

EFEITOS DO REFINO ULTRASSÔNICO ENZIMÁTICO SOBRE APARAS OCC

Juliana Cristina da Silva; Rubens C. de Oliveira
Universidade Federal de Viçosa
Laboratório de Celulose e Papel
36570-000 Viçosa, MG-Brasil
Fone: 55 31 3899-2717 Fax: 3899-2490
e-mail: juliana.cristina@ufv.br

RESUMO

A reciclagem de materiais tem sido um dos focos de desejo da indústria papeleira. Porém, a reciclabilidade das fibras é afetada por várias operações do processo que causam transformações na estrutura da fibra. Assim, o refino da polpa desenvolve o potencial de formação da folha de papel através da promoção do fibrilamento externo, quebra de ligações internas e corte das fibras. Algumas consequências secundárias do refino convencional da polpa, como colapsamento e geração de finos, são indesejáveis para alguns tipos de papéis. O refino ultrassônico surge nesse cenário como alternativa de substituição ao refino mecânico convencional, pois além de proporcionar os efeitos positivos do refino tradicional, atua de forma menos agressiva às fibras. A substituição do refino mecânico convencional pelo refino ultrassônico é uma forma de preservar as fibras pensando justamente na reciclabilidade futura das fibras. O emprego de enzimas pode facilitar e complementar a operação de refino, promovendo alterações na estrutura física da polpa. Assim, o objetivo desse estudo foi analisar a atuação de diferentes grupos de enzimas juntamente com a operação de refino em moinho PFI e ultrassônico da polpa reciclada como agentes de recuperação de propriedades do papel; os efeitos dos tratamentos anterior e posteriormente ao refino. Analisou-se o filtrado/efluente sob o ponto de vista ambiental. Constatou-se que o uso de enzimas combinadas com ondas ultrassônicas apresentou-se com eficiência para recuperação de propriedades de papéis, visto que polpas submetidas à estas tecnologias apresentaram ganhos substanciais nas resistências mecânicas testadas.

Palavras chave: enzimas; reciclagem de papéis; propriedades do papel; refino; ultrassom

INTRODUÇÃO

A reciclagem de materiais tem sido um dos focos de desejo da indústria papeleira. A utilização de fibras secundárias, provenientes de aparas de papéis pós-consumo é justificada economicamente se o processo de produção de papéis utilizando este material como fonte de fibras for mais econômico que a produção de papéis a partir de fibras primárias.

O consumo de papéis vem aumentando significativamente ao longo dos anos. O Brasil atingiu, em 2008, um consumo aparente de papel em torno de 8.500.000 toneladas e um consumo de aparas aproximadamente de 3.700.000 toneladas, com uma taxa de recuperação de papéis para reciclagem de 43,5% (BRACELPA, 2010).

A reciclagem dos papéis é fundamental para o desenvolvimento dos países, visto que influencia na sociedade, econômica e meio ambiente. Os papéis do tipo embalagem se destacam por compor mais de 50% dos papéis produzidos no Brasil (BRACELPA, 2010).

Porém, a reciclabilidade das fibras é afetada por várias operações do processo que causam transformações na estrutura da fibra. As perdas da qualidade das fibras secundárias para a produção de papéis são decorrentes de transformações físicas e químicas na superfície da parede celular das mesmas, que interferem na capacidade de formação de ligações interfibras.

As alternativas empregadas pela indústria para minimizar a perda de propriedades da fibra secundária e recuperar características importantes são variadas e englobam ações como a operação do refino, adição de fibras primárias e aplicação de aditivos diversos. No refino convencional da polpa há o desenvolvimento do potencial de formação da folha de papel através das alterações estruturais decorrentes de sua ação, tais como o fibrilamento externo, quebra de ligações internas e corte das fibras, além da produção de finos. Porém, essa tecnologia é limitada, pois traz consequências indesejáveis para algumas categorias de papel.

O refino ultrassônico é uma alternativa que pode ser utilizada em operação conjunta ou em substituição ao refino mecânico convencional com a vantagem de não promover danos intensos à integridade estrutural da fibra. A idéia principal da refinação ultrassônica da polpa é pensar justamente no futuro, nos efeitos menos impactantes que esta tecnologia produz sobre as fibras, permitindo assim um aumento nos ciclos de uso das fibras na reciclagem. O tratamento da polpa com ultrassom acarreta ganhos substanciais nas propriedades dos papéis produzidos, mostrando-se mais produtivo e mais seletivo em suas ações que o refino mecânico convencional. A utilização de ondas ultrassônicas apresentou vantagens comparativamente ao refino convencional como maior hidratação e boa fibrilação interna sem acarretar cortes de fibras; maior inchamento sem subsequente perda de drenabilidade da polpa; alto bulk; maior resistência ao rasgo a baixos valores de freeness; melhores valores em carga de ruptura para uma mesma densidade aparente de papel (SILVA, 2002).

