

ÍNDEX

Resum	R-1
Esquema general de la tesi	E-1
Esquemes parcials de la tesi	E-2
CAPÍTOL 1. Introducció i Objectius	
1.1 INTRODUCCIÓ	1-1
1.2 PASTA D'EUCALIPTUS.....	1-2
1.2.1 Constituents químics majoritaris.....	1-2
1.3 BLANQUEIG DE PASTES.....	1-8
1.4 ÀCIDS HEXENURÒNICS (HEXA)	1-9
1.5 APLICACIÓ DE XILANASES EN EL BLANQUEIG	1-12
1.6 APLICACIÓ DE LACASES EN EL BLANQUEIG	1-14
1.7 OBJECTIUS DE LA TESI I PLANTEJAMENT DE TREBALL	1-16
1.8 REFERÈNCIES	1-18
CAPÍTOL 2. Materials i Mètodes	
2.1 MATÈRIA PRIMA.....	2-1
2.2 ENZIMS I MEDIADORS.....	2-2
2.2.1 Xilanases	2-2
2.2.2 Lacasa i mediador.....	2-2
2.2.3 Altres enzims.....	2-3
2.3 ETAPES DE BLANQUEIG.....	2-3
2.3.1 Pretractament enzimàtic amb xilanasa (X)	2-3
2.3.2 Tractament amb diòxid de clor (D).....	2-4
2.3.3 Tractament amb peròxid d'hidrogen (P).....	2-6

Índex

2.3.4	Extracció alcalina amb oxigen i peròxid (Eop).....	2-8
2.3.5	Tractament amb el sistema lacasa mediador (L).....	2-9
2.3.6	Extracció alcalina (E).....	2-9
2.4	CARACTERITZACIÓ DE LA PASTA	2-9
2.4.1	Àcids Hexenurònics (HexA).....	2-9
2.5	CARACTERITZACIÓ DELS EFLUENTS.....	2-13
2.5.1	Cromatografia en capa fina.....	2-13
2.5.2	Espectre d'absorbància UV-Visible	2-14
2.6	CONDICIONS ANALÍTIQUES DE LA PIRÒLISI	2-14
2.7	CROMATOGRÀFIA DE GASOS (GC) I CROMATOGRÀFIA DE GASOS/ESPECTROMETRIA DE MASSES (GC/MS).....	2-15
2.8	REFÍ I PROPIETATS FÍSiques DELS PAPERS.....	2-16
2.9	ANÀLISI DE LES FIBRES PER MICROSCOPIA ELECTRÒNICA D'ESCOMBRAT (SEM).....	2-16
2.10	ENVELLIMENT DE LES PASTES	2-17
2.11	PLA D'EXPERIÈNCIES.....	2-17
2.12	TRACTAMENTS REALITZATS A L'INRA (MARSELLA).....	2-18
2.12.1	Determinació de les constants cinètiques.....	2-18
2.12.2	Activitat de la lacasa	2-21
2.12.3	Activitat de la tirosinasa	2-22
2.12.4	Concentració de proteïnes	2-22
2.12.5	Anàlisi electroforètic.....	2-22
2.12.6	Purificació de la tirosinasa per "diaflow".....	2-23
2.12.7	Ultrafiltració	2-23
2.12.8	Tractament al sulfat de protamina.....	2-23
2.12.9	Seqüències de blanqueig	2-23
2.13	REFERÈNCIES	2-25

CAPÍTOL 3. Efecte d'una nova xilanasa i de dues comercials en potenciar el blanqueig en seqüències XD i XP. Selectivitat de les etapes D i P

3.1	INTRODUCCIÓ	3-1
3.2	MATERIALS I MÈTODES	3-3
3.2.1	Matèria prima	3-3
3.2.2	Enzims	3-3
3.2.3	Blanqueig	3-3
3.2.4	Caracterització de les pastes	3-5
3.2.5	Caracterització dels efluent	3-6
3.2.6	Determinació de l'activitat enzimàtica	3-6
3.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ	3-7
3.3.1	Efecte de les xilanases en les propietats de les pastes	3-7
3.3.2	Efecte de l'extracte d' <i>E.coli</i>	3-11
3.3.3	Efecte de les xilanases en els efluent	3-12
3.3.4	Efectivitat de les etapes de blanqueig (D i P)	3-14
3.4	CONCLUSIONS	3-18
3.5	REFERÈNCIES	3-19

