma en el propi estadi. Per tant, en cas de tancament de circuits, es podria realitzar una recirculació dels efluent dins de l'estadi Z, aprofitant el propi àcid oxàic que es forma en aquesta etapa.

La segona part està basada en l'estudi del pretractament enzimàtic amb xilanasa aplicat en una seqüència TCF de pasta d'*Eucalyptus* amb la qual cosa s'aconsegueix un efecte "estimulador" del blanqueig, ja que s'incrementa la facilitat de blanquejar en els posteriors estadis de blanqueig, cosa que permet una reducció del consum de reactius. Aquest efecte es relaciona amb l'eliminació de xilans i de grups hexenurònics que es confirma amb els estudis de microscopia electrònica d'escombrat (SEM) i de determinació d'hidrats de carboni per HPLC. Amb els estudis cinètics realitzats s'obté que amb el tractament X s'elimina una part de lignina que no s'aconsegueix eliminar durant el blanqueig amb ozó.

El tercer tema es l'aplicació de la seqüència TCF obtinguda, en pasta de palla de blat, amb la modificació d'alguna de les condicions, obtenint resultats no tan favorables com amb l'*Eucalyptus*, però realment bons tractant-se d'una pasta de palla.

Les tècniques d'anàlisi utilitzades –determinació d'hidrats de carboni mitjançant HPLC, observació de la superfície de la fibra utilitzant la microscopia electrònica d'escombrat (SEM) i de transmissió (TEM), determinació de cations metàl·lics per espectroscopia d'absorció atòmica, diferents tècniques per a la determinació de la cristal·linitat i el grau d'oxidació de les fibres, estudis cinètics de l'etapa de blanqueig amb ozó i determinació de grups hexenurònics per espectroscopia UV- han permès una major comprensió dels mecanismes d'actuació que tenen lloc en la seqüència estudiada. Així doncs, estudiant l'efecte de l'àcid oxàic s'aconsegueix saber quins són els requisits que ha de complir un additiu per a ser el més eficient possible en el blanqueig amb ozó.

Finalment s'ha d'indicar que part d'aquests estudis s'han realitzat en el Centre Technique du Papier (CTP) de Grenoble (França) i en el Royal Institute of Technology (KTH) d'Estocolm (Suècia).

Abstract

This project stems from the well-known environmental concern with respect to the pollution produced by the chemicals used in the bleaching of paper pulps and also from the interest in the use of non-woody raw materials, e.g. agricultural wastes.

The present thesis is placed within the frame of the research line in pulp bleaching carried out in the laboratory Especialidad Papelera y Gráfica of Departamento de Ingeniería Textil y Papelera of the Universidad Politécnica de Cataluña. This thesis is the first carried out in this laboratory on the topic of bleaching using ozone and enzymes.

A Totally Chlorine Free (TCF) bleaching sequence containing an ozone stage (Z) and an enzymatic treatment with xylanase (X) has been achieved. The *Eucalyptus* bleached pulp obtained has physical final properties and a production of effluents similar to an ECF (Elemental Chlorine Free) sequence. This TCF sequence matches conventional pulp in terms of quality. Moreover, this sequence is applicable to a wheat straw pulp with very promising results.

This research work deals basically with three issues:

The first one concerns the increase of the selectivity in ozone bleaching. To address this first issue, several treatments are applied before, during and after the ozone stage. The obtained results show that it is very pertinent to perform a posttreatment with sodium borohydride. This treatment has shown to be very efficient thanks to its high reducing potential of carbonyl groups which has been proved by the study on cellulose chain scissions. Concerning the different pretreatments and additives applied, the latter are more advantageous, namely when they are applied at low pH. This means that the pH has capital importance in the selectivity of the Z stage as it is corroborated by the kinetic studies carried out and which is related with a higher hydroxyl radical formation at alkaline pH. The kind of additive used at acid pH also influences the selectivity of the Z stage. Among the different additives studied and applied at pH between 2 and 3, the most efficient is the oxalic acid, which presents an "additional" effect with respect to the other additives and which is independent of the pH. Oxalic acid positively influences the ozone kinetics increasing delignification and decreasing cellulose degradation. By means of the performed studies it is shown that the additional effect of the oxalic acid is due to a set of factors: hydroxyl radical scavenger, ozone stabiliser, decrease of the cellulose swelling, catalyser of ozone and/or radical reaction with lignin, hydrogen donor and metallic ions quelator.

The charge of oxalic acid required in Z stage is lower even than the quantity generated during this stage. Therefore, a recirculation of the effluent could be made within the Z stage in the case of a zero effluent process, taking advantage of the oxalic acid produced in this stage.

The second part of this project is based in the study of the enzymatic pretreatment with xylanase applied to a TCF sequence of Eucalyptus pulp. With xylanase, a bleach boosting effect is created by increasing the bleachability for the following bleaching stages and by reducing chemical consumption. This boosting effect is associated to the removal of xylans and hexenuronic groups which is confirmed by scanning electron microscopy (SEM) analysis and carbohydrates determination by HPLC. From the kinetic studies, it is drawn that the X treatment extracts a fraction of lignin which is not removable using ozone bleaching only.

The third topic of this research is the application of the TCF obtained to a wheat straw pulp. Some modifications of the application conditions have been introduced. The reached results are not so favourable as in the case of Eucalyptus pulp, however, they are very satisfactory for a wheat straw pulp.

The analytical methods used (carbohydrates determination by HPLC, fibre surface observation by SEM or TEM -transmission electron microscopy-, metallic ions determination by atomic absorption spectroscopy, several methods to determine crystallinity and oxidation degree of fibers, kinetic studies of the ozone bleaching stage and determination of hexenuronic groups by UV spectroscopy) have allowed a better understanding of the reaction mechanisms which take place in the studied sequence. Moreover, the study of the oxalic acid effect allows deeper knowledge of the required specifics that an additive must present to be efficient in ozone bleaching.

Several parts of this work have been carried out at the Centre Technique du Papier (CTP) of Grenoble (France) and at the Royal Institute of Technology (KTH) of Stockholm (Sweden).