A partir de reações bioquímicas, o emprego de enzimas pode facilitar e complementar a operação de refino, promovendo alterações na estrutura física da polpa. O principal interesse no uso de enzimas durante o refino é a possibilidade de degradação seletiva dos resíduos de fibras (finos e fibrilas) e modificação da superfície fibrosa sem causar perdas na resistência da polpa (CARDOSO, 2009).

Até recentemente, o uso de enzimas na indústria de celulose e papel não era considerada técnica e economicamente viável, apesar de pesquisas já serem feitas desde a década de 80. No entanto, pesquisas feitas por instituições científicas e por produtores de enzimas têm conduzido ao desenvolvimento de novas enzimas que oferecem benefícios significativos para a indústria de celulose e papel.

Enzimas são substâncias de natureza protéica com atividade catalítica específica, e ainda, apresentam elevada especificidade em relação aos reagentes cujas transformações químicas catalisam (HALPERN, 1997).

Alguns exemplos de aplicação podem ser concretizados em diferentes etapas do processamento na indústria de celulose e papel: utilização de pectinases no descascamento da madeira, biodeslignificação dos cavacos por fungos lignolíticos, bi branqueamento das polpas por xilanases, destingimento de papéis com celulases na reciclagem e tratamento de efluentes por enzimas lignolíticas ou por fungos produtores, quebra de cadeias carbônicas de gorduras, óleos, graxas, proteínas e carboidratos, promovendo assim a limpeza dos equipamentos e o aumento da sua vida útil pela lipases.

Na indústria papeleira, o uso de enzimas tem sido feito com o propósito de melhorar a drenabilidade da massa, reduzir consumo de energia no refino e desenvolver propriedades do papel através de alterações na estrutura das fibras. Na indústria de papéis reciclados, as enzimas apresentam ainda a função de remoção de tintas e aumentam a afinidade das fibras com a água o que gera modificações favoráveis das propriedades da pasta.

Atualmente, as enzimas mais estudadas para aplicação na indústria de celulose e papel são as celulases e as hemicelulases.

O desejável para utilização em indústria de reciclados é uma mistura enzimática, onde a composição atenda as mais diversas necessidades decorrentes especialmente devido aos compostos utilizados durante o preparo da massa e contaminantes oriundos da utilização anterior à reciclagem, por exemplo, a amilase, lipase e protease.

Assim, o objetivo desse estudo foi analisar a atuação de diferentes grupos de enzimas juntamente com a operação de refino mecânico e ultrassônico como agentes de recuperação de propriedades do papel oriundos de fibras secundárias; os efeitos dos tratamentos anterior e posteriormente ao refino. Analisou-se o filtrado/efluente sob o ponto de vista ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo da polpa

Para realização deste estudo, foram recolhidas aparas pós-consumo de papelão (OCC- Baled Old Corrugated Cardboard). Inicialmente, as aparas foram hidratadas por 4 horas, sendo em seguida desagregadas em hidrapulper. A polpa foi centrifugada para retirada do excesso de água, despastilhada, armazenada em sacos plásticos e acondicionada sob refrigeração.

Tratamento enzimático

O tratamento enzimático foi realizado com diferentes tipos de enzimas comerciais, sendo feito o controle através da manutenção das condições operacionais sem a adição das enzimas. As condições do tratamento enzimático foram relacionadas na Tabela 1, segundo recomendação dos fabricantes.

Tabela N° 1. Condições dos tratamentos enzimáticos com as enzimas comerciais

Enzima	pH	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Dose (Kg/ton)	Consistência (%)
Celulase	7,5-7,8	45	2	0,50	4
Hemicelulase	7,5-7,8	45	2	0,10	4
Mistura 1	7,5-7,8	45	2	0,20	4
Mistura 2	6,5-7	50	1	0,25	3

Para avaliação dos efeitos decorrentes do tratamento enzimático antes e depois do refino, os tratamentos foram realizados de acordo com a Figura 1.

