

Decoloració de Paper Reciclat mitjançant Processos Biotecnològics

Cristina Valls Vidal

Grup CELBIOTECH, ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria (UPC)

Oriol Cusola Aumedes

Grup CELBIOTECH, ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria (UPC)

M. Blanca Roncero Vivero

Grup CELBIOTECH, ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria (UPC)

Resum

En aquest treball es proposa una nova seqüència biotecnològica per decolorar papers de color (vermell i negre). Per a aquest propòsit, s'utilitzen enzims del tipus lacasa en combinació amb mediadors naturals. Les propietats òptiques mesurades (índex d'eliminació de color, espectres de reflectància i d'absorbància) demostren que els dos colorants, vermell i negre, s'eliminen per tots els tipus de tractaments biotecnològics. La combinació més eficient va ser amb la lacasa i el mediador natural siringat de metil (L_{MeS}), seguida del mediador acetosiringona (L_{AS}) i finalment del siringaldehid (L_{SA}). Curiosament, la taxa de decoloració produïda pel tractament biotecnològic L_{MeS} en paper vermell va ser superior a la produïda per l'ozó (Z). Finalment, el colorant vermell es va aconseguir decolorar completament en una seqüència que combinava tractaments químics oxidatius i reductors (L_{PFZ}). A més, es va demostrar que el mediador sintètic i tòxic, àcid violúric, pot ser reemplaçat pel mediador natural MeS, obtenint una seqüència més amigable amb el medi ambient. Els paràmetres òptics utilitzats en aquest treball van ser útils per comprendre el mecanisme d'eliminació del color produït pels diferents tractaments biotecnològics i químics.

1. Introducció

El paper s'utilitza àmpliament a la nostra societat i l'ús de paper reciclat té un gran interès per reduir el consum de fibres verges a la indústria de pasta i paper (Lopez et al., 2003). Els papers colorejats sovint són un recurs de paper reciclat infrautilitzat ja que una gran dificultat per reciclar aquests papers és l'eliminació dels colorants presents. Els colorants són contaminants típics dels papers reciclats; aquests compostos s'afegeixen als papers per tal de produir les propietats òptiques desitjades. Els colorants sintètics més utilitzats són els colorants azoics (contenen el grup $N=N$ en la seva estructura) que s'ha descrit que produeixen toxicitat (Pereira et al., 2009). En el procés tradicional de reciclatge, s'utilitzen grans quantitats de productes químics per eliminar aquests colorants. Per tant, el procés és car i perjudicial per al medi ambient.

L'ús de productes biotecnològics (enzims) podria reduir el consum de productes químics, reduint tant el preu com l'impacte ambiental. De fet, els enzims s'han aplicat en diversos punts de la fabricació de paper per tal d'obtenir processos de producció més sostenibles (Valls et al., 2012; Valls et al., 2019). Els enzims poden actuar directament sobre la fibra o sobre la tinta.

L'objectiu principal d'aquest treball va ser avaluar l'efecte de la decoloració produïda per un tractament biotecnològic amb lacasa combinada amb mediadors naturals en papers vermells i negres comercials. L'efecte de l'enzim en decolorar es va comparar amb l'òzó. També es van introduir etapes químiques com el peròxid d'hidrogen, o el FAS per trobar la seqüència més adequada per decolorar completament els papers. El millor mediador natural es va comparar amb un mediador sintètic per tal d'obtenir una seqüència de decoloració sostenible amb el medi ambient. Les propietats òptiques dels papers (índex d'eliminació de color, espectres de reflectància i d'absorbància) van ser de gran utilitat per tal d'entendre

el comportament de cada agent químic o biotecnològic de decoloració.

2. Materials i mètodes

2.1. Matèria Prima

S'han utilitzat respectivament papers de colors vermell i negre de Motif® i Liderpapel. També es va utilitzar com a referència una pasta blanquejada d' *Eucahytus globulus* ECF (lliure de clor elemental) proporcionada per ENCE S.A. (Espanya). Aquests papers i la pasta es van desintegrar a 30000 revolucions.