CAPÍTOL 4. Efecte d'una xilanasa comercial en el blanqueig ECF de pasta kraft d'eucaliptus en una seqüència XDEopD₁

4.1	INTRODUCCIÓ	4-1
4.2	MATERIALS I MÈTODES	4-3
4.2.1	Matèria prima i enzim	4-3
4.2.2	Blanqueig	4-3
4.2.3	Caracterització de les pastes	4-5
4.2.4	Caracterització dels efluent	4-5
4.2.5	Refí de les pastes i propietats dels papers	4-5
4.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ	4-6

Índex

4.3.1	Efecte de la dosi d'enzim en les propietats de les pastes a la seqüència XD.....	4-6
4.3.2	Efecte del pretractament enzimàtic amb la xilanasa X _C al llarg de la seqüència completa de blanqueig XDEopD ₁	4-8
4.3.3	Refí i propietats físiques dels papers.....	4-16
4.4	CONCLUSIONS.....	4-17
4.5	REFERÈNCIES.....	4-18

CAPÍTOL 5. Estudi comparatiu de noves xilanases de diferent família en el blanqueig de pasta kraft d'eucaliptus

5.1	INTRODUCCIÓ.....	5-1
5.2	MATERIALS I MÈTODES.....	5-3
5.2.1	Matèria prima.....	5-3
5.2.2	Enzims.....	5-3
5.2.3	Blanqueig.....	5-4
5.2.4	Caracterització de les pastes.....	5-5
5.2.5	Caracterització dels efluent	5-6
5.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	5-6
5.3.1	Efecte de les xilanases en l'índex kappa de les pastes.....	5-7
5.3.2	Efecte de les xilanases en la blancor de les pastes.....	5-9
5.3.3	Efecte de les xilanases en la viscositat de les pastes.....	5-11
5.3.4	Efecte de les xilanases en el contingut en àcids hexenurònics (HexA) de les pastes.....	5-11
5.3.5	Efecte de les xilanases en els efluent: cromatografia en capa fina ...	5-15
5.3.6	Espectre d'absorbància dels efluent de l'etapa X.....	5-20
5.4	CONCLUSIONS.....	5-23
5.5	REFERÈNCIES.....	5-24

CAPÍTOL 6. Avaluació de noves xilanases de les famílies 11 i 5 en una seqüència complerta ECF de blanqueig

6.1	INTRODUCCIÓ	6-1
6.2	MATERIALS I MÈTODES.....	6-2
6.2.1	Matèria prima.....	6-2
6.2.2	Enzims.....	6-3
6.2.3	Seqüència de blanqueig	6-3
6.2.4	Caracterització de les pastes.....	6-4
6.2.5	Caracterització dels efluent	6-5
6.2.6	Anàlisi de les fibres per microscopia electrònica d'escombrat (SEM).....	6-5
6.2.7	Refí de les pastes i propietats dels papers.....	6-6
6.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	6-6
6.3.1	Efecte de les xilanases en l'índex kappa de les pastes al llarg de la seqüència de blanqueig.....	6-8
6.3.2	Efecte de les xilanases en la blancor de les pastes al llarg de la seqüència de blanqueig	6-9
6.3.3	Efecte de les xilanases en la viscositat de les pastes al llarg de la seqüència de blanqueig.....	6-10
6.3.4	Efecte de les xilanases en el contingut en àcids hexenurònics (HexA) de les pastes al llarg de la seqüència de blanqueig.....	6-11
6.3.5	Efecte de les xilanases en la cromatografia en capa fina dels efluent	6-17
6.3.6	Efecte de les xilanases en l'espectre d'absorbància dels efluent	6-20
6.3.7	Efecte de les xilanases en la DQO i el Color dels efluent al llarg de la seqüència de blanqueig.....	6-22
6.3.8	Estudi del possible efecte sinèrgic entre les dues xilanases.....	6-25
6.3.9	Efecte de les xilanases en la morfologia de les fibres	6-27
6.3.10	Efecte de les xilanases en el refí i propietats físiques dels papers.....	6-29
6.4	CONCLUSIONS.....	6-30