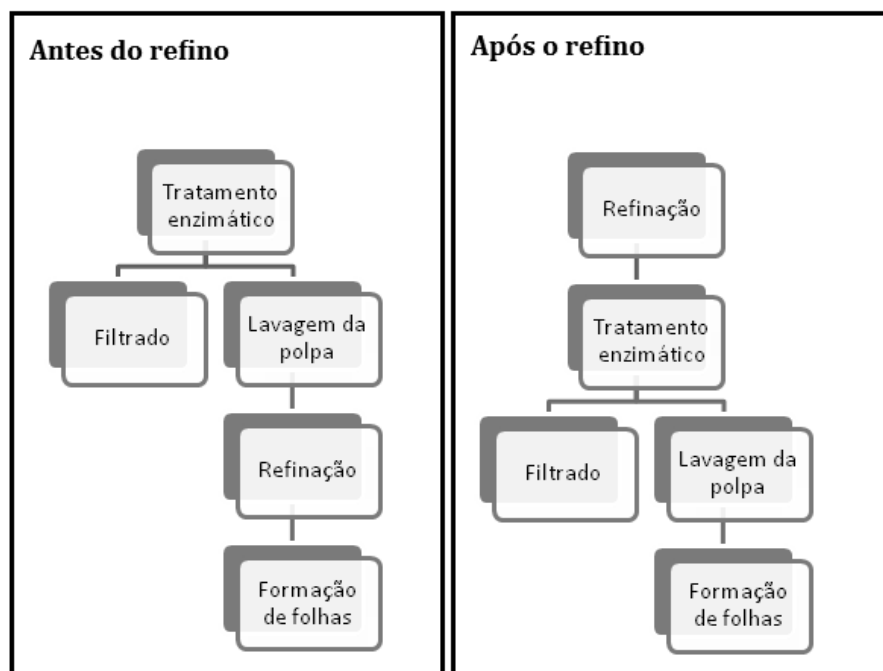


Figura 1. Esquema de ação

Refino da polpa

As intensidades de refino foram determinadas objetivando um °SR máximo de aproximadamente 50, assim, o refino em moinho PFI foi realizado à 0, 400, 800 e 1200 revoluções e o refino ultrassônico foi realizado à 0, 10, 20 e 30 minutos.

Testes físicos e mecânicos

Formaram-se folhas em formador laboratorial, folhas com 120g/m² para realização de testes de compressão e folhas com 60 ± 2 g/m², de acordo com a norma TAPPI 205 om-81, para realização dos demais testes.

Para a determinação do grau Schopper Riegler (°SR), de acordo com a norma TAPPI T 248 cm-85, coletou-se uma alíquota de 1.000 mL e deixou-se atingir a temperatura de 20°C.

As análises experimentais foram realizadas conforme procedimentos e metodologias padronizadas de acordo com normas técnicas da "Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)" mostrados na Tabela 3.

TABELA 2: Procedimentos analíticos para análise das polpas.

Teste	Norma
°SR	TAPPI T 248 cm-85
Resistência à compressão – Ring Crush Test (RCT)	TAPPI 822 om-93
Resistência à compressão – Corrugator Medium Test (CMT)	TAPPI 809 om-93
Resistência à tração	ISO 1924/2:94
Viscosidade	TAPPI T230 om-94

Para a realização das análises de caracterização física e química do filtrado/efluente seguiu-se normas internas do Laboratório de Celulose e Papel/UFV, que estão de acordo com Standard Methods for the Examination of Waste e Wastewater.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ação isolada dos tratamentos enzimáticos permitiu um aumento na resistência à drenagem da polpa, conforme pode ser visto na Figura 2. Somente com a adição as enzimas hemicelulase e Mistura 1, por exemplo, houve um aumento de 78, 26% no °SR quando comparados à polpa não tratada enzimaticamente.