2.2. Tractaments enzimàtics

Una laccasa de baix potencial redox procedent de l'ascomocet *Myceliophthora thermophila* (MtL, NOVOZYMES®, Bagsvaerd, Dinamarca) es va aplicar en combinació amb tres mediadors naturals: siringaldehid (SA), acetosiringona (AS)

(Sigma Aldrich Quimica S.A., Madrid, Espanya) i siringat de metil (MeS) (NOVOZYMES®). També es va aplicar una lacasa d'alt potencial redox procedent del basidiomicet *Trametes villosa* (TvL, NOVOZYMES®, Bagsvaerd, Dinamarca), la qual es va aplicar amb un mediador sintètic, l'àcid violúric (VA, Sigma Aldrich Quimica S.A., Madrid, Espanya) i amb el mediador natural MeS. També es va realitzar un tractament de control amb lacasa i sense mediador (KL).

Els tractaments es van realitzar en el reactor de Easydye de Datacolor al 5 % de consistència, amb 20 U/ gram de pasta seca d'enzim i a l'1.5 % sobre pasta seca de mediador, durant 4 h a 50 C, amb tampó fosfat sòdic 50 mM (a pH 7 per MtL) o amb tampó tartrat de sodi 50mM (a pH4, per TvL).

2.3. Tractaments químics

Es van realitzar tres etapes de decoloració químiques, dues oxidatives: etapa amb peròxid d'hidrogen (P) i etapa amb ozó (Z) i una de reductora: etapa amb FAS (F). L'etapa P es va realitzar al reactor Easydye de Datacolor a l'1.5 % de NaOH, 3 % d' H₂O₂, 1 % de DTPA i 0,2 % de MgSO₄ a 90°C, al 5 % de consistència durant 120 min. El tractament amb ozó es va realitzar a un pH de 2,5, a baixa consistència (0.5 %), i a una dosi d'ozó del 0.8 %. El tractament F (tractament amb formamidine sulfinic àcid) es va realitzar en bosses de polietilè a 60°C amb un 1% de FAS, 0.5 % de NaOH, al 5 % de consistència durant 120 min. Després de tots els tractaments la pasta es va rentar extensivament.

2.4. Propietats òptiques

Després de cada tractament es van realitzar fulls de gramatge 75 ± 2 g/m² a l'aparell Rapid-Köhnten, seguint la norma ISO 5331. Les propietats òptiques dels fulls de paper obtinguts van ser analitzades mitjançant l'aparell Technidyne Color Touch amb il·luminació estàndard D65. Es van obtenir dos fulls de paper per mostra i es van fer sis mesures a cada full de paper. Es van obtenir espectres de dispersió i absorció del paper (k/s) segons la teoria de Kubelka-Munk (ISO 9416), així com el factor de reflexió intrínseca (R_{∞}). L'eliminació del color es va avaluar mitjançant l'índex d'eliminació de colorants (DRI) (Valls et al., 2019).

3. Resultats

3.1. Avaluació de l'eficiència dels tres sistemes lacasa-mediador en decolorar

Primerament es va avaluar l'efecte dels diferents mediadors naturals. Es va aplicar la lacasa sola (tractament control) i la lacasa combinada amb cadascun dels mediadors naturals en papers de color

vermell i en papers de color negre. Seguidament es va aplicar una etapa química amb peròxid d'hidrogen. Després de cada tractament es van fer fulls de cada mostra. Els fulls obtinguts es mostren a la Figura 1.

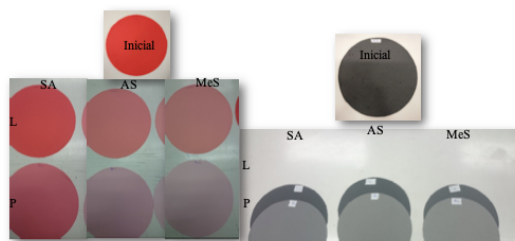


Figura 1. Imatge dels papers obtinguts després de ser decolorats pel tractament enzimàtic (L) i l'etapa P