Índex

6.5 REFERÈNCIES	6-31
-----------------------	------

CAPÍTOL 7. Optimització del sistema lacasa-mediador. Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa (L i XL)

7.1 INTRODUCCIÓ	7-1
7.2 MATERIALS I MÈTODES	7-3
7.2.1 Matèria prima	7-3
7.2.2 Pretractament enzimàtic amb xilanasa (X)	7-3
7.2.3 Tractament amb el sistema lacasa-mediador (L)	7-4
7.2.4 Propietats de les pastes	7-5
7.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	7-6
7.3.1 Efecte de les variables en l'Ik i la blancor	7-9
7.3.2 Models	7-12
7.3.3 Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa (X). Comparació de les seqüències L i XL	7-26
7.4 CONCLUSIONS	7-32
7.5 REFERÈNCIES	7-33

CAPÍTOL 8. Optimització del sistema lacasa-mediador. Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa (LE i XLE)

8.1 INTRODUCCIÓ	8-1
8.2 MATERIALS I MÈTODES	8-2
8.2.1 Matèria prima	8-2
8.2.2 Pretractament amb xilanasa (X)	8-3
8.2.3 Tractament amb el sistema lacasa-mediador (L)	8-3
8.2.4 Etapa d'extracció alcalina (E)	8-4
8.2.5 Propietats de les pastes	8-5
8.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ	8-5
8.3.1 Efecte de les variables en l'Ik i la blancor	8-8
8.3.2 Models	8-12

8.3.3	Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa (X). Comparació de les seqüències LE i XLE	8-26
8.4	CONCLUSIONS.....	8-33
8.5	REFERÈNCIES	8-34

CAPÍTOL 9. Efecte de l'etapa d'extracció alcalina posterior al tractament amb el sistema lacasa-mediador

9.1	INTRODUCCIÓ	9-1
9.2	MATERIALS I MÈTODES.....	9-2
9.2.1	Matèria prima.....	9-2
9.2.2	Pretractament amb xilanasa (X).....	9-2
9.2.3	Tractament amb el sistema lacasa-mediador (L).....	9-3
9.2.4	Etapa d'extracció alcalina (E)	9-4
9.2.5	Propietats de les pastes	9-4
9.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	9-5
9.3.1	Disminució de l'índex kappa per etapes	9-6
9.3.2	Augment en la blancor per etapes.....	9-7
9.3.3	Models d'índex kappa i blancor després de cada etapa.....	9-9
9.3.4	Elecció de les millors condicions.....	9-16
9.4	CONCLUSIONS.....	9-17
9.5	REFERÈNCIES	9-18

CAPÍTOL 10. Efecte del sistema lacasa-mediador en les diferents propietats de les pastes. Efecte del pretractament amb xilanasa

10.1	INTRODUCCIÓ	10-1
10.2	MATERIALS I MÈTODES	10-2
10.2.1	Matèria prima.....	10-2
10.2.2	Seqüències	10-3
10.2.3	Pretractament enzimàtic amb xilanasa.....	10-3
10.2.4	Tractament amb el sistema lacasa-mediador (L).....	10-3

Índex

10.2.5	Etapa d'extracció alcalina (E).....	10-3
10.2.6	Propietats de les pastes	10-4
10.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	10-4
10.3.1	Evolució de l'índex kappa i la blancor al llarg de les seqüències LE i XLE.....	10-5
10.3.2	Evolució dels àcids hexenurònics (HexA) al llarg de les seqüències LE i XLE.....	10-6
10.3.3	Evolució de l'índex kappa degut a la lignina ($I_{k_{lig}}$) al llarg de les seqüències LE i XLE	10-9
10.3.4	Influència de la lignina i dels HexA en l'índex kappa.....	10-12
10.3.5	Evolució de la viscositat al llarg de les seqüències LE i XLE.....	10-14
10.3.6	Relació entre les diferents propietats de les pastes	10-15
10.4	CONCLUSIONS	10-16
10.5	REFERÈNCIES	10-17