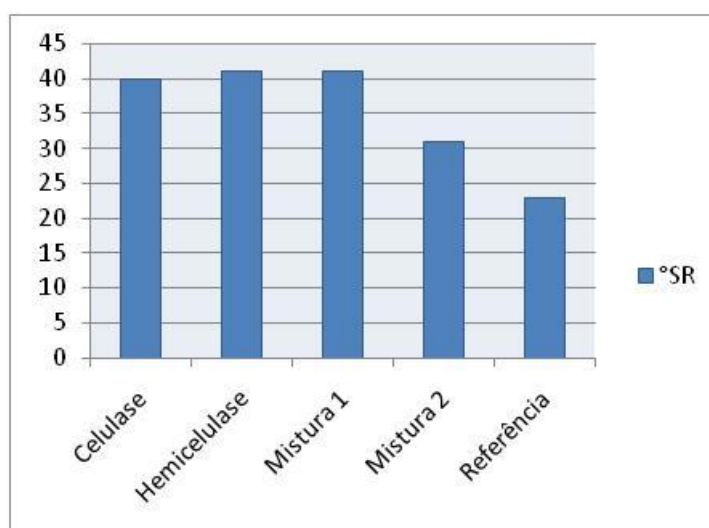


Figura 2. Resistência à drenagem da polpa sem efeito de refino

A ação conjunta do tratamento enzimático com o refino ultrassônico e em moinho PFI, tanto anterior quanto posterior, permitiu uma melhoria no comportamento da polpa no que se refere ao processo de refinação, em termos de índice de resistência à drenagem. A Figura 3 demonstrou que o tratamento posterior ao refino respondeu mais intensamente ao aumento desta ação.

Para a manutenção e desenvolvimento das propriedades, é necessário um consumo de energia superior quando a polpa é refinada com ultrassom quando se comparado à polpa refinada em moinho PFI. Desta forma, sob o ponto de vista de consumo de energia é mais vantajoso o refino quando realizado da forma convencional.

Para o mesmo nível de refinação, a adição de enzimas à polpa resultou em incrementos nas propriedades analisadas. Observa-se que o tratamento com a celulase apresentou, em geral (Figuras 4, 5 e 6), nos maiores ganhos em resistências da polpa provavelmente devido ao fato desta enzima atuar mais na parede celular, dando origem a uma maior superfície exposta susceptível de estabelecer ligações com as moléculas de água e assim contribuir para uma maior hidratação, consequentemente maior flexibilidade e melhor consolidação da rede fibrosa.

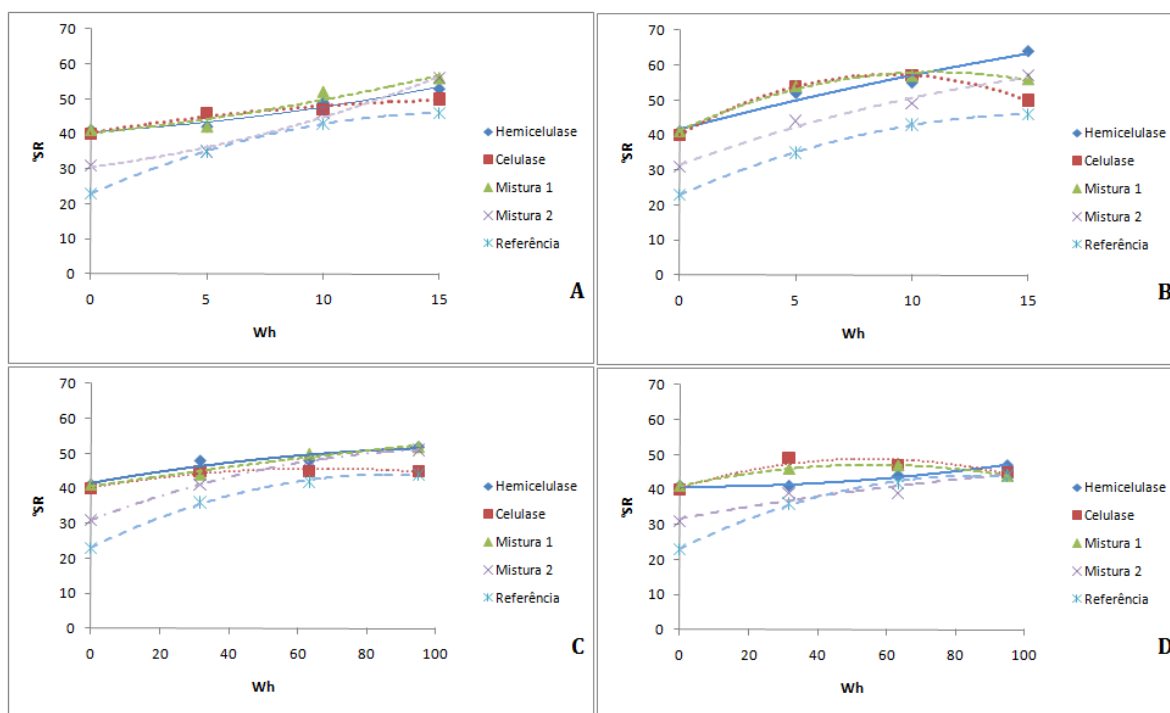


Figura 3. Resistência à drenagem da polpa. A) Tratamento enzimático anteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. C) Tratamento enzimático anteriormente ao refino ultrassônico. D) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

Observou-se que as polpas refinadas com ultrassom apresentaram maiores ganhos com relação à referência em resistência à compressão - Corrugator Medium Test – Figura 4.