A la Figura 1, s'aprecia clarament com el tractament amb lacasa i mediador (L) disminueix la intensitat de color, efecte que es veu més potentiat després de l'etapa amb peròxid d'hidrogen (P). També es pot observar que amb el mediador natural MeS és on s'ha eliminat més color. Aquest fet queda demostrat en les gràfiques de reflectància que es mostren a les figures 2 i 3. La reflectància és la llum reflectida, és a dir, que no és absorbida pel full de paper. Com s'observa a la Figura 2, la reflectància d'un paper totalment blanc fet de pasta d'eucaliptus és proper a 1 en tot l'espectre (ja que aquest paper no presenta colorants que absorbeixin la llum). D'altra banda, el paper vermell absorbeix considerablement a les longituds d'ona entre 400 i 600 nm, característiques del color vermell. S'observa com els tractaments enzimàtics $L_{SA}P$ i $L_{MeS}P$ han augmentat considerablement la reflectància, és a dir, han eliminat color. El tractament $L_{MeS}P$ és el més eficient, tot i no arribar encara als valors de reflectància de l'eucaliptus.

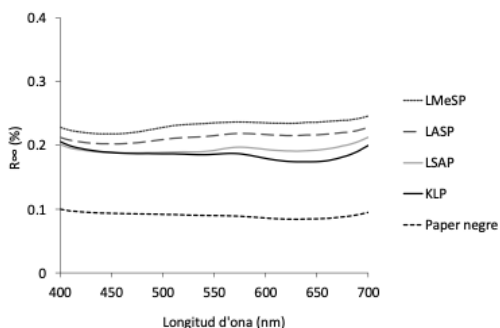


Figura 3. Corbes de reflectància del paper negre

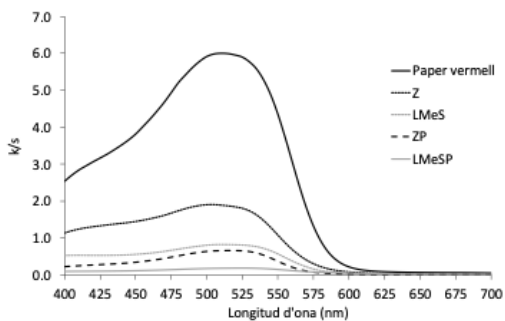


Figura 4. Corbes de d'absorció (k/s) del paper vermell. Es compara el tractament amb químic amb ozó (seqüència ZP) i el tractament biotecnològic (seqüència L_{MeS}P)

En el cas del paper negre (Figura 3), s'aprecia que aquest absorbeix llum a totes les longituds d'ona de manera similar. Tot i que en menor grau que en el paper vermell, els tractaments enzimàtics també han eliminat el colorant negre, ja que han provocat un augment en la reflectància en totes les longituds d'ona. Igual que en el color vermell, el tractament on hi ha el MeS com a mediador és el que

produeix major decoloració. De tota manera, encara està lluny d'arribar al nivell de reflectància del paper d'eucaliptus de referència.

3.2. Decoloració biotecnològica enfront decoloració química (ozó)

Una vegada demostrat que el tractament biotecnològic amb lacasa+mediador és eficient en eliminar el color dels fulls de paper, el següent pas va ser comparar el seu efecte amb un potent agent oxidant, com és l'ozó. El tractament amb ozó està demostrat que és eficient en eliminar colorants. Tal com s'aprecia a la Figura 4, l'ozó (Z) disminueix l'absorbància en el rang del vermell, demostrant que també és capaç d'eliminar el colorant vermell present en els papers. Tot i així, l'efecte és considerablement major en el tractament enzimàtic (L_{MeS}P). Així doncs, es demostra la major eficiència del tractament biotecnològic proposat front el tractament químic amb ozó.