CAPÍTOL 11. Avaluació de l'NHA pel sistema lacasa-mediador

11.1	INTRODUCCIÓ	11-1
11.2	MATERIALS I MÈTODES	11-3
11.2.1	Matèria prima.....	11-3
11.2.2	Enzims i mediadors.....	11-3
11.2.3	Paràmetres cinètics dels mediadors amb la lacasa	11-4
11.2.4	Estabilitat de l'enzim durant l'oxidació dels mediadors i efecte protector de la pasta d'eucaliptus.....	11-5
11.2.5	Tractament enzimàtic de la pasta d'eucaliptus.....	11-6
11.2.6	Voltametria cíclica.....	11-9
11.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	11-9
11.3.1	Paràmetres cinètics dels mediadors amb la lacasa	11-10
11.3.2	Estabilitat de l'enzim durant l'oxidació dels mediadors i efecte protector de la pasta d'eucaliptus.....	11-13
11.3.3	Tractament enzimàtic de la pasta d'eucaliptus.....	11-16

11.3.4	Estudi de la reversibilitat i potencial redox dels mediadors.....	11-20
11.3.5	Tractament sota les millors condicions.....	11-24
11.4	CONCLUSIONS	11-25
11.5	REFERÈNCIES	11-25

CAPÍTOL 12. Recerca de mediadors naturals produïts durant el creixement *P. cinnabarinus* sobre la fusta. Aplicació a la pasta d'eucaliptus

12.1	INTRODUCCIÓ	12-1
12.2	MATERIALS I MÈTODES	12-3
12.2.1	Incubació del fong amb la fusta	12-3
12.2.2	Aplicació a la pasta d'eucaliptus	12-4
12.2.3	Recerca dels mediadors potencials	12-6
12.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ	12-7
12.3.1	Incubació del fong amb la fusta	12-7
12.3.2	Aplicació a la pasta d'eucaliptus	12-7
12.3.3	Recerca dels mediadors potencials	12-9
12.4	CONCLUSIONS	12-9
12.5	REFERÈNCIES	12-9

CAPÍTOL 13. Producció d'una nova tirosinasa en *A.niger* i avaluació del potencial d'aplicació en el blanqueig de pastes per a paper

13.1	INTRODUCCIÓ	13-1
13.2	MATERIALS I MÈTODES	13-3
13.2.1	Producció de tirosinasa	13-3
13.2.2	Potencial redox i RPE	13-6
13.2.3	Tractament amb tirosinasa sobre la pasta d'eucaliptus	13-6
13.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ	13-10
13.3.1	Producció de tirosinasa en fermentador	13-10
13.3.2	Potencial redox i RPE	13-13