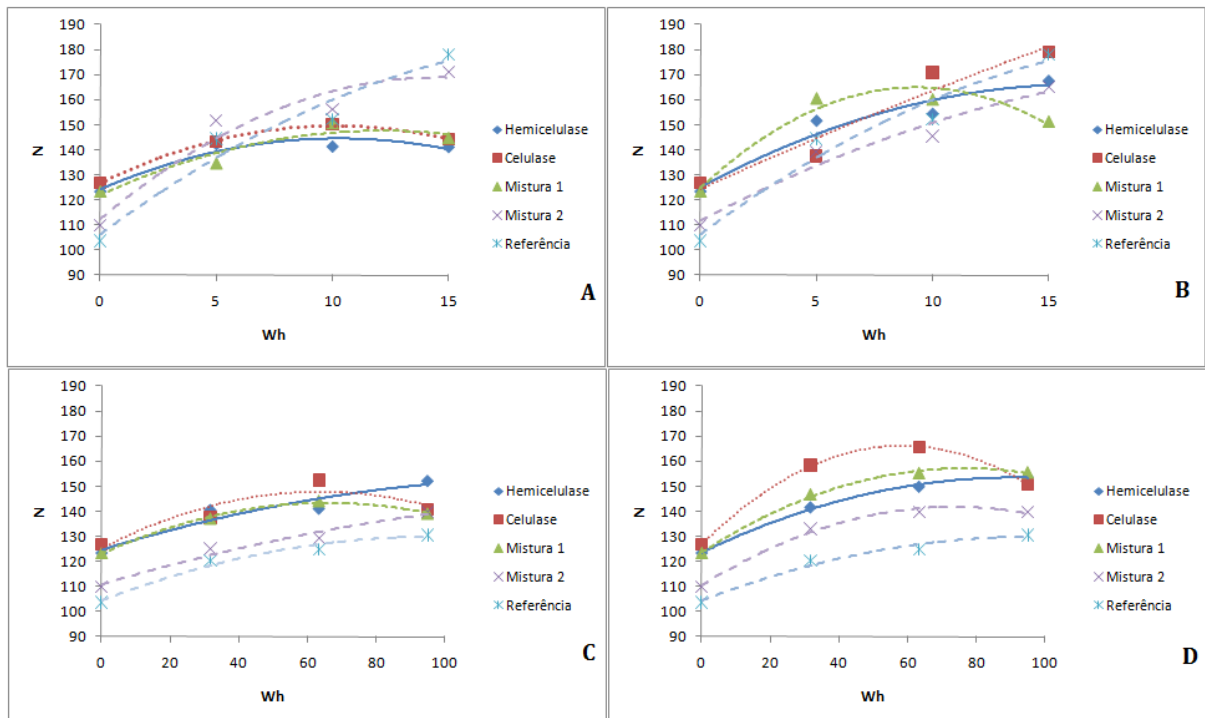


Figura 4. Resistência à compressão - Corrugator Medium Test. A) Tratamento enzimático anteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. C) Tratamento enzimático anteriormente ao refino ultrassônico. D) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

O tratamento enzimático anterior ao refino da polpa resultou numa redução na resistência intrínseca da fibra resultando assim num menor desempenho da polpa quando se comparado com os resultados obtidos com o tratamento posterior ao refino.