3.3. Seqüència biotecnològica de decoloració

Finalment, es va aplicar una seqüència completa de decoloració sobre el paper vermell fent servir una altra lacasa, d'alt potencial redox i procedent del fong *Trametes villosa* (TvL). Aquesta lacasa s'aplica amb el mediador natural MeS, que és el que prèviament ha donat millors resultats i també amb un mediador sintètic, l'àcid violúric (VA). El VA és un mediador que està demostrat que és molt eficient en eliminar lignina, més que els mediadors naturals (Valls et al., 2014) . El problema d'aquest mediador és que és tòxic, a diferència del mediador natural. La seqüència biotecnològica de decoloració realitzada inclou el tractament enzimàtic (L), una etapa P, una etapa amb un agent reductor (F) i una etapa amb ozó (Z). Els fulls obtinguts després de cada tractament es mostren a la Figura 5. Visualment es pot apreciar clarament l'eficiència de la seqüència

realitzada en decolorar completament el color vermell. No s'aprecien diferències entre els dos tipus de mediadors utilitzats.

A la Taula 1 es mostra l'índex d'eliminació de color o el dye removal index (DRI) de cada tractament on es confirma que al final de la seqüència s'ha eliminat pràcticament tot el color vermell (97 % d'eliminació de color) i que no hi ha diferències entre els dos tipus de mediadors.

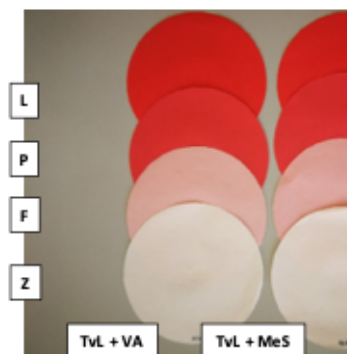


Figura 5. Imatge dels papers vermells obtinguts després de ser decolorats durant la seqüència LPFZ, amb el mediador sintètic

	VA	MeS
L	10.5	7.8
P	25.8	26.4
F	86.4	83.7
Z	97.4	97.1

Taula 1. Eliminació de color (%) de cada etapa de decoloració realitzada, amb el mediador sintètic VA o natural (MeS)

4. Conclusions

En aquest treball s'ha demostrat primerament que els colorants vermell i negre poden ser eficientment eliminats dels papers colorejats mitjançant tractaments enzimàtics. Aquests tractaments biotecnològics han demostrat ser més eficients que tractaments químics com l'ozó.

Es proposa una seqüència completa de decoloració que combina el tractament biotecnològic amb tractaments químics oxidatius i

reductors. Amb aquesta seqüència es pot eliminar completament el colorant vermell dels papers.

Finalment, la seqüència proposada és amigable amb el medi ambient, ja que utilitza un enzim en combinació amb un mediador natural que no és tòxic i és mediambientalment sostenible.

Referències

- LOPEZ D.; COLOM, J. F.; VIDAL, T.; PASTOR, J.; & TORRES, A. L. (2003). Flotation deinking of xerographic-printed paper: a study of the effect of the dispersant, collector and cellulases on handsheet visual appearance. *Appita Journal*, 56, 449-454.
- PEREIRA, L.; COELHO, A.V.; VIEGAS, C.A.; CORREIA DOS SANTOS, M.M.; ROBALO, M. P.; & MARTINS, L.O. (2009). Enzymatic biotransformation of the azo dye Sudan Orange G with bacterial CotA-laccase. *Journal of Biotechnology*, 139, 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.09.001>
- VALLS, C.; CUSOLA, O.; TORRES, A.L.; VIDAL, T.; & RONCERO, M. B. (2019). A straight forward bioprocess for a cleaner paper decolorization. *Journal of cleaner Production*, 236, 117702. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117702>
- VALLS, C.; QUINTANA, E.; & RONCERO, M. B. (2012). Assessing the environmental impact of biobleaching: effects of the operational conditions. *Bioresource Technology*, 104, 557-564. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.044>
- VALLS, C.; VIDAL, T.; & RONCERO, M. B. (2014). Enzymatic strategies to improve removal of hexenuronic acids and lignin from cellulosic fibers. *Holzforschung*, 68, 229-237. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0033>

Agraïments

Ministeri d'Economia i Competitivitat. Projectes: FILMBIOCEL CTQ2016-77936-R (FEDER) i MICROBIOCEL CTQ2017-84966-C2-1-R. Generalitat de Catalunya: grup de recerca consolidat amb l'Universitat de Barcelona (AGAUR 2017 SGR 30). Cristina Valls i Oriol Cusola són professors Serra Húnter (Generalitat de Catalunya).