Índex

13.3.3	Tractament amb tirosinasa sobre la pasta d'eucaliptus	13-14
13.4	CONCLUSIONS	13-20
13.5	REFERÈNCIES	13-21

CAPÍTOL 14. Àcids Hexenurònics

14.1	INTRODUCCIÓ	14-1
14.1.1	Història.....	14-2
14.1.2	Efectes negatius dels HexA en el blanqueig.....	14-3
14.2	DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT EN HEXA.....	14-4
14.2.1	Espectre d'absorbància després de la hidròlisi àcida de les pastes.....	14-5
14.2.2	Espectre d'absorbància dels efluent del tractament amb xilanasa.....	14-5
14.3	CONTRIBUCIÓ DELS HEXA A L'ÍNDEX KAPPA DE LES PASTES	14-6
14.4	INFLUÈNCIA DELS HEXA EN LA BLANCOR DE LES PASTES	14-9
14.5	INFLUÈNCIA DELS HEXA EN LA REVERSIÓ DEL GRAU DE BLANC.....	14-11
14.6	EVOLUCIÓ DELS HEXA EN ELS PROCESSOS DE BLANQUEIG	14-13
14.6.1	Diòxid de clor i extracció alcalina amb oxigen i peròxid	14-13
14.7	ELIMINACIÓ D'HEXA A TRAVÉS DE TRACTAMENTS ENZIMÀTICS.....	14-14
14.7.1	Influència d'un pretractament enzimàtic amb xilanasa (X) en el contingut en HexA de les pastes.....	14-15
14.7.2	Influència del tractament amb el sistema lacasa-mediador (L) en els HexA.....	14-16
14.7.3	Efecte del pretractament enzimàtic amb xilanasa en potenciar l'eliminació d'HexA en seqüències ECF i TCF	14-17
14.8	CONCLUSIONS	14-18
14.9	REFERÈNCIES	14-19

CAPÍTOL 15. Discussió general

15.1	INTRODUCCIÓ	15-1
15.1.1	Pasta d'eucaliptus.....	15-2
15.1.2	Blanqueig de pastes.....	15-3

15.2	APLICACIÓ DE XILANASES EN EL BLANQUEIG DE PASTA D'EUCALIPTUS	15-4
15.2.1	Seqüència de blanqueig per al primer escrutini de xilanases	15-5
15.2.2	Avaluació de xilanases comercials	15-5
15.2.3	Avaluació de noves xilanases	15-6
15.2.4	Són comparables les xilanases noves amb les comercials?	15-9
15.2.5	Com afecta la dosi d'enzim aplicada?	15-12
15.2.6	Existeix un efecte sinèrgic entre xilanases?	15-14
15.2.7	Afecten les xilanases a la lignina de la pasta?	15-15
15.2.8	Afecten les xilanases a la viscositat de les pastes?	15-15
15.2.9	Quin efecte té el pretractament enzimàtic amb xilanasa sobre els efluents?	15-16
15.2.10	Efectes en la morfologia de les fibres per SEM	15-17
15.2.11	És possible un estalvi de reactius amb un pretractament X?	15-18
15.2.12	Propietats finals dels papers	15-19
15.2.13	Depèn l'efectivitat en el blanqueig de la família de glicosil hidrolases a la qual pertanyen les xilanases?	15-19
15.3	APLICACIÓ DEL SISTEMA LACASA-MEDIADOR	15-19
15.3.1	És possible millorar les condicions d'aplicació del sistema lacasa-mediador?	15-20
15.3.2	Afecta el tractament amb el sistema lacasa-mediador als àcids hexenurònics de les pastes?	15-25
15.3.3	Com afecta el tractament L a la lignina i a la viscositat?	15-28
15.3.4	Com potencia la xilanasa l'efecte del sistema lacasa-mediador?	15-29
15.3.5	Quin efecte produeix el sistema lacasa-mediador sobre els esterols?	15-30
15.3.6	És el tractament L comparable a D?	15-36
15.4	ÉS POSSIBLE UTILITZAR LA TIROSINASA PER A BLANQUEJAR LA PASTA KRAFT D'EUCALIPTUS?	15-39
15.5	ÀCIDS HEXENURÒNICS	15-39
15.6	FUTUR DELS TRACTAMENTS ENZIMÀTICS REALITZATS	15-41

Índex

15.6.1	Aplicació de xilanases.....	15-41
15.6.2	Aplicació del sistema lacasa-mediador	15-41
15.7	REFERÈNCIES	15-42

CAPÍTOL 16. Conclusions generals

16.1	APLICACIÓ DE XILANASES (X).....	16-1
16.1.1	Avaluació de diferents xilanases.....	16-2
16.1.2	Efecte de les xilanases sobre els efluent.....	16-3
16.2	APLICACIÓ DEL SISTEMA LACASA-MEDIADOR (L).....	16-3
16.3	ÀCIDS HEXENURÒNICS (HEXA)	16-7
16.4	CONCLUSIONS FINALS	16-8

Bibliografia General	B-1
-----------------------------	-----

Normativa	Nt-1
------------------	------