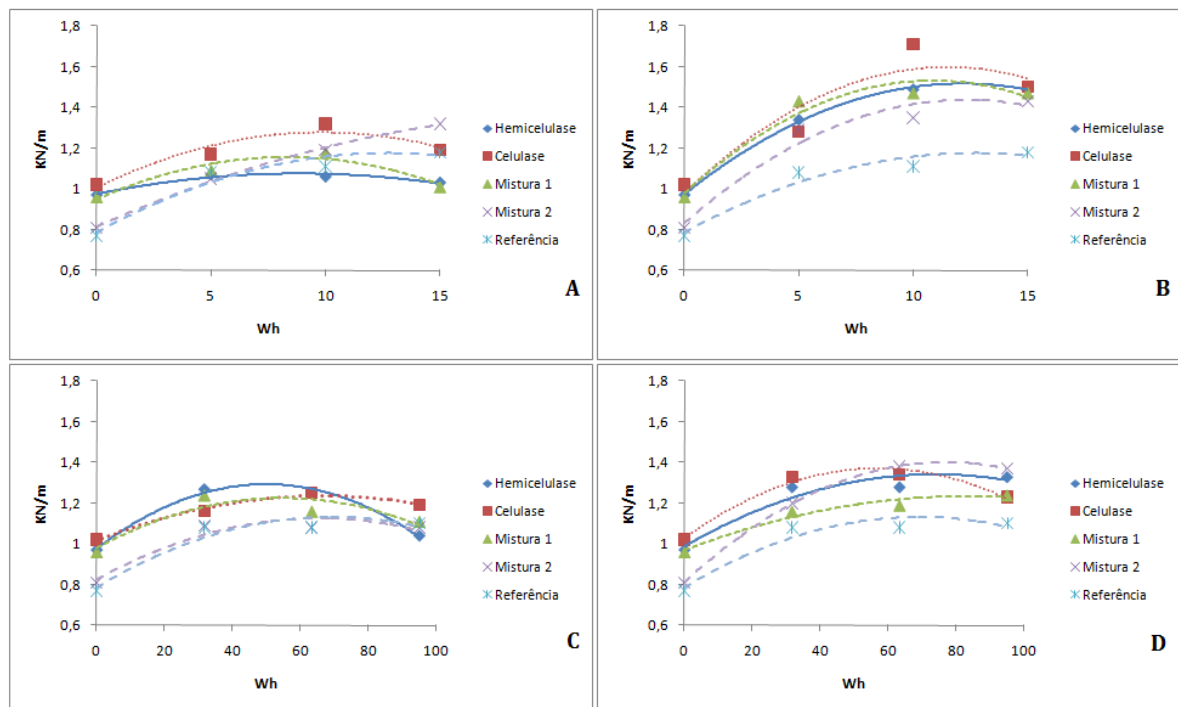


Figura 5. Resistência à compressão - Ring Crush Test. A) Tratamento enzimático anteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. C) Tratamento enzimático anteriormente ao refino ultrassônico. D) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

A ação da enzima na degradação das hemiceluloses traduz-se numa maior degradação das fibras, a qual pode manifestar-se numa deterioração das propriedades físico-mecânicas das pastas.

A resistência à tração (Figura 6) para as polpas tratadas com celulase apresentaram maiores índices com relação à referência tanto em tratamento anterior, quanto posterior ao refino. No caso das polpas refinadas com ultrassom, anterior ou posteriormente, tendência é semelhante, mas os efeitos são menos notórios.

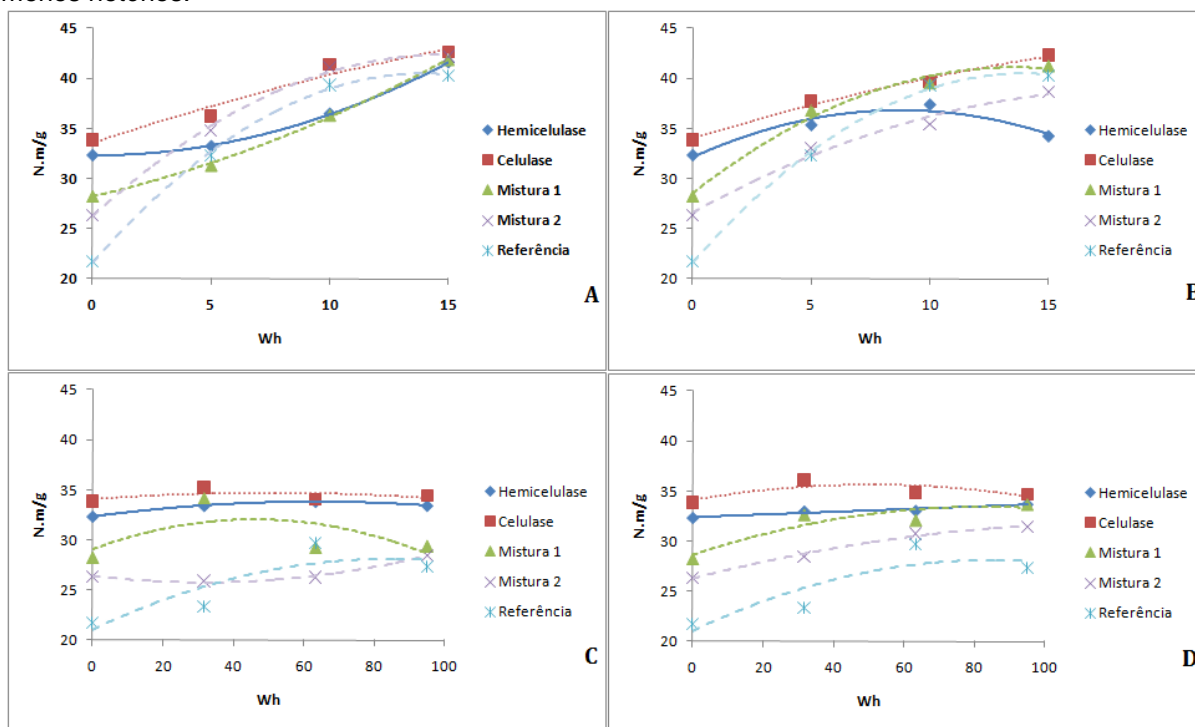


Figura 6. Resistência à tração. A) Tratamento enzimático anteriormente ao refino no moinho PFI. B) Tratamento enzimático posteriormente ao refino no moinho PFI. C) Tratamento enzimático anteriormente ao refino ultrassônico. D) Tratamento enzimático posteriormente ao refino ultrassônico.

Os testes de viscosidade demonstraram que não houve diferença significativa, segundo Tukey (95% de probabilidade), conforme mostra a Tabela 2. A referência apresentou viscosidade de 11,80 m.Pa.s. Ramos et al. (1999), após usar diferentes enzimas sobre a celulose, não detectou qualquer alteração substancial no grau de polimerização.

Tabela 2. Viscosidade das polpas após tratamento enzimático

Enzima	Viscosidade (m.Pa.s)
Celulase	9,70 ^a
Hemicelulase	10,00 ^a
Mistura 1	10,30 ^a
Mistura 2	10,00 ^a

Já Pere et al. (1995) relataram uma diminuição significativa da viscosidade da polpa após o tratamento com endoglucanase. Além disso, esses autores relacionam esta alteração a uma diminuição significativa na resistência do papel mostrando assim a importância do modo de ação das enzimas nas propriedades técnicas do produto final. A polpa formada a partir de fibra secundária parece ser menos resistente ao tratamento enzimático, quase certamente, como consequência dos ciclos de fabricação de papel anterior. Na verdade, a fragmentação da lignina e mais provavelmente ocorre liberação hemicelulose, aumentando assim a porosidade fibras e, conseqüentemente, a exposição de celulose para as enzimas (PALA et al, 2006). Para explicar a progressiva despolimerização enzimática, Kleman-Leyer et al. (1992, 1994) sugeriu que as enzimas atuam preferencialmente na superfície da fibra pela degradação das regiões mais acessíveis do substrato.

Os resultados obtidos a partir de análises físicas e químicas do filtrado/efluente se resumem na Tabela 3. De modo geral, os tratamentos enzimáticos levaram um aumento nos parâmetros analisados quando comparados com a referência.

A DBO, demanda bioquímica de oxigênio, indica a quantidade de matéria orgânica que pode ser biologicamente degradada presente no efluente. Já a DQO, demanda química de oxigênio, indica a quantidade de matéria orgânica biodegradável e não biodegradável presente no efluente.

A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser indicada em termos da relação DBO5/DQO. Quanto mais esta relação se aproxima de 100%, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Normalmente, quando a relação DBO5/DQO de um efluente é menor que 30%, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (METCALF & EDDY, 2003).

Tabela 3. Características químicas e físicas do filtrado/efluente

Enzima	DQO (mg/L)	DBO5 (mg/L)	Turbidez (UNT)	Cor (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{s/cm}$)	Sólidos (mg/L)
Celulase	1479	238	1030,67	102,51	8,13	157,4	0,683
Hemicelulase	1193	182	858,00	93,78	7,76	147,9	0,400
Mistura 1	923	191	877,67	136,22	7,72	167,5	0,936
Mistura 2	701	170	524,33	164,94	7,73	208,0	0,417
Referência	664	126	735,00	115,00	7,34	153,9	0,213

Isto acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável. A relação DBO5/BQO (%) encontrados nos filtrados a partir dos tratamentos com a Celulase, Hemicelulase, Mistura 1, Mistura 2 e Referência foram, respectivamente, 16,10; 15,26; 20,69; 24,25 e 18,98. Os tratamentos com Celulase e Hemicelulase aumentaram a recalcitrância do filtrado/efluente, ou seja, com os tratamentos foram gerados compostos que devido à sua estrutura, os tornaram mais resistentes à degradação biológica. Os compostos recalcitrantes não são degradados pelos microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos tempos usuais de detenção hidráulica aplicados, sendo lançados nos corpos receptores (ALMEIDA, E. et al, 2004).

Uma das possíveis explicações para o tratamento com hemicelulase ter apresentado o maior percentual de recalcitrância é que a enzima, ao hidrolisar as ligações de hemicelulose disponibiliza também a lignina que está diretamente ligado à ela. A lignina por apresentar massa molar elevada e inúmeros anéis aromáticos é de difícil degradação, acarretando assim, quando presente um elevado nível de recalcitrância do meio.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a biotecnologia pode contribuir de forma positiva para a indústria de celulose e papel. Este trabalho mostrou que o tratamento enzimático anterior e posterior ao refino apresentara diferenças substanciais. O tratamento enzimático posterior ao refino apresentou os maiores ganhos em relação às resistências à compressão, tração e drenagem da polpa. De modo geral, a celulase se destacou com os maiores incrementos com relação à referência. O refino ultrassônico apresentou-se plenamente viável para refino de polpa, apesar de não ser a melhor alternativa sob ponto de vista econômico. O uso de enzimas combinadas com ondas ultrassônicas apresentou-se com eficiência para recuperação de propriedades de papéis, visto que polpas submetidas à estas tecnologias apresentaram ganhos substanciais de resistência.

AGRADECIMENTOS

À Verdartis, Buckman e CNPQ.

REFERÊNCIAS

- TALEB, M. C. et al, **Refino enzimático de fibras de uma pulpa de mercado kraft branqueada**. In: V CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL 2008 CIADICYP 2008, Guadalajara, Jalisco, México (2008).
- RAMOS, L. P., ZANDONA´ FILHO, A., DESCHAMPS, F. C., & SADDLER, J. N. **The effect of Trichoderma cellulases on the fine structure of a bleached softwood Kraft pulp**. *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 371–380 (1999).
- PERE, J., SIIKA-AHO, M., BUCHERT, J., & VIKARI, L. Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of Kraft pulp. **Tappi Journal**, 78(6), 71–78 (1995).
- KLEMAN-LEYER, K. M., AGOSIN, E., CONNER, A. H., & KIRK, T. K. **Changes in the molecular size distribution of cellulose during attack by white rot and brown rot fungi**. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(4), 1266–1270 (1992).
- KLEMAN-LEYER, K. M., GILKES, N. R., MILLER, R. C., JR., & KIRK, T. K. Changes in the molecular-size distribution of insoluble celluloses by the action of recombinant *Cellulomonas fimi* cellulases. **Biochemical Journal**, 302, 463–469 (1994).
- PALA et al., **Enzymatic depolymerisation of cellulose** *Science Direct Carbohydrate Polymers*. v. 68 p. 101–108 (2007).
- METCALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**, 4 ed. Boston: McGraw-Hill (2003).
- ALMEIDA, E.; et al., Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824 (2004).
- HALPERN, M.J. **Bioquímica**. 1. ed. Lisboa: Lidel Edições Técnicas (1997).
- CARDOSO, G. S. Uso de enzimas na refinação de polpas recicladas com instrumento para melhorar a ecoeficiência de uma fábrica de papel, **Celulose e Papel**, (ano II, nº3), p. 36-42 (2009).
- MEDVE, J. **Cellulose hydrolysis by Trichoderma reesei cellulases: studies on adsorption, sugar production and synergism of cellobiohydrolase I, II and endoglucanases II**. Lund, Sweden. Department of Biochemistry, Lund University (1997).
- BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-die binding. **Biochem.**, v. 72, p. 248-254 (1976).
- VIEIRA, D. S., **Estrutura, termoestabilidade e atividade de xilanases: um estudo via simulação molecular**. Tese apresentada à Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto (2007).
- SILVA, R. P. **Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose Kraft de eucalipto**. Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa para obtenção de título de Magister Science, Viçosa – MG (